

# PRACE ITME

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

ZBIGNIEW S. RAK

UWARUNKOWANIA I MOŻLIWOŚCI  
FORMOWANIA CIŚNIENIOWEGO  
CERAMIKI Z ZASTOSOWANIEM  
RÓŻNYCH MEDIÓW POŚLIZGOWO-  
WIAŻĄCYCH





**Zbigniew S. Rak**

**UWARUNKOWANIA I MOŻLIWOŚCI  
FORMOWANIA CIŚNIENIOWEGO  
CERAMIKI Z ZASTOSOWANIEM  
RÓŻNYCH MEDIÓW POŚLIZGOWO-  
WIĄŻĄCYCH**

WARSZAWA ITME 1996

<http://rcin.org.pl>

## KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

## Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@atos.warman.com.pl  
WWW - <http://www.itme.edu.pl>

tel.	35 44 16 lub 35 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	35 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	35 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

Wydrukowanie publikacji  
sfinansowane przez Instytut  
Materiałów Ogniotrwałych  
w Gliwicach

Skład i grafika komputerowa - ITME  
Andrzej Karwize (karwiz\_a@sp.itme.edu.pl)

<http://rcin.org.pl>



## SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE .....	6
2. ZARYS ROZWOJU METODY WTRYSKOWEJ FORMOWANIA CERAMIKI .....	9
3. KRYTYCZNA ANALIZA STOSOWANYCH METOD FORMOWANIA CERAMIKI W ŚWIELE OSTATNICH BADAŃ .....	10
3.1. FORMOWANIE WTRYSKOWE NISKOCIŚNIENIOWE .....	11
3.1.1. FORMOWANIE WTRYSKOWE Z ZAWIESIN WODNYCH .....	17
3.1.2. INNE TECHNIKI FORMOWANIA Z ZAWIESIN WODNYCH .....	19
3.2. FORMOWANIE WTRYSKOWE WYSOKOCIŚNIENIOWE .....	22
3.3. MEDIA POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCE .....	26
3.4. ANALIZA METOD USUWANIA SPOIWA .....	38
3.5. WPŁYW PROCESU FORMOWANIA NA JAKOŚĆ PRODUKTU FINALNEGO .....	47
4. METODYKA BADAWCZA .....	48
5. ROLA ŚRODKÓW POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCYCH W FORMOWANIU WTRYSKOWYM WYROBÓW Z CERAMIKI TLENKOWEJ .....	53
5.1. CHARAKTERYSTYKA PRÓSZKÓW CERAMICZNYCH I ŚRODKÓW POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCYCH .....	53
5.2. CERAMIKA Z TLENKU GLINU .....	59
5.2.1. PRZYGOTOWANIE GRANULATU DO WTRYSKU .....	59
5.2.2. PRÓBY WSTĘPNEGO OKREŚLENIA PARAMETRÓW WTRYSKU WYSOKOCIŚNIENIOWEGO .....	60
5.2.3. WYROBY FORMOWANE PRZY UŻYCIU SPOIW POLIOLEFINOWYCH .....	62
5.2.4. WYROBY FORMOWANE PRZY UŻYCIU SPOIW POLIOCTANOWYCH .....	65
5.3. WYROBY Z TLENKU CYRKONU .....	66
5.4. OCENA WPŁYWU ŚRODKÓW POŚLIZGOWYCH I PARAMETRÓW FORMOWANIA NA JAKOŚĆ WYROBÓW CERAMICZNYCH .....	76
6. POTENCJALNE MOŻLIWOŚCI AGAROZY JAKO ŚRODKA WIĄŻĄCEGO W NISKOCIŚNIENIOWYM FORMOWANIU WTRYSKOWYM Z ZAWIESIN WODNYCH .....	79
6.1. CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW CERAMICZNYCH I ŚRODKÓW POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCYCH .....	79

6.2. WPLYW REOLOGII ZAWIESIN WODNYCH NA ICH WLASNOŚCI FORMIERSKIE .....	82
6.3. WPLYW PROCESU FORMOWANIA NA WLASNOŚCI CERAMIKI .....	87
6.4. PERSPEKTYWY ROZWOJU METODY FORMOWANIA WTRYSKOWEGO Z ZAWIESIN WODNYCH .....	95
7. WNIOSKI .....	98
7.1. FORMOWANIE WTRYSKOWE WYSOKOCIŚNIENIOWE .....	98
7.2. FORMOWANIE WTRYSKOWE NISKOCIŚNIENIOWE .....	99
8. BIBLIOGRAFIA .....	100
WYKAZ SKRÓTÓW .....	105
ZAŁĄCZNIKI .....	106
SUMMARY .....	111
СОДЕРЖАНИЕ .....	112



## UWARUNKOWANIA I MOŻLIWOŚCI FORMOWANIA CIŚNIENIOWEGO CERAMIKI Z ZASTOSOWANIEM RÓŻNYCH MEDIÓW POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCYCH

Tekst dostarczono: 22.01.1996

Przyjęto do druku: 04.05.1996

W pracy dokonano przeglądu różnych wariantów metody formowania wtryskowego wyrobów ceramicznych, zarówno metodą wtrysku wysokociśnieniowego przy użyciu spoiw termoplastycznych i termoutwardzalnych, jak i metodą wtrysku niskociśnieniowego z mieszanin termoplastycznych i zawiesin wodnych. Zestawiono ważniejsze własności techniczno-technologiczne stosowanych w tej metodzie polimerów i środków poślizgowo-wiązujących oraz określono ich możliwe zastosowania. W oparciu o aktualnie istniejące rozwiązania w tym zakresie zaprezentowano nowatorski pomysł odprowadzania spoiwa organicznego z zaformowanych półproduktów poprzez tzw. rozkład katalityczny. Głównym składnikiem opracowanego spoiwa jest żywica polioctanowa. Spoiwo to charakteryzuje się doskonałymi własnościami formierskimi. W środowisku silnie kwaśnym ulega ono rozkładowi do lotnych monomerów aldehydowych, w zakresie temperatur 110 - 140° C. Rozkład polimeru głównego spoiwa zachodzi poniżej jego temperatury topnienia, na granicy faza stała - faza gazowa, co pozwala uniknąć wad i deformacji typowych dla procesu usuwania spoiwa metodą degradacji termicznej. Ponadto proces ten został wydatnie przyspieszony, z dni do godzin, i nie wymaga opracowywania specjalnych krzywych obróbki termicznej.

Z uwagi na fakt, że w opracowanej metodzie w trakcie usuwania spoiwa tworzą się znaczne ilości dość szkodliwych dla otoczenia gazów, opracowano równolegle drugą metodę formowania wtryskowego, tym razem niskociśnieniowego, opartą na wodnych roztworach polisacharydów. Metoda ta jest absolutnie bezpieczna dla otoczenia, ponieważ głównym składnikiem spoiwa jest woda, a ilość polimeru organicznego została ograniczona do ilości 1 - 2% wag.

Za pomocą obu opracowanych metod wytworzono szereg wyrobów z ceramiki tlenkowej ( $Al_2O_3$ , ZTA, HAP i  $ZrO_2$ ). Dobre własności technologiczne tworzyw zaformowanych metodą PIM wykazały pełną przydatność obu ww. metod do wytwarzania wyrobów ceramicznych o skomplikowanych kształtach, typu noże ceramiczne, końcówki spawalnicze, dysze przepływowe, kasyty ceramiczne. Wyroby wyprodukowane za pomocą metody formowania wtryskowego charakteryzowały się wysokim stopniem zagęszczenia po wypaleniu i bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi. Własności mechaniczno-użytkowe wytworzonych wyrobów ceramicznych zostały porównane z własnościami takich samych wyrobów zaformowanych przy użyciu innych metod formowania. Przedstawiono krytyczną ocenę zalet i wad oraz perspektywy szerokiego zastosowania metody formowania wtryskowego w produkcji wyrobów ceramicznych.

## 1. WPROWADZENIE

Zapotrzebowanie na ceramikę konstrukcyjną, określaną w terminologii anglosaskiej *engineering ceramics* lub *structural ceramics*, wzrosło dwukrotnie w poprzednim pięcioleciu (1985 - 1990). To samo tempo rozwoju było prognozowane na lata 1991 - 1995 [1-3]. Jednakże problemy związane z masową produkcją wyrobów ceramicznych o skomplikowanych kształtach, a zarazem odznaczających się bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną i dużą precyzją wymiarów przy stosunkowo małej ilości braków produkcyjnych, są główną przyczyną przyhamowania tempa tego wzrostu. Równoległe z rozwojem produkcji wyrobów ceramiki konstrukcyjnej nastąpiło znaczne udoskonalenie różnych metod formowania tych wyrobów, m. in. prasowania ciśnieniowego, odlewania czy wytłaczania [4]. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku produkcji wyrobów ceramicznych o skomplikowanych kształtach formowanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego. Ten dynamiczny rozwój miał swoje podłoże, przede wszystkim w możliwości zautomatyzowania procesu formowania elementów części turboładowarek czy rotorów turbin gazowych, które przy użyciu tej metody mogą być produkowane z dużą dokładnością i dużą powtarzalnością wymiarów.

Postęp w zakresie formowania wtryskowego ceramiki został bardzo szczegółowo opisany w pracach M.J. Edirisinghe i J.R. Evansa z Anglii [5-11] i monografii R.M. Germana z USA [12]. W oparciu o przedstawione przez nich dane można stwierdzić, że wyroby ceramiczne o grubości ścianek poniżej 10 mm mogą być obecnie bez większych problemów formowane przy użyciu tej metody. Maksymalne wymiary wyrobów są w zasadzie ograniczone do wielkości 100 mm. Niemniej jednak prace nad udoskonaleniem tej metody formowania i zakresu jej stosowania trwają nieprzerwanie w wielu laboratoriach świata. Należy tu również zaznaczyć, że metoda formowania wtryskowego może być zastosowana do nadawania kształtu nie tylko wyrobom z proszków ceramicznych, ale także z proszków metali i związków międzymetalicznych, stopów czy kompozytów MMC i CMC. Dlatego też, bardziej uniwersalne jest sformułowanie "formowanie wtryskowe z proszków materiałów nieorganicznych", ponieważ obejmuje ono wszystkie rodzaje wymienionych tworzyw. W niniejszej monografii będzie stosowany zwrot "formowanie wtryskowe z proszków ceramicznych", pamiętając, że omawiane problemy są wspólne dla wszystkich ww. grup tworzyw.

Proces formowania wtryskowego proszków ceramicznych składa się z czterech podstawowych stadiów:

- przygotowania składu mieszanki i granulowania,
- formowania wtryskowego,
- usuwania nadmiaru spoiwa
- spiekania tworzywa [12].

Charakteryzując ogólnie metodę formowania wtryskowego można stwierdzić, że



## 1. Wprowadzenie

punktem wyjścia jest uprzednie “rozproszenie” proszku ceramicznego w odpowiednio dobranym spoiwie organicznym w celu uzyskania jednorodnej mieszanki o wymaganych własnościach reologicznych. Jako spoiwo organiczne najczęściej są stosowane spoiwa polimerowe. Następnym etapem jest wtrysnięcie mieszanki proszku ceramicznego i spoiwa organicznego do formy metalowej o wymaganych wymiarach i kształcie. Spoiwo organiczne użyte w procesie formowania, traczone jest jednak bezpowrotnie w trakcie dalszych operacji technologicznych. Głównym jego zadaniem jest tylko nadanie układowi niezbędnej płynności, zapewniającej łatwy przepływ mieszanki do formy, zachowanie kształtu wyrobu, aż do momentu początku spiekania. Następnie część spoiwa musi być usunięta z półproduktu przed procesem syntezy proszku ceramicznego, tak by nie spowodować deformacji wyrobów w trakcie procesu wypalania. Proces ten jest określany jako usuwanie spoiwa z półproduktu lub bardziej popularnie “odparafinowanie” (nazwa pochodzi od nazwy głównego składnika stosowanych w Polsce spoiw, tj. parafiny). Najczęściej stosowanym sposobem usuwania spoiwa z półfabrykatu jest rozkład pirolityczny. Rozkład ten musi być prowadzony w sposób kontrolowany, by nie spowodować pęknięć lub innych ukrytych wad w półprodukcie. Następnym etapem procesu technologicznego jest wypalanie, którego zadaniem jest maksymalne zagęszczenie tworzywa i zapewnienie mu wymaganych własności użytkowych.

Większość tworzyw ceramicznych, z których wytwarzane są wyroby ceramiki konstrukcyjnej, była też przedmiotem prac badawczych, mających na celu wdrożenie metody formowania wtryskowego do ich produkcji. Prace te były skoncentrowane głównie na wyrobach wytwarzanych z tlenku glinu [13], a następnie w kolejności: wyroby z tlenku cyrkonu IV [14], azotku krzemu [15] i węgla krzemu [16].

Spoiwa organiczne stosowane w procesie formowania wtryskowego składają się zwykle z kilku składników, które ogólnie klasyfikuje się jako: składnik główny, składniki pomocnicze i dodatki wspomagające proces formowania. Jako składnik główny używane są zwykle polimery o wysokim ciężarze cząsteczkowym, takie jak polipropylen, polietylen, octany winylowo-etylowe i woski o niskich ciężarach cząsteczkowych. Składniki te zwykle decydują o własnościach reologicznych spoiwa. Składniki pomocnicze służą do regulacji płynności mieszanki, a dodatki wspomagające proces formowania działają jako środki powierzchniowo aktywne, polepszając zwilżalność proszku ceramicznego przez składnik główny. Typowym przedstawicielem tej grupy dodatków jest kwas stearynowy. Jego wpływ na własności układu proszek ceramiczny-polimer został dokładnie przebadany i opisany w literaturze [17]. Inne dodatki wspomagające proces formowania bazują głównie na organicznych związkach krzemu [18].

Proces formowania wtryskowego poza nie ulegającymi dyskusji zaletami, takimi jak możliwość automatyzacji, szybkość produkcji, powtarzalność wymiarowa, możliwość wytwarzania wyrobów o skomplikowanych kształtach bez potrzeby użycia dodatkowo kosztownej obróbki mechanicznej, napotyka jednakże na pewne ograni-



czenia, które do pewnego stopnia zawężają stosowalność tej metody, w masowej produkcji. Za główne ograniczenie tej metody formowania uważany jest proces usuwania spoiwa z półproduktu, który jest procesem długotrwałym, dochodzącym w skrajnych przypadkach do tygodnia czasu. Poza tym, operacja ta jest dość często źródłem powstawania różnego rodzaju defektów w półprodukcie, które wpływają negatywnie na jakość i parametry użytkowe finalnego wyrobu, a długi czas usuwania spoiwa powoduje podwyższenie zużycia energii na jednostkę produkcji, co dodatkowo pogarsza stronę ekonomiczną procesu produkcyjnego.

Stąd też, celem niniejszej pracy było opracowanie takiej kompozycji polimerów do zestawu masy termoplastycznej, która by pozwoliła na znaczne skrócenie czasu usuwania spoiwa z półproduktu oraz osłabiła wpływ tego procesu na tworzenie się typowych wad produkcyjnych, takich jak: wybrzuszenia, pęcherze, deformacje czy rozwarstwienia. By osiągnąć ten cel, postanowiono zrezygnować z tradycyjnych metod usuwania spoiwa, takich jak: wygrzewanie w zasypce z proszku ceramicznego, degradacja termiczna czy rozpuszczanie spoiwa w rozpuszczalnikach organicznych. Proponowane nowe rozwiązanie zostało oparte na chemicznej dekompozycji składnika głównego. Spośród wielu dostępnych na rynku polimerów wybrano do tego celu polimery z grupy polioctanów, które łatwo ulegają degradacji w podwyższonych temperaturach, pod wpływem oddziaływania par kwasu azotowego.

Drugim zasadniczym celem, który postawiono sobie w niniejszej pracy, było obniżenie negatywnego oddziaływania metody formowania wtryskowego na otaczające środowisko.

Wiadomo, że aktualnie używane spoiwa zawierają w swoim składzie polimery, woski czy inne dodatki organiczne. Te zaś, w trakcie degradacji termicznej wydzielają duże ilości produktów gazowych, które oprócz przykrych właściwości zapachowych, są szkodliwe dla otaczającego środowiska. W dobie zwiększonej uwagi społeczeństw na ochronę środowiska, tego typu rozwiązania technologiczne pomimo dodatkowych zabezpieczeń w postaci filtrów i katalizatorów, nie znajdują zbyt szerokiej akceptacji. Dlatego też, w drugim wariantcie opracowywanej technologii formowania wtryskowego zdecydowano się na całkowite wyeliminowanie polimerów i wosków z kompozycji mas wtryskowych i zastąpienie ich zawiesinami wodnymi. Idea ta, mimo że była znana już od dość dawna (wodne roztwory alkoholu poliwinylowego i celulozy), nie mogła skutecznie konkurować z tradycyjnymi rozwiązaniami bazującymi na spoiwach termoplastycznych, z uwagi m.in. na dość skomplikowaną procedurę wtrysku zawiesin wodnych do grzanych form [19]. W niniejszej pracy zastosowano środki wiążące z grupy polisacharydów, agar i agarozę, które żelują przy ochładzaniu, a więc w typowy dla spoiw termoplastycznych sposób. Przewagą tego rozwiązania nad wcześniej proponowanymi kompozycjami bazującymi na r.w. metylocelulozy jest to, że konwencjonalne maszyny wtryskowe używane do formowania wyrobów przy użyciu spoiw termoplastycznych mogą być łatwo zaadaptowane do tego celu, a proces usuwania spoiwa z półproduktów spro-



wadza się do prostego odparowania wody. Niewielka ilość polimeru polisacharydowego pozostała w tworzywie po procesie suszenia ulega prawie całkowitemu utlenieniu do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w trakcie procesu wypalania.

Oba wyżej zaproponowane typy spoiw wypróbowano przy wytwarzaniu wyrobów ceramicznych formowanych metodą wtryskową z proszków tlenku glinu, tlenku cyrkonu, kompozytu ZTA i hydroksyapatytu.

W przeprowadzonych badaniach położono główny nacisk na właściwe skomponowanie zestawów mieszanin wtryskowych w aspekcie ich własności reologicznych i wtryskowych. Badano również wpływ składu zawiesin wodnych oraz ich parametrów reologicznych na jakość produktu finalnego.

Praca została przeprowadzona w sposób porównawczy, przyrównując obie opracowywane metody formowania nie tylko do znanych rozwiązań z zakresu formowania wtryskowego opartych na tradycyjnych składnikach i tradycyjnych sposobach usuwania spoiwa, ale także do innych metod formowania wyrobów ceramicznych.

## 2. ZARYS ROZWOJU METODY WTRYSKOWEJ FORMOWANIA CERAMIKI

Metoda formowania wtryskowego wyrobów ceramicznych wywodzi się od metody odlewania w formach i została wynaleziona przez Sturgersa w roku 1849 z przeznaczeniem do stopów metali nieżelaznych. Następnie została zastosowana przy formowaniu polimerów. Pierwsza maszyna do wytwarzania wyrobów z uplastycznionego kamforą azotanu celulozy została opatentowana przez Hyatta w 1929 r. [20,21]. Pierwsze urządzenia do wtryskowego formowania polimerów, opracowane w Niemczech i USA w 1929 r., bazowały na metodzie odlewania ciśnieniowego. W urządzeniach tych stempel wywierał nacisk na materiał znajdujący się w podgrzanej komorze, wyciskając go poprzez dyszę do chłodzonej formy. Sposobem tym formowano głównie rurki i pręty. W drugiej połowie lat czterdziestych opracowano wtryskarki umożliwiające formowanie zarówno materiałów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Formowanie wtryskowe w swojej obecnej formie zostało użyte do produkcji izolatorów świec zapłonowych w 1937 r. Następnie zostało zaniechane na korzyść formowania izostatycznego. W metodzie tej podgrzaną mieszaninę proszku ceramicznego i spoiwa wtryskiwano do chłodzonej formy metalowej. W latach siedemdziesiątych opracowano metody formowania wtryskowego wyrobów z proszków metali, a następnie w latach osiemdziesiątych rozpoczęto formowanie wtryskowe węglików, zwłaszcza węglika wolframu.

Technologie stosowane obecnie przez różnych producentów w USA, Japonii i Europie Zachodniej oparte są głównie na procesach Wiecha lub Riwersa i podlegają stałym ulepszeniom. Metoda Wiecha polega na zastosowaniu spoiw organicznych opartych na polimerach i parafinie do przygotowania mieszanek wtryskowych



proszków ceramicznych czy proszków metali. Metoda ta, w zależności od zastosowanego ciśnienia formowania i kompozycji spoiwa, może być podzielona na metodę formowania niskociśnieniowego (LPIM) i metodę formowania wysokociśnieniowego (HPIM). Metoda formowania niskociśnieniowego bazuje głównie na spoiwie przygotowanym z mieszaniny parafiny i wosków. W procesie formowania wysokociśnieniowego jako spoiwa głównie używane są mieszaniny poliolefin (polietylen, polipropylen) i wosków lub polimery termoutwardzalne, np. żywice epoksydowe.

Natomiast w metodzie Riversa dodatkiem wiążąco-poślizgowym jest roztwór wodny metylocelulozy [22]. Główną zaletą formowania wtryskowego jest możliwość formowania cienkościennych wyrobów o skomplikowanych kształtach, nie wymagających lub w bardzo niewielkim stopniu wymagających dodatkowej obróbki mechanicznej po wypaleniu.

Do Polski metoda formowania wtryskowego ceramiki została sprowadzona z byłego ZSRR w latach pięćdziesiątych i zastosowana do produkcji elementów ceramicznych dla elektroniki, a następnie przy produkcji dysz do ciągnięcia tworzyw sztucznych i innych skomplikowanych wyrobów małowagarytowych. Aktualnie, w Polsce metodą wtrysku niskociśnieniowego z mieszanin proszku ceramicznego i spoiwa termoplastycznego (parafina, woski) wytwarzane są przewodniki nici, dysze spawalnicze, dysze spryskiwaczy dla rolnictwa. Tą metodą wytwarzane są również wysokoognio trwałe podpórki stosowane w procesie produkcji kineskopowych lamp telewizyjnych, końcówki czujników tlenowych i inne [22].

Następne zmiany, które zaszły w rozwoju tej metody formowania miała swoje podłoże w tendencji do zastępowania części metalowych ceramicznymi, w podzespołach silników samochodowych, turbin gazowych czy silników rakietowych, które są narażone na wysokie temperatury, działanie korozyjne i duże obciążenia mechaniczne. Części metalowe zastępowane są głównie ceramiką nietlenkową lub kompozytami MMC lub CMC. Stąd też zwiększone zainteresowanie metodą formowania, za pomocą której można by produkować skomplikowane elementy maszyn i urządzeń bez potrzeby stosowania dodatkowej obróbki mechanicznej, bardzo drogiej w przypadku tak twardych tworzyw jak  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sialony czy tym podobne tworzywa.

### 3. KRYTYCZNA ANALIZA STOSOWANYCH METOD FORMOWANIA CERAMIKI W ŚWIETLE OSTATNICH BADAŃ

Proces formowania wtryskowego, w którym stosuje się ciśnienie poniżej 20 bar, określany jest nazwą formowania wtryskowego niskociśnieniowego. Podczas tego procesu masa termoplastyczna włączana jest do metalowej formy za pomocą sprężonego powietrza. Ciśnienie robocze jest zwykle na poziomie 5 - 7 barów, co jest ściśle związane z ciśnieniem sprężonego powietrza w sieci. Proces formowania wtryskowego niskociśnieniowego może być następnie podzielony ze względu na



rodzaj masy stosowanej do wtrysku, na:

- a. formowanie z mas termoplastycznych, zawierających w swoim składzie oprócz proszku ceramicznego substancje organiczne topiące się w dość niskich temperaturach, takie jak parafina czy woski,
- b. formowanie z zawiesin wodnych zawierających w swoim składzie proszek ceramiczny i substancje organiczne, żelujące w pokojowej lub podwyższonych temperaturach [12].

Przy zastosowaniu formowania wtryskowego, wysokociśnieniowego operuje się ciśnieniami od 100 do 1500 bar, a jako spoiwo stosuje się żywice termoplastyczne lub termoutwardzalne. Masa termoplastyczna jest przetłaczana do metalowej formy za pomocą tłoka lub śruby. Ciśnienia stosowane w nowoczesnych wtryskarkach oscylują z reguły w przedziale od 600 do 1200 bar.

### 3.1. FORMOWANIE WTRYSKOWE NISKOCIŚNIENIOWE

Wzrost zainteresowania metodą formowania niskociśnieniowego daje się zauważyć w drugiej połowie lat osiemdziesiątych [12,23,24]. Metoda formowania wtryskowego niskociśnieniowego jest prawie identyczna z metodą formowania wysokociśnieniowego, z tą tylko różnicą, że stosuje się niższe ciśnienia wtrysku i inne zestawy mas termoplastycznych. Metoda ta miała swoje początki w latach 30-tych i była używana do produkcji komponentów ceramicznych dla elektroniki i stąd została zaadoptowana do wytwarzania komponentów ceramicznych dla przemysłu energetycznego, samochodowego, a ostatnio kosmicznego. W Polsce wg rozeznania autora stosowana jest jedynie metoda formowania niskociśnieniowego, od początku jej wprowadzenia, tzn. od lat pięćdziesiątych do chwili obecnej, pomimo, że wstępne prace badawcze nad metodą formowania wysokociśnieniowego były prowadzone w kraju już w latach siedemdziesiątych. Metodą formowania niskociśnieniowego formuje się wyroby ceramiczne z takich tworzyw jak tlenek glinu, tlenek cyrkonu, kompozyty ceramiki tlenkowej, azotki, węgliki, proszki metali, proszki szkielek, kompozyty CMC czy cermetale. Wielkość ziaren proszków ceramicznych używanych w tej metodzie wynosi z reguły poniżej 60  $\mu\text{m}$ , a najczęściej poniżej 1  $\mu\text{m}$ , zaś najpopularniejszym spoiwem jest mieszanina parafiny i wosków z dodatkiem takich modyfikatorów jak kwas oleinowy, oleje organiczne lub oleje mineralne. Całkowita ilość spoiwa w zestawie mieszanki wtryskowej wynosi od 35 do 50 % obj., co w przeliczeniu na procenty wagowe daje wartości od 8 do 20 % wag. [25,26]. W celu zwiększenia zwilżalności ziaren ceramicznych parafiną i woskami wprowadzane są modyfikatory. Działają one także jako smary ułatwiające poślizg masy ceramicznej wzdłuż części metalowych formy. Modyfikatory stosowane są w ilości od 0.1 do 2 % wag. w stosunku do całości mieszanki wtryskowej. Zbyt duża ilość modyfikatorów w zestawie mieszanki wtryskowej może powodować trudności w kontrolowaniu lepkości układu w warunkach produkcyjnych, stąd też stosowane są one w ograni-



czonym zakresie i tylko do wyżej wymienionych zadań. Obniżenie lepkości spoiwa termoplastycznego dokonuje się przez dodatek niskotopliwych wosków. Przedstawiając skład zestawu masy formierskiej z reguły podaje się go w % objętościowych, co ułatwia porównanie różnych mieszanek mas wtryskowych między sobą. Operując procentami objętościowymi można powiedzieć, że od 50 do 65 % obj. składu mieszanki wtryskowej to proszek ceramiczny, a resztę stanowi spoiwo termoplastyczne. Generalnie zakłada się, że lepkość stopionej masy termoplastycznej w momencie wtrysku powinna być poniżej 30 Pa.s, a temperatura masy poniżej 100 - 120° C [27].

Zawartość spoiwa termoplastycznego w stosunku do mieszanki wtryskowej zależy od uziarnienia stosowanego proszku, kształtu ziaren, rodzaju materiału i zwilżalności proszku przez spoiwo. Im większy ciężar właściwy proszku ceramicznego tym mniej spoiwa jest potrzebne do przygotowania masy termoplastycznej. Najlepszym kształtem ziaren z punktu widzenia przepływów masy termoplastycznej, upakowania ziarn i możliwości usuwania spoiwa z półproduktu, jest kształt owalny, co pozostaje w sprzeczności z wymaganiami stosowania ziaren nieregularnych, faworyzowanych przez proces spiekania [28]. Jak wiadomo, ziarna proszku ceramicznego kształtu owalnego czy okrągłego charakteryzują się mniejszą powierzchnią, niż ziarna kształtu nieregularnego o tej samej objętości, przez co posiadają niższą energię powierzchniową. Siłą napędową procesu spiekania tworzyw ceramicznych jest dążność układu do obniżenia energii powierzchniowej; im układ charakteryzuje się wyższą energią powierzchniową, tym jego zdolność do spiekania jest większa. Również rozkład wielkości ziarn ma duży wpływ na właściwości reologiczne masy termoplastycznej. Stosowane w praktyce zestawy mas wtryskowych są wypośrodkowaniem wszystkich tych wymogów, jednak trzeba pamiętać, że wszystkie te parametry mają ogromny wpływ na reologię masy, właściwości formierskie, proces usuwania spoiwa z półproduktu, zdolność układu do spiekania, a w końcowym efekcie na stopień spieczenia i ilość wad w wyrobie, co wpływa na właściwości mechaniczne i użytkowe. By lepiej zobrazować wpływ rodzaju użytego proszku ceramicznego na skład zestawu mieszanki stosowanej do formowania wtryskowego bazującej na tym samym spoiwie (95 % parafiny i 5 % wag. kwasu oleinowego) zestawiono w tabeli 1 typowe składy mas wtryskowych ceramiki tlenkowej. Duże różnice w udziałach objętościowych proszku ceramicznego wynikają głównie z różnic w uziarnieniu użytych proszków i stopniu rozwinięcia ich powierzchni właściwej, a także właściwości powierzchniowych poszczególnych proszków. W powyższym przeglądzie najniższy udział objętościowy proszku ceramicznego zanotowano w przypadku tlenku cyrkonu, bo zaledwie 40 % obj.. W tym konkretnym przypadku właściwości powierzchniowe użytego proszku odgrywają główną rolę we właściwym przygotowaniu mieszanki wtryskowej.

Przed przygotowaniem zestawu mieszanki termoplastycznej z proszku ceramicznego powinna być usunięta wcześniej zawarta w nim wilgoć. Z reguły dokonuje się



**Tabela 1.** Zestawy mas ceramicznych do formowania wtryskowego niskociśnieniowego [25].

Rodzaj tworzywa	Zawartość w % objętościowo (% wagowo)	
	Proszek ceramiczny	Spoiwo termoplastyczne
MgO.SiO <sub>2</sub>	58.0 (83.0)	42.0 (17.0)
3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2 SiO <sub>2</sub>	53.3 (79.0)	46.7 (21.0)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.4 (82.0)	49.6 (18.0)
TiO <sub>2</sub>	53.6 (85.0)	44.4 (15.0)
BeO	52.6 (79.0)	47.1 (21.0)
ZrSiO <sub>4</sub>	51.9 (85.0)	48.1 (15.0)
BaTiO <sub>3</sub>	55.8 (90.0)	44.2 (10.0)
ZrO <sub>2</sub>	40.0 (82.0)	60.0 (18.0)

to drogą przeprażenia proszku w temperaturach od 150 do 500° C, a w skrajnych przypadkach nawet 800°C. Optymalna wielkość ziaren jest uzależniona od rodzaju tworzywa i jest zwykle w przedziale poniżej 2 µm dla ceramiki tlenkowej i poniżej 0.5 µm dla ceramiki nietlenkowej. Mieszanie proszku ze spoiwem odbywa się albo w osobnym urządzeniu w temperaturze około 100° C, przy czym temperatura proszku powinna być powyżej 150°C, a spoiwo powinno mieć temperaturę powyżej 60°C. Regułą jest, że wyższa temperatura mieszanki daje mieszkę termoplastyczną o niższej lepkości. Stosując kwas oleinowy jako składnik zwilżający nie należy przekraczać temperatury mieszanki powyżej 70-80° C, by nie doprowadzić do odparowania warstwy środka zwilżającego z powierzchni ziaren proszku ceramicznego. Przeciętny czas mieszania waha się od 1 do 2.5 godzin, by uniknąć odparowania spoiwa mieszanie odbywa się w zamkniętym pojemniku. Można też dodatkowo zastosować operację odpowietrzania mieszanki w próżni w celu usunięcia powietrza z granulatu (5 do 10 torów).

Stopień upakowania ziaren w mieszance termoplastycznej można obliczyć ze wzoru empirycznego podanego poniżej [25]:

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

gdzie:  $V_1$  - objętość cząsteczek proszku ceramicznego w półprodukcie,  
 $V_2$  - objętość półproduktu.

Własności składników spoiwa termoplastycznego do wtrysku niskociśnieniowego zestawiono w tabeli 2 [25].

Typowy zestaw spoiwa do formowania wtryskowego wyrobów z ceramiki tlenkowej zawiera:

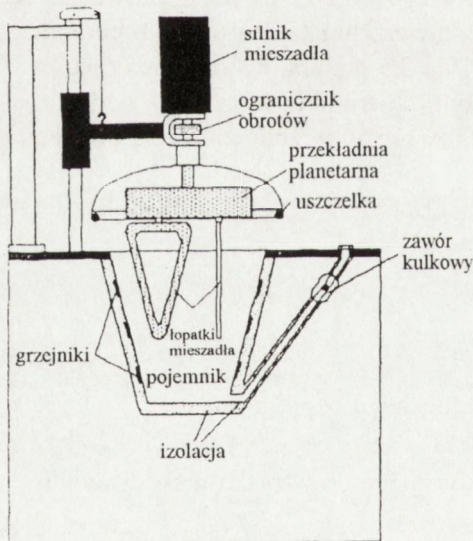
91 % wag. parafiny, 3 % wag. kwasu oleinowego, 6 % wag. wosku pszczelego i charakteryzuje się następującymi parametrami:

- punkt topnienia spoiwa 51.0° C,
- lepkość 0.8 Pa.s,
- zmiany objętości spoiwa podczas krzepnięcia 11 - 14 %,
- gęstość 0.89 g/cm<sup>3</sup>.

Zestaw ten jest zalecany do wytwarzania wyrobów cienkościennych o średnich wymiarach.

Tabela 2. Charakterystyka typowych składników spoiw termoplastycznych dla LPIM [25].

Składnik	T.top. °C	Lepkość w Pa.s w temperaturach					Gęstość, g/cm <sup>3</sup>
		50 °C	60°C	70°C	80°C	90°C	
Parafina	51.2	1.53	0.84	0.73	0.70	0.68	0.85-0.9
Stearyna	53.8	4.27	1.03		1.13	1.13	0.92
Wosk pszczele	59.0		3.15	0.97	0.76	0.72	0.92
94% parafiny +6% kwas oleinowy	50.8			0.79	0.74	0.73	0.85-0.9
94% parafiny+6% wosk	51.4		0.98	0.85	0.84	0.83	0.95-0.9



Rys. 1. Schemat wtryskarki MIGL-28 [12].

Wtrysk wykonuje się przy użyciu wtryskarek obsługiwanych ręcznie, które są często wykonywane we własnym zakresie przez zakłady produkcyjne. Obecnie na rynku znajdują się wtryskarki produkowane przez wyspecjalizowane firmy. Jedną z nich jest wtryskarka MIGL-28 oferowana przez firmę Peltzman Corp. z USA [23,24]. Schemat takiej wtryskarki pokazano na rys.1.

Należy zaznaczyć, że wtryskarki tego typu były już przedmiotem patentu [26].

Przedstawiona na rys.1 wtryskarka została skonstruowana specjalnie do niskociśnieniowego formowania wtryskowego mas ceramicznych. Jej wydajność wynosi do 70 wtrysków na godzinę. Cykl wtrysku zależy od temperatury formy i jej objętości i może trwać od 5 do 60 s. Wtryskarka może być



obsługiwana ręcznie lub pracować w cyklu półautomatycznym. Ten typ wtryskarki jest ogrzewany elektrycznie i ma zamontowane mieszadło w zbiorniku grzewczym. Pozwala to na mieszanie proszku ceramicznego ze składnikami organicznymi przy równoczesnym podgrzewaniu mieszanki do żądanej temperatury. Komora grzewcza jest połączona z pompą próżniową, co pozwala na odpowietrzenie masy termoplastycznej przed procesem wtrysku, i ze stołem wtryskarki. Pojemnik grzewczy wtryskarki jest podłączony do zewnętrznego źródła sprężonego powietrza, z którego sprężone powietrze przenosi ciśnienie na masę termoplastyczną i wymusza jej przepływ od dołu do formy metalowej. Wtryskarka posiada szereg przyrządów kontrolnych regulujących jej funkcjonowanie, a mianowicie: pomiar temperatur komory grzewczej, rurki łączącej i płyty stołu oraz pomiar ciśnienia wtrysku. Formy wtryskowe są z reguły wytwarzane z aluminium lub jego stopów, co znacznie obniża czas i koszty wytwarzania.

Stosowanie wtrysku niskociśnieniowego przynosi następujące korzyści w porównaniu do wtrysku wysokociśnieniowego:

- a) niższe ciśnienie formowania ma duży wpływ na niższe zużycie matrycy, co daje półprodukt wysokiej jakości, pozbawiony wad,
- b) przepływ masy plastycznej może być prowadzony w sposób kontrolowany przy niskich szybkościach, co w połączeniu z wtryskiem od dołu pozwala uzyskać laminarny przepływ masy,
- c) mieszanie każdej porcji mieszanki odbywa się w maszynie, co pozwala na łatwe jej odpowietrzenie tuż przed wtryskiem, dając zmniejszenie ilości pęcherzyków powietrza i pustek tworzących się w półprodukcie,
- d) niższe ciśnienia robocze wpływają na obniżenie wewnętrznych naprężeń tworzących się w zaformowanym półprodukcie.

Następnym etapem produkcyjnym, po etapie formowania, jest proces usuwania spoiwa przed procesem spiekania. Proces ten może być przeprowadzony jedno lub dwustopniowo.

Proces dwustopniowy polega na wstępnym usunięciu części spoiwa z zaformowanych półproduktów w zasypce z proszku ceramicznego, a następnie po wyjęciu ich z zasypki i oczyszczeniu, na wypaleniu ich w żądanej temperaturze.

Proces jednostopniowy charakteryzuje się tym, że usuwanie spoiwa z zaformowanych półproduktów i proces spiekania wyrobu odbywają się w trakcie jednej operacji technologicznej.

W obu przypadkach usuwanie spoiwa składa się z następujących etapów:

- a) procesu rozszerzania półfabrykatu w zasypce proszku ceramicznego podczas ogrzewania do temperatury topnienia spoiwa, tj. 50 - 60° C,
- b) zapoczątkowanie adsorpcji spoiwa przez zasypkę,
- c) rozszerzanie się spoiwa w stanie ciekłym i dalsza adsorpcja spoiwa przez zasypkę w zakresie temperatur od 60 do 120° C,
- d) odparowanie spoiwa, 120 - 300° C,
- e) utlenianie/wypalanie pozostałości spoiwa z półfabrykatu, 300 - 700° C.



W zależności od szybkości wzrostu temperatury wszystkie te procesy mogą zachodzić z różną intensywnością, stopniowo lub jednocześnie, w różnych częściach półproduktu. W cyklu dwustopniowym, po usunięciu części spoiwa, półprodukty są schładzane, czyszczone z zasyпки, układane na ogniotrwałych podstawkach i ponownie wypalane. Należy pamiętać, że w piecu zawsze powinna znajdować się wystarczająca ilość tlenu, by zapewnić prawidłowe utlenienie się pozostałości spoiwa w zakresie temperatur od 400 do 600° C. Zalecaną temperaturą do usuwania spoiwa jest temperatura 180° C, ponieważ po procesie obróbki w tej temperaturze w półprodukcie pozostaje jeszcze część spoiwa, która zapewnia im dostateczną wytrzymałość mechaniczną i umożliwi łatwe ich oczyszczenie z zasyпки proszku. W procesie tym usuwa się zwykle około 60 - 80 % spoiwa z zaformowanego półproduktu. Wyrzwanie półfabrykatu w zasypce z proszku odbywa się bardzo wolno; z reguły wzrost temperatury jest rzędu 0.5° C/h, aż do temperatury 400° C. Tak powolny przyrost temperatury ma na celu zapobieżenie deformacjom i pęknięciom półfabrykatu w trakcie tego procesu. Przyspieszenie tego procesu umożliwi prowadzenie go przy podwyższonym do 10 MPa ciśnieniu [24]. W rozwiązaniu tym szybkość wzrostu temperatury może dochodzić do 5 - 10° C/godz. Szybkość ta oczywiście jest uzależniona od grubości ścianek wyrobu. Metoda ta znalazła zastosowanie przy wytwarzaniu wyrobów ceramicznych z takich tworzyw jak RBSN czy kompozyty CMC [24,27,28].

J.A.Mogels z Zakładów Ford Motor Co. opublikował wyniki badań nad wytwarzaniem części turbin do samochodów przy użyciu metody LPIM, zastosowaniem spoiw parafinowo-woskowych i wtryskarki MIGL-28. Materiał wyjściowy składał się z proszku Si z dodatkami ułatwiającymi spiekanie:  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  i  $Al_2O_3$ . Zawartość proszku ceramicznego w mieszance wtryskowej wynosiła od 55 do 65 %. Jako dodatek obniżający lepkość układu, a zarazem smarujący, zastosowano stearyniany metali ziem alkalicznych (Mg, Ca), co pozwoliło podnieść temperaturę mieszaniny do 104 - 115° C. Elementy turbin wtryskiwano do chłodzonych wodą form metalowych. Część spoiwa z zaformowanych elementów usuwano w zasypce z proszku węgla aktywowanego w atmosferze argonu. Przyrost temperatury układu w procesie usuwania spoiwa odbywał się z szybkością 0.5° C/godz., aż do temperatury 350° C. Następnie półprodukty były wyjmowane z zasyпки, sprawdzano ich jakość i przekazywano do etapu azotowania, gdzie metaliczny krzem reagował z azotem tworząc azotek krzemu. Proces ten był prowadzony dwustopniowo, aż do temperatury 1900° C pod ciśnieniem 103 bar azotu. Części składowe turbiny posiadały przekrój od 12.7 do 86 mm, a najmniejsza grubość ścianki wynosiła 0.5 mm. Temperatura wtrysku wynosiła od 82 do 93° C, ciśnienie formowania 5.5 bar, czas utrzymywania maksymalnego ciśnienia w formie wynosił od 30 do 360 sekund, a temperatura formy wtryskowej była w przedziale od 40 do 46° C.

Wytworzone tą techniką wyroby charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami technologicznymi, a mianowicie:

- gęstość : 3.29 g/cm<sup>3</sup>,



- wytrzymałość na zginanie : 640 MPa,
- moduł Weibula : 11.

Wyniki podobnych badań nad formowaniem wyrobów z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zostały ostatnio zaprezentowane przez badaczy z Ljubjany i Hamburga [27], którzy metodą tą formowali kompozyty RBSC/SiC z mieszaniny  $\text{Si}_{\text{met}}$  i płytek SiC. W celu obniżenia lepkości masy termoplastycznej zastosowali oni dodatek 1.5 % krzemków organicznych (*octadecyltrimethoxy silane*). Pozwoliło to podwyższyć zawartość proszku ceramicznego w zestawie masy wtryskowej z 52 do 60 % objętości.

Podsumowując omówienie metody formowania należy wspomnieć również i o jej słabych stronach. Są to:

- a) czasy operacji usuwania spoiwa metodą tradycyjną w zasypce z proszku ceramicznego są niezmiernie długie, od paru dni do tygodnia, w zależności od przekroju wyrobu. Możliwe jest 10 czy nawet 20-krotne skrócenie tego czasu, ale wtedy konieczne jest użycie dość drogich urządzeń wysokociśnieniowych. Czas tej operacji ulega wtedy skróceniu do 8 - 24 godzin,
- b) w trakcie procesu usuwania spoiwa wydzielają się produkty rozkładu parafiny i wosków o silnych właściwościach zapachowych i znacznej szkodliwości dla otoczenia; stąd też akceptowalność tej metody przez otoczenie i zatrudniony personel jest coraz niższa,
- c) z uwagi na brak na rynku zautomatyzowanych wtryskarek niskociśnieniowych metoda ta nadaje się wyłącznie do wytwarzania krótkich serii wyrobów lub do prowadzenia prac badawczych. Do wytwarzania długich serii niezbędne jest użycie form stalowych i pełne zautomatyzowanie wtryskarek.

#### 3.1.1. Formowanie wtryskowe z zawiesin wodnych

Alternatywną mieszaninę w stosunku do mas termoplastycznych, służącą do formowania wtryskowego, opracował Riwers w latach siedemdziesiątych. Głównymi składnikami tej mieszaniny były oprócz proszku ceramicznego woda i metyloceluloza [29,30]. Zaletą tej kompozycji była możliwość usuwania głównego składnika spoiwa, wody, drogą normalnego suszenia w ciągu paru godzin, a więc w typowy sposób dla wyrobów ceramicznych wytwarzanych techniką odlewania czy formowania plastycznego. Rozwiązanie to jednak nie osiągnęło zbyt dużego stopnia popularności w praktyce produkcyjnej, z uwagi na to, że technika ta była głównie użyteczna dla zawiesin przygotowanych z tlenkowych proszków ceramicznych stwarzając przy tym problemy z przygotowaniem stabilnych zawiesin wodnych proszków nietlenkowych. Ponadto, brak specjalnie skonstruowanych wtryskarek do tego typu zawiesin, a także niskie wytrzymałości mechaniczne półproduktów po zaformowaniu w stanie wilgotnym, dodatkowo ograniczały stosowalność tych mieszanek w praktyce produkcyjnej. W rozwiązaniu pierwotnym wtrysk zawiesiny wodnej odbywał się do metalowej formy ogrzanej do temperatury 60 - 80° C. Temperatura zawiesiny przygotowanej do wtrysku była równa temperaturze otoczenia.



Skłonność do termicznego żelowania metylocelulozy i uwodnionego propylu metylocelulozy jest wynikiem reakcji zachodzącej pomiędzy cząsteczkami zawierającymi substytuty metoksylu. W roztworze wodnym cząsteczki metoksylu ulegają uwodnieniu i wtedy pojawiają się słabe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami polimeru. Natomiast w podwyższonej temperaturze cząsteczki polimeru tracą wodę hydratacyjną, powodując w wyniku tworzenia się trójwymiarowej sieci polimeru znaczny wzrost lepkości układu. Układ ten jest w pełni odwracalny; żeluje przy wzroście temperatury, a wraca do płynnej konsystencji przy ochładzaniu. Termiczne żelowanie zwiększa stopień polimeryzacji metylocelulozy i powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej surowych wyrobów ceramicznych, a także eliminuje migrację spoiwa podczas suszenia [31-33]. Rozwiązanie to znalazło szerokie zastosowanie przy wytłaczaniu mas ceramicznych, natomiast, wg rozeznania autora, w przypadku formowania wtryskowego nie wyszło poza sferę badań laboratoryjnych.

Niemniej z uwagi na atrakcyjność pomysłu z punktu widzenia ekonomiki procesu produkcyjnego (krótkie czasy usuwania spoiwa i absolutne bezpieczeństwo dla otoczenia) rozwiązanie to znajduje się dalej w centrum uwagi wielu laboratoriów w świecie. W ostatnim okresie intensywniej badano kombinację dwóch polimerów rozpuszczalnych w wodzie, metylocelulozy i alkoholu poliwinylowego [19]. Celem wprowadzenia tej innowacji było ograniczenie typowych niedogodności procesu, a mianowicie:

- znacznej skurczliwości wyrobu podczas suszenia,
- dyfuzji wody na powierzchnię wyrobu,
- skłonności do tworzenia defektów w trakcie procesu suszenia.

Wyniki powyższych eksperymentów zostały opublikowane przez S.C. Kumara [19]. Jednakże dość długi czas przetrzymywania wtrysniętego wyrobu w formie w temperaturze 49° C, przeciętnie wynoszący 30 min, poważnie ograniczał wydajność tego rozwiązania [19].

Typowy zestaw mieszanki stosowanej przez S.C. Kumara przedstawiono poniżej:

PVA	-	1.6 %
HPMC	-	2.4 %
H <sub>2</sub> O	-	18.0 %
Ce-TZP	-	78.0 %
<hr/>		
Suma		100.0 %

Inną opcją tego rozwiązania technologicznego był system oparty na żelujących własnościach polisacharydów, agaru i agarozy. Pomysł ten został opublikowany i opatentowany przez A.J. Fanelliego w roku 1988 [34,35] i udoskonalony przez autora niniejszego opracowania [36-41]. Przewaga tego rozwiązania nad proponowanym przez Riwersa polegała na użyciu jako spoiwa agarozy, która rozpuszcza się w gorącej wodzie i żeluje na zimno, a więc w typowy dla mas termoplastycznych sposób. W swoich pracach A.J. Fanelli głównie koncentrował się na tworzywach



### 3. Krytyczna analiza stosowanych metod formowania ...

wysokoglinowych (80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 20% gliny) i z czystego tlenku glinu, natomiast autor prowadził badania najpierw z tlenkiem glinu, a następnie z ZTA, z tlenkiem cyrkonu IV i hydroksyapatytem.

Przeprowadzone prace wykazały pełną przydatność tej metody formowania dla tworzyw z ceramiki tlenkowej, przy czym dla szerokiego produkcyjnego wdrożenia tej metody niezbędne jest skonstruowanie w pełni zautomatyzowanych wtryskarek niskociśnieniowych, sprzężonych z zamkniętym systemem zasilania i linią suszącą. Zalety tej metody formowania wtryskowego w oparciu o zawiesiny wodne proszków ceramicznych i przy użyciu agarozy jako środka wiążącego to:

- możliwość użycia dotychczasowych wtryskarek niskociśnieniowych,
- zastosowanie tanich form aluminiowych przy krótkich seriach wyrobów,
- wyeliminowanie tradycyjnych sposobów usuwania spoiwa i zastąpienie go procesem zwykłego suszenia,
- metoda jest absolutnie bezpieczna dla środowiska, co stawia ją w rzędzie metod perspektywicznych dla ceramiki, zważywszy ponadto fakt, że wyroby nawet do średnicy 1 m mogą być formowane przy jej zastosowaniu [30].

By metoda ta stała się naprawdę uniwersalną w ceramice, zawiesiny wodne proszków nietlenkowych, takich jak węglików czy azotków, muszą być odpowiednio zmodyfikowane, by było możliwe przygotowanie z nich stabilnych zawiesin wodnych.

W przypadku tego rozwiązania mogą być stosowane dwa sposoby usuwania głównego składnika spoiwa, wody:

- zwykłe odparowanie wody w podwyższonych temperaturach,
- sublimacja wody/anilany w próżni w temperaturach poniżej  $-15^\circ\text{C}$ .

Typowy zestaw masy wtryskowej, podany przez A.J. Fanellię, zawierał [35]:

70.0 % wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (39 % obj),

27.4 % wag. woda (61 % obj.),

0.6 % wag. Darvan C (polimetaakrylan amonowy),

2.0 % wag. agarozą.

#### 3.1.2. Inne techniki formowania z zawiesin wodnych

Jak już wspomniano w rozdziale 3.1.1 formowanie z zawiesin wodnych wyrobów ceramicznych o prawie finalnych kształtach znajduje się w centrum zainteresowania wielu laboratoriów ceramicznych i sprowadza się nie tylko do formowania wtryskowego. Głównym motywem tego działania jest dążność do opracowania metody formowania, która będzie w pełni bezpieczna dla otoczenia, a zarazem będzie dawać możliwości formowania wtryskowego, odlewania i odlewania pod ciśnieniem.

Jedną z takich metod formowania jest metoda łącząca odlewanie z procesem żelowania [42,43]. Metoda ta została opracowana przez badaczy z Oak Ridge National Laboratory w USA i opiera się na polimeryzacji w trakcie ogrzewania monomerów typu: metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA), kwas metakrylowy (MA), N-winylopirolidon lub 1-winylo-2-pirolidon (NVP) z dimetakrylanem etylenowym (EDMA)



i diakrylanem glikolu dietylenowego (DEGDA). Pierwsza wersja tego rozwiązania, mimo dużego sukcesu badawczego, nie wyszła jednak poza ramy laboratoriów z uwagi na dość wysoką toksyczność użytych monomerów. Jednakże już w bieżącym roku nowy typ spoiwa żelującego, opartego na nietoksycznych monomerach typu akryloamidowego został zaproponowany przez jej autorów. Słabą stroną tej metody jest ciągle dość duże stężenie polimerów w zestawie masy, co w konsekwencji prowadzi do bardzo wysokich skurczliwości wyrobów w procesie suszenia. Pozytywną stroną jest możliwość formowania, w krótkich seriach, dużo gabarytowych wyrobów ceramicznych o skomplikowanych kształtach, bez potrzeby stosowania dodatkowej obróbki mechanicznej.

Inne metody formowania wyrobów o finalnych kształtach to: odlewanie wirówkowe [44-46], formowanie reakcyjne wtryskowe przy użyciu heterokoagulacji [47], formowanie poprzez plastyczną deformację skoagulowanych zawiesin [48] i ostatnio metoda oparta na procesie żelowania wywołanym zmianą pH zawiesiny i/lub tworzeniem się soli w zawieszynie.

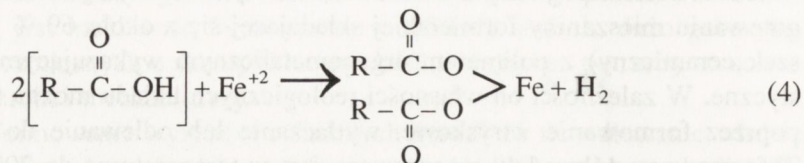
W tym ostatnim rozwiązaniu zastosowano enzymy jako katalizatory procesu syntezy substratów lub samo propagującą reakcję rozkładu. Po koagulacji półprodukt charakteryzuje się dobrymi własnościami mechanicznymi. Jako samo rozkładające estry mogą być użyte dwu- lub trójestry gliceryny lub samo hydrolizujące laktamy takie jak kwas glukonowy czy laktozany kwasu glukuronowego. Wg autorów wynalazku czasy koagulacji wynoszą od 10 do 90 min. Metoda ta może być użyteczna do produkcji jednostkowych wyrobów o bardzo skomplikowanych kształtach, nie mniej w tym stadium opracowania nie nadaje się do masowej produkcji. Inną wersją tej metody formowania, propagowaną przez badaczy niemieckich, jest metoda bezpośredniego żelowania przy odlewaniu (*direct coagulation casting - DCC*). Opiera się ona na enzymatycznym rozkładzie mocznika, co powoduje przesunięcie pH zawiesiny w kierunku punktu izoelektrycznego i w konsekwencji koagulację układu [49]. Jednakże by uzyskać wyroby z ceramiki tlenkowej o prawie teoretycznym stopniu zagęszczenia, niezbędne jest dodatkowe zastosowanie operacji prasowania na gorąco w piecu HIP.

Omawiając nowe, niekonwencjonalne metody formowania wyrobów o skomplikowanych kształtach nie można też nie wspomnieć o próbach formowania wyrobów ceramicznych przy zastosowaniu formowania wtryskowego niskociśnieniowego z mieszanin polimerów organometalicznych i niereaktywnych proszków ceramicznych typu  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [50]. Metoda ta służy przede wszystkim do otrzymywania kompozytów ceramicznych. Jako prekursorzy metaloorganiczne stosowane są polisilany, polisilazany czy polisiloksany (*polysilane, silazanes, siloxanes*), które w trakcie pirolitycznego rozkładu dają wysokiej reaktywności cząsteczki węgla, boru, krzemu, reagujące w podwyższonej temperaturze z cząsteczkami wypełniaczy ceramicznych i azotu z otoczenia, tworząc nowe węgliki czy azotki osadzone w nanokrystalicznej matrycy tlenowęglowej. Typowymi przedstawicielami polimerów metaloorganicznych są takie związki jak:





reakcja chemiczna zachodzi jednak dopiero pomiędzy cząsteczkami metalu i PAA podczas procesu mieszania, gdy przystające do cząsteczek PAA grupy kwasowe reagują z atomami metalu, tworząc sztywne kowalentne struktury. Reakcja jest egzotermiczna i w trakcie jej wydziela się wodór. Szybkość reakcji może być regulowana przez zmianę temperatury. Reakcja ta przebiega wg podanego niżej schematu:



gdzie: R może być wymienną lub niewymienną grupą nieorganiczną.

W rozwiązaniu tym mieszanina proszku metalu i spoiwa (25% wag PAA i glicerolu w stosunku 3:1) po wtrysnięciu do formy pod ciśnieniem od 34 do 345 bar jest wygrzewana w temperaturze 180° C przez okres 1 godz. Następnie półprodukt jest wyjmowany z formy i wygrzewany w temperaturach od 400 do 600° C przez 1 godzinę. Proces usuwania spoiwa z układu prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego. W trakcie tego procesu wszystkie nieorganiczne i niewęglowe związki odparowują z półproduktu. Po usunięciu spoiwa z półproduktu jest on wypalany w temperaturze 1120° C przez 3 godziny.

Innym awangardowym pomysłem, sugerowanym przez R.M. Germana [12], do wytwarzania superwytrzymałych kompozytów ceramicznych jest formowanie tych kompozytów metodą wtrysku z mieszanin proszku ceramicznego i niskotemperaturowych stopów metali (stop metali powinien topić się poniżej temperatury 180 °C) [52]. Należy tu jednak zaznaczyć, że wszystkie wyżej opisane metody, aczkolwiek bardzo nowatorskie, znajdują się w stadium zaawansowanych badań laboratoryjnych.

### 3.2. FORMOWANIE WTRYSKOWE WYSOKOCIŚNIENIOWE

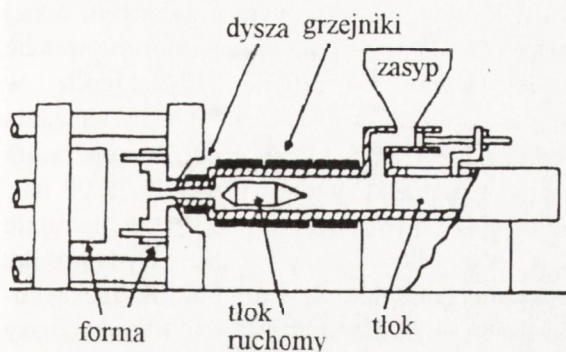
O formowaniu wtryskowym wysokociśnieniowym można mówić wtedy, gdy ciśnienie wtrysku przekracza 100 bar. Obecnie typowe zestawy mas wtryskowych oraz wtryskarki przystosowane są do ciśnień nawet do 1500 bar. Praktycznie, jeśli mówi się o formowaniu wtryskowym, to z reguły ma się na myśli formowanie wtryskowe wysokociśnieniowe z mas termoplastycznych.

Początki nowoczesnego formowania wtryskowego wysokociśnieniowego datują się od połowy lat czterdziestych, a genezą jego było skonstruowanie wtryskarek wysokociśnieniowych, zdolnych do formowania wyrobów z mas termoplastycznych i termoutwardzalnych.

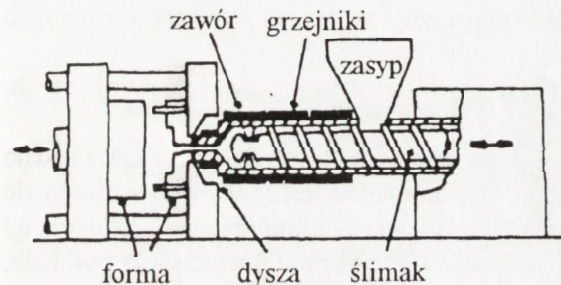
Obecnie w użyciu są dwa typy wtryskarek:



- a) tłokowe (tłok nurnikowy),
- b) śrubowe, pracujące w układzie posuwisto-zwrotnym.



Rys. 2. Schemat wtryskarki wysokociśnieniowej typu tłokowej (nurnikowej).



Rys. 3. Schemat wtryskarki wysokociśnieniowej typu śrubowego, posuwisto-zwrotnego.

- stopiony materiał nie był mieszany w komorze grzewczej,
- ciśnienie w ustniku zmieniało się od wtrysku do wtrysku w zależności od tego czy w stopionej masie było więcej proszku ceramicznego czy płynnych polimerów,
- trudno było kontrolować ilość wtrysniętego materiału.

Następnie wprowadzono wstępne uplastycznienie masy, poprzez zastosowanie 2 cylindrów połączonych szeregowo. W pierwszym cylindrze masa była uplastyczniana i następnie przepychana do drugiego cylindra, z którego następował właściwy wtrysk.

Większość wad wtryskarki tłokowej zostało wyeliminowanych poprzez zastosowanie wtryskarki śrubowej, rotacyjnej. Została ona wynaleziona w Niemczech w 1943 roku. Nowoczesne rozwiązania tego typu pozwalają na stopienie zestawu masy, wymieszanie go, precyzyjne wtrysnięcie z pełną kontrolą ciśnienia wtrysku, czasu wtrysku, objętości masy, czasu przetrzymania w formie i kontrolowany rozkład temperatury wzdłuż całej drogi przepływu, od zasilacza aż do formy wtryskowej. W chwili obecnej większość wtryskarek na świecie opiera się na tym rozwiązaniu.

Masowe zastosowanie tej metody formowania rozpoczęło się w latach 70-tych, z chwilą wprowadzenia do praktyki wtryskowej spoiw opartych o mieszaniny polimerów i wosków, cechujące się bardzo dobrymi właściwościami przepływu i możliwością usuwania spoiwa przez ekstrakcję w rozpuszczalnikach organicznych [29]. Wprowadzenie na rynek szerokiej gamy polimerów (polietylen, polipropylen, polistyren i inne), a w latach 70-tych dodatkowo proszków ceramicznych o ściśle kontrolowanym składzie chemicznym i granulometrycznym, dało dodatkowy impuls w rozwoju tej metody formowania.

Schematy działania nowoczesnych wtryskarek wysokociśnieniowych pokazano na Rys. 2 i 3.

Pierwotnie wtryskarki typu tłokowego posiadały szereg niedogodności, takich jak:

Pracują one w układzie poziomym i są w pełni zautomatyzowane i skomputeryzowane, co pozwala nie tylko na zaprogramowanie cyklu wtrysku, ale i także na dokładny zapis parametrów wtrysku każdego wyrobu. Typowym przykładem takiej wtryskarki jest wtryskarka Battenfeld BA 350 CD, używana przez autora w trakcie eksperymentów. Wydajność tej wtryskarki wynosi od 120 do 240 szt./godz., w zależności od wielkości wyrobu, stopnia skomplikowania kształtu i rozwiązania konstrukcyjnego wytwarzanego elementu. Maksymalna dopuszczalna temperatura wtrysku może dochodzić do 220° C, a maksymalne ciśnienie wtrysku do 1200 bar.

Główną zaletą tego typu formowania jest możliwość nadawania kształtu skrajnie skomplikowanym wyrobom, z wysoką tolerancją wymiarów i z dużą wydajnością. W tym przypadku wymagana jest tylko ograniczona ilość operacji obróbki maszynowej stosowanych głównie do usunięcia garbu powstałego w miejscu wtrysku masy termoplastycznej.

Mówiąc o zaletach tej metody należy wspomnieć też i o jej niedogodnościach. Są to między innymi:

- wymóg precyzyjnego dobrania składników zestawu masy i ustalenie stosownych parametrów reologicznych,
- znaczne zużycie stalowych form przy wytwarzaniu wyrobów ceramicznych, zwłaszcza z proszków  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  czy SiC,
- metoda ta z uwagi na wysoki koszt form stalowych (do 10 do 20 tys. DM) nadaje się tylko do produkcji wieloseryjnej. Za minimalną liczbę wyrobów uważa się tysiąc sztuk, przy czym najbardziej ekonomicznie uzasadniona jest produkcja od 10 do 50 tys. sztuk. Powyżej tej liczby zużycie form stalowych jest tak duże, że wpływa ono ujemnie na tolerancje wymiarowe produkowanych wyrobów. Najnowszym rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie wymiennych wkładek form wtryskowych typu kompakt w cenie tylko od 1 do 2 tys. DM.
- duża ilość wad pochodzących z wtrysku przy źle dobranych parametrach wtrysku,
- kłopotliwy proces usuwania spoiwa z półproduktu.

Typowy zestaw masy termoplastycznej do procesu formowania wtryskowego wysokociśnieniowego przedstawiono w tabeli 3 [15].

Tabela 3. Zestaw masy do formowania wtryskowego wysokociśnieniowego [15].

Składnik	Zawartość w % objętościowych	Zawartość w % wagowych
azotek krzemu	50.0	78.10
polipropylen	50.0	14.65
wosk mikrokrystaliczny		4.89
kwas stearynowy		2.45



### 3. Krytyczna analiza stosowanych metod formowania ...

Jako spoiwa termoplastyczne stosowane są głównie mieszaniny polimerów i wosków. Typowe zestawy spoiw, zebrane z literatury fachowej, podano poniżej (wagowo):

Spoiwo 1	70 %	wosk parafinowy
	20 %	wosk mikrokrystaliczny
	10 %	keton metylowo-etylowy
Spoiwo 2	61 %	polipropylen
	22 %	wosk mikrokrystaliczny
	11 %	kwas stearynowy
Spoiwo 3	33 %	wosk parafinowy
	33 %	polietylen
	33 %	wosk pszczeli
	1 %	kwas stearynowy
Spoiwo 4	69 %	wosk parafinowy
	20 %	polipropylen
	10 %	wosk Carnauba
	1 %	kwas stearynowy
Spoiwo 5	45 %	polistyren
	45 %	olej roślinny
	5 %	polietylen
	5 %	kwas stearynowy
Spoiwo 6	25 %	polipropylen
	75 %	olej z orzechów ziemnych
Spoiwo 7	65 %	żywica epoksydowa
	25 %	wosk parafinowy
	10 %	stearynian butylu.

Jak można się zorientować z podanych wyżej kompozycji 6 pierwszych spoiw to spoiwa termoplastyczne, a jedynie zestaw 7 to zestaw termosieciujący, stosowany głównie przy formowaniu wyrobów z SiC. Spoiwa termosieciujące pomimo ich niewątpliwiej zalety, którą jest doskonałe zachowanie kształtów wyrobów w procesie usuwania spoiwa, w praktyce są trudne do kontroli i niechętnie stosowane. Tak duża różnorodność zestawów spoiw ma swoje odzwierciedlenie w ilości stosowanych metod usuwania spoiwa z półfabrykatów przed procesem wypalania.

Reasumując należy stwierdzić, że metoda formowania wtryskowego wysokociśnieniowego należy do najbardziej dynamicznie rozwijających się metod formowania ceramiki, a także wyrobów z metali i węglików, o czym świadczą następujące dane:

- wartość wyrobów z ceramiki i metali wyprodukowanych techniką PIM w roku 1987-88 wynosiła 10-15 mln USD,

- ocena produkcji globalnej na rok 1995 jest rzędu 0.5-1.5 mld USD,
- długofalowa prognoza na rok 2000 szacuje ten rynek na 3 mld USD.

Oznacza to, że coraz więcej wyrobów z ceramiki, metali i kompozytów, zwłaszcza małowabarytowych, będzie wytwarzanych w przyszłości tą metodą, z uwagi na wysoki stopień zautomatyzowania produkcji w porównaniu do innych tradycyjnych metod, takich jak prasowanie jednoosiowe, odlewanie czy wytłaczanie.

### 3.3 MEDIA POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCE

Spoiwo w zestawie masy wtryskowej odgrywa rolę tymczasowego środka transportowego, ułatwiającego najpierw jednorodne upakowanie ziaren proszku w zaformowanym półprodukcie, a następnie utrzymującego geometrię wyrobu aż do momentu rozpoczęcia procesu spiekania. Pomimo, że spoiwo z reguły nie ma wpływu na końcowy skład mineralny tworzywa, to jednak od niego zależy w dużym stopniu pomyślny przebieg procesu technologicznego.

Skład spoiwa ma duży wpływ na: stopień upakowania cząstek, ich przemieszczanie w masie, zdolność do mieszania składników zestawu, reologię układu, usuwanie spoiwa z półproduktu przed procesem wypalania, dokładność wymiarową, defekty, a także na skład tworzywa. Składnikom spoiwa stawiane są różnorodne wymagania, często skrajnie przeciwstawne. Tak więc, dobór składników spoiwa musi być kompromisem pomiędzy różnymi specyficznymi wymaganiami. Dlatego też, spoiwo jest z reguły układem wieloskładnikowym, by spełnić mogło wszystkie stawiane mu kryteria.

Spoiwo składa się ze składnika głównego, decydującego o podstawowych własnościach i szeregu modyfikatorów, które są używane w zależności od typu i rodzaju formowanego tworzywa. Główne wymogi stawiane spoiwu do formowania wtryskowego to:

- 1) z uwagi na własności przepływu:
  - lepkość poniżej 10 Pa.s w temperaturze formowania,
  - mała zmiana lepkości ze zmianą temperatury w zakresie temperatur formowania,
  - dobra wytrzymałość mechaniczna i sztywność po ochłodzeniu,
- 2) z punktu widzenia oddziaływania z proszkiem ceramicznym:
  - mały kąt zwilżania i dobra adhezja do proszku ceramicznego,
  - spoiwo powinno być chemicznie obojętne w stosunku do proszku,
- 3) z punktu widzenia procesu usuwania spoiwa:
  - wskazane jest użycie paru składników o różnych charakterystykach,
  - produkty rozkładu powinny być niekorozyjne i nietoksyczne,
  - spoiwo powinno zawierać niską zawartość popiołu i metali,
  - temperatura rozkładu powinna być powyżej temperatury formowania,



4) z uwagi na proces technologiczny spoiwo powinno być:

- niedrogie i ogólnie dostępne,
- bezpieczne dla otoczenia, niehydroskopijne i długotrwałe,
- o dobrej zwilżalności, wysokiej wytrzymałości mechanicznej i sztywności oraz o wysokim cieple przewodzenia,
- rozpuszczalne w popularnych rozpuszczalnikach,
- powinno mieć krótkie, nie ukierunkowane łańcuchy.

Za priorytetowe uważane są:

- dobre własności przepływu,
- dobre upakowanie ziarn w formie,
- dobre własności zwilżające.

Uwzględniając te wstępne wymagania stawiane spoiwu do formowania wtryskowego, składniki spoiwa zostały podzielone z uwagi na sposób działania, skład chemiczny i zadania pełnione w zestawie na:

- 1) spoiwa termoplastyczne,
- 2) spoiwa termosieciujące,
- 3) spoiwa rozpuszczalne w wodzie:
  - 3.1) spoiwa żelujące,
  - 3.2) spoiwa usuwane poprzez zamrażanie i sublimację,
- 4) środki pomocnicze:
  - 4.1) plastyfikatory dla spoiw termoplastycznych,
  - 4.2) plastyfikatory dla spoiw rozpuszczalnych w wodzie,
  - 4.3) środki poślizgowe.

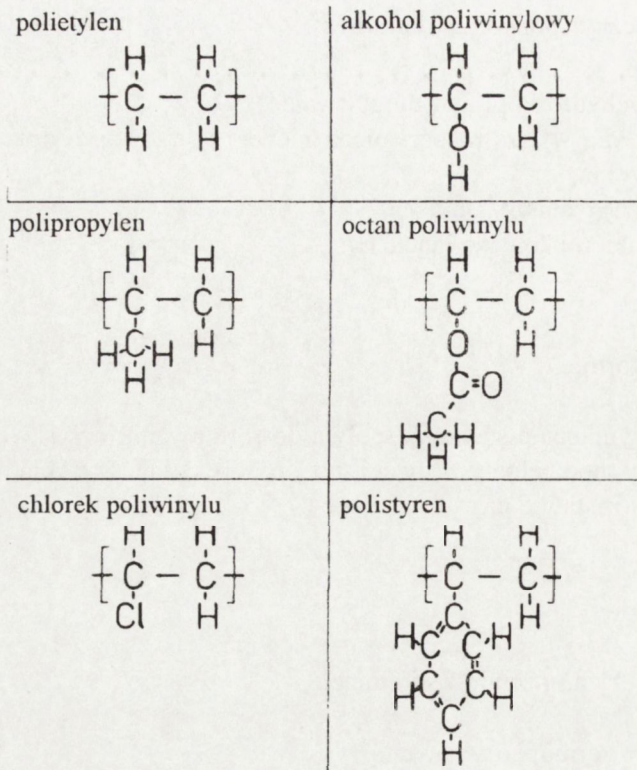
Spoiwa termoplastyczne

Polimery dzielą się na polimery termoplastyczne, polimery termosieciujące i związki żelujące. Pomimo szerokiej gamy dostępnych na rynku związków polimerowych, polimery termoplastyczne są jak dotąd najchętniej stosowane w praktyce produkcyjnej. Do grupy tej należą polietylen, polipropylen, polistyren i woski.

Polimery są to związki o długich łańcuchach, w których główna oś łańcucha zbudowana jest z atomów węgla, do których przyłączone są różne grupy boczne lub odgałęzienia. Polimery termosieciujące sieciują pod wpływem temperatury, a podczas dalszego ogrzewania rozkładają się w wysokich temperaturach.

Własności polimerów termoplastycznych zależą głównie od temperatury. Polimery termoplastyczne zbudowane są z małych grup monomerowych, które powtarzają się wzdłuż łańcucha głównego bez połączeń poprzecznych. Typowe polimery stosowane do przygotowania mas do formowania wtryskowego zostały przedstawione na Rys. 4.

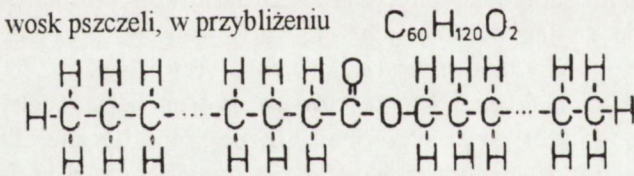
Polimery w zależności od długości łańcucha mogą występować w formie krystalicznej (polimery o krótszych łańcuchach) lub w formie bezpostaciowej (polimery o długich łańcuchach, zwykle powyżej 1000 atomów węgla). Stopień krystalizacji polimerów wpływa na ich własności mechaniczne i termiczne. Generalnie polimery



Rys. 4. Wzory strukturalne grup podstawowych sześciu polimerów, stosowanych w formowaniu wtryskowym.

bezpостaciowe są słabsze, ale za to elastyczne i ciągliwe. Ponieważ lepkość i czas odparafinowania wzrasta z długością łańcucha polimerów, stąd też popularną praktyką jest używanie związków o krótkich łańcuchach.

Idealne do tego celu są woski, ponieważ mają małe wymiary cząsteczek, termoplastyczny charakter i niską temperaturę topnienia. W odróżnieniu od polimerów, które mają prosty powtarzający się moduł, woski są produktami naturalnymi - estrami związków powstałych w wyniku reakcji kwasu karboksylowego i alkoholi o długich łańcuchach (Rys. 5). Typowym przykładem jest воск pszczeleli o ciężarze molekularnym 45 - 60 i temperaturze topnienia w zakresie 60 - 80° C.



Rys. 5. Struktura cząsteczki wosku pszczeleli, składającego się z około 45 - 60 atomów węgla, z atomami tlenu przyłączonymi do osi głównej łańcucha.

Z innych wosków stosowanych w PIM należy wymienić:

- wosk parafinowy otrzymywany w procesie rafinacji ropy i posiadający od 18 do 32 atomów węgla w łańcuchu,
- woski mikrokrystaliczne; otrzymywane z ropy naftowej przez rozpuszczanie. Woski te charakteryzują się niższym stopniem krystalizacji niż inne woski, ale za to mają dłuższe łańcuchy,
- wosk Carnauba jest woskiem naturalnym otrzymywanym z palm brazylijskich i charakteryzuje się wyższą twardością i podwyższoną do 80 - 87° C temperaturą topnienia.



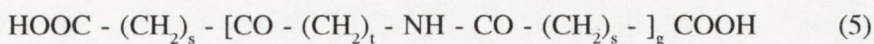
Podstawowe własności wybranych polimerów i wosków zestawiono w tabeli 4 [12,53-55].

Tabela 4. Podstawowe własności polimerów i wosków.

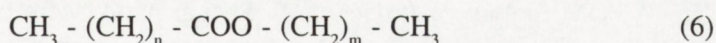
Polimer	Masa cząst. g/mol	Temp. topn. °C	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Przewod. cieplne W/mK	Rozszerz. cieplna ppm/K	Wytrzyma. na rozcz. MPa
polipropylen, PP	43 000	147	0.89	0.2	100	35
polietylen, PE			0.91	0.3	200	10
polistyren, PS	324 000	105	1.04	0.1	70	50
polichlorek winylu., PVC			1.35	0.2	140	20
wosk parafinowy	350-420	56-59	0.90		400	4
wosk Carnauba	1300-1500	84	0.99			
wosk polietylenowy PE 250		117-122	0.93-0.94			
wosk E		82	1.02			
wosk C		141	1.00			
wosk S		84	1.01			
kwas stearynowy	285	74	0.94			
olej kukurydziany	≈ 250	ciecz				
olej uwodorniony	≈ 250	pół-stały				

Typowy zestaw spoiwa termoplastycznego, zapisany z uwzględnieniem pełnych wzorów chemicznych poszczególnych składowych, przedstawiono poniżej:

- polimer termoplastyczny; poliamid z końcowymi grupami karboksylowymi



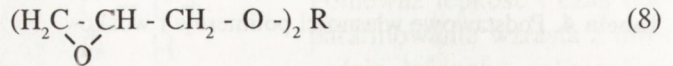
- składnik woskowy; ester kwasu tłuszczowego



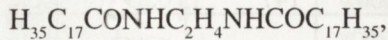
- dodatek poślizgowo-plastyfikujący; kwas tłuszczowy



- utwardzacz; epoksyd polifurnylowy



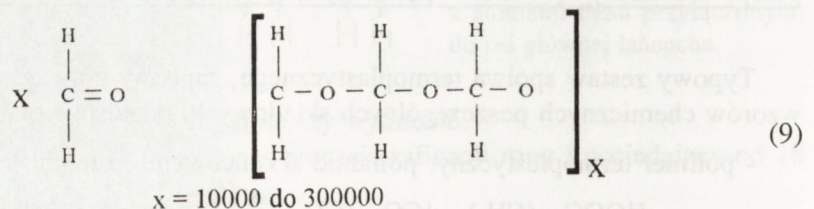
Woski S, E, OP i Hostolub WE 4 firmy Hoechst należą do grupy wosków montana i są również doskonałymi środkami poślizgowymi, ułatwiającymi oddzielenie półfabrykatu od formy stalowej. Są one popularnie stosowane wspólnie z polimerami termoplastycznymi. Natomiast wosk C o przybliżonym wzorze chemicznym:



należy do grupy wosków tzw. twardych i jest używany jako składnik termoplastycznego spoiwa.

Nowa grupa polimerów, polioctany, została zaproponowana do zastosowania w procesie przygotowania mas do formowania wtryskowego niezależnie przez badaczy z ECN/Egmond Plastic Co. z Holandii i BASF AG. z Niemiec. Ich główną zaletą jest to, że mogą łatwo ulegać depolimeryzacji pod wpływem kwasu nieorganicznego, np.  $\text{HNO}_3$ , do monomerów formaldehydowych ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) i sublimować [41,56-59]. Przy sprzyjających warunkach degradacja polimerów może być przyspieszona i zachodzić tak szybko, że cały polimer zostanie usunięty ze spoiwa poniżej jego temperatury topnienia. Warunki te są spełnione podczas ogrzewania polioctanów w temperaturze powyżej  $100^\circ\text{C}$  w środowisku par kwasu azotowego. Proces degradacji chemicznej zachodzi tylko na powierzchni kontaktu spoiwa z atmosferą, sukcesywnie od powierzchni zaformowanego wyrobu do jego wnętrza. Sublimacja produktów rozkładu polioctanów, monomerów aldehydowych, nie ma ujemnego wpływu na inne składowe spoiwa (woski), które utrzymują geometrię wyrobu i zapewniają mu wytrzymałość mechaniczną do dalszych operacji transportowych. Proces usuwania spoiwa prowadzi się w temperaturach od  $110$  do  $140^\circ\text{C}$ .

Polimery polioctanowe otrzymywane są przez polimeryzację formaldehydów:



Cząsteczka polioctanu składa się od 10 do 30 000 elementów i jest określana nazwą POM (polyoxymethylene). Typowym przykładem takiego polimeru jest produkt firmy DuPont określany handlową nazwą Delrin [60]. Właściwości polimeru polioctanowego Delrin zostały przedstawione w tabeli 5.



Tabela 5. Własności polimeru polioctanowego, typ Delrin 900 P (DuPont).

Własność	Jednostki	Wartość
Wytrzymałość na rozciąganie w 23°C	MPa	66
Rozciągalność przy zerwaniu	%	25
Wytrzymałość na zginanie	GPa	2.8
Udarność	kJ/m <sup>2</sup>	8
Gęstość	g/cm <sup>3</sup>	1.42
Temperatura topnienia	°C	175
Skurczliwość	%	1.8 - 2.0

#### Polimery termosieciujące

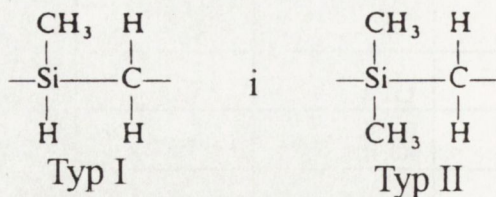
Polimery termosieciujące, zwane duroplastami, są żywicami epoksydowymi z dodatkiem wosków i substancji powierzchniowo czynnych. Są one w praktyce produkcyjnej jednak rzadziej stosowane. Własności tych polimerów po procesie sieciowania są nieodtworzalne. Obecnie są one głównie stosowane do formowania wtryskowego tworzyw z SiC, gdzie zadaniem ich jest oprócz zapewnienia dobrych własności formierskich układowi, także dostarczenie niezbędnej ilości aktywnego węgla do reakcji syntezy węgla krzemu. Sieciowanie termiczne jest z reguły procesem wolnym, stąd też czas potrzebny do zaformowania wyrobów ceramicznych przy ich użyciu w porównaniu z polimerami termoplastycznymi jest znacznie wydłużony. Ponadto, ciekły katalizator dodawany w procesie sieciowania stwarza utrudnienia podczas mieszania. Również czasy usuwania spoiwa przed procesem wypalania są znacznie dłuższe niż w przypadku polimerów termoplastycznych.

Natomiast, niewątpliwą zaletą polimerów termosieciujących jest ich wysoka wytrzymałość mechaniczna po procesie sieciowania. Korzystnym rozwiązaniem technologicznym jest też jednoczesne użycie w spoiwie obu ww. polimerów: termoplastycznego i termosieciującego, ponieważ ułatwia to utrzymanie właściwej geometrii wyrobów podczas operacji usuwania spoiwa. Do grupy związków termosieciujących należą głównie żywice epoksydowe i fenolowe [12,20]. Przykładem zestawu termosieciującego do formowania wtryskowego jest przedstawiony poniżej skład masy stosowany przez koncern samochodowy Ford Motor Co. [20]:

- SiC - 47 % obj.
- polimer fenolowofurfurylowy-fenolowoformaldehydowy - 47 % obj.
- grafit - 5 % obj.
- stearynian cynku - 1 % obj.

Innym przykładem takiego rozwiązania jest zestaw użyty przez T. Zhanga, zawierający m.in. polikrzemek węgla [61]:

- SiC - 80 % wag.
- polikrzemek węgla (PCS) - 16 % wag.
- воск парафинowy - 4 % wag.

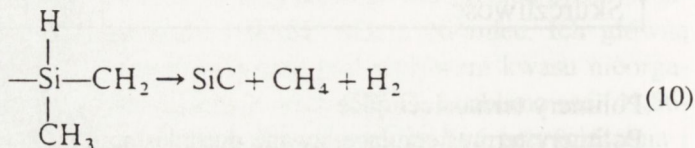


Rys. 6. Główne elementy struktury polikrzemku węgla (PCS).

PCS podczas ogrzewania charakteryzuje się ubytkiem masy w przybliżeniu 34 %, w przedziale temperatur 180 - 370° C i 370 - 900° C.

Wzór strukturalny PCS pokazano na Rys. 6.

Podczas procesu pirolizy zachodzą w spoiwie następujące reakcje chemiczne:

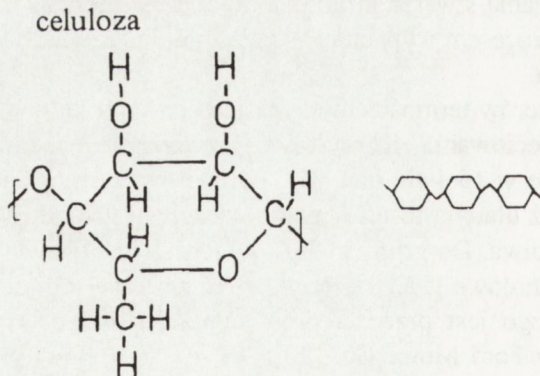


Spojwa rozpuszczalne w wodzie dzielą się na dwa rodzaje:

- a) spojwa żelujące, gdzie głównym składnikiem jest woda, a szkielet polimeru tworzy metyloceluloza z dodatkiem gliceryny lub kwasu borowego,
- b) spojwa suszone przez sublimację w stanie zamrożenia, gdzie głównym składnikiem jest woda i anilina z dodatkiem wosku parafinowego.

Typowe spojwa rozpuszczalne w wodzie to alkohol poliwinylowy, hydroksyetyloceluloza, glukoza, dekstryna, krochmal, melasa, żelatyna, cukier, metyloceluloza, hydroksypropyloceluloza i inne. Ich działanie wiążące polega na żelowaniu, w

którym cząsteczki związku wyjściowego łączą się w molekuly za pomocą wiązań kowalentnych (zwykle podczas procesu hydratacji), a utworzone duże molekuly tworzą trójwymiarową sieć, która daje zwiększoną lepkość układu. Materiał ceramiczny wchodzący w skład zawiesiny jest wiązany w dużych molekułach sieci organicznego polimeru. Typowym przykładem tego rodzaju spojwa jest roztwór celulozy w wodzie, z dodatkiem gliceryny jako plastyfikatora [12,19,20,33].

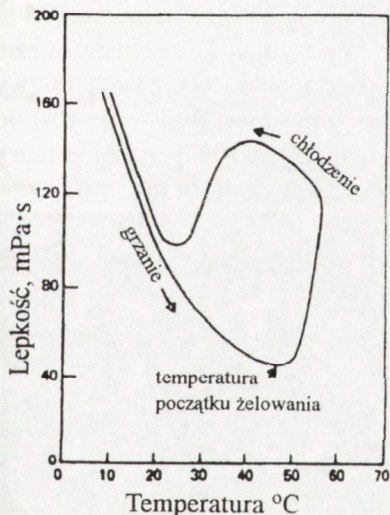


Rys. 7. Wzór chemiczny celulozy; pokazano wiązania tlenowe pomiędzy elementami sieci.

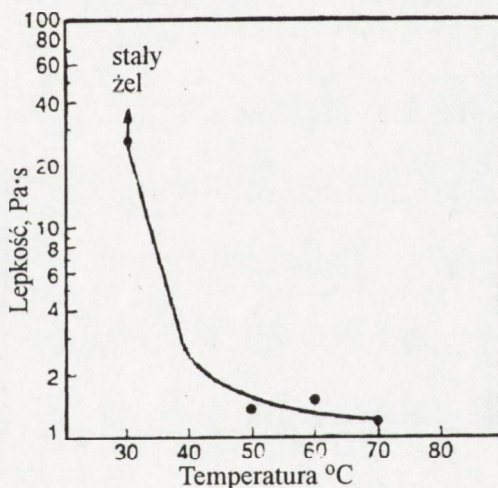


Spoiwa bazujące na roztworach wodnych celulozy pozwalają na przygotowanie zawiesin wodnych w temperaturze pokojowej z udziałem proszków ceramicznych. Zaletą ich jest niska cena i możliwość usuwania nadmiaru głównego składnika spoiwa, wody, drogą odparowania. Natomiast ujemną stroną tych spoiw są trudności w przygotowaniu stabilnych zawiesin wodnych z proszków ceramicznych nietlenkowych, takich jak np. azotki czy węgliki metali. Wynika to z faktu, że azotki czy węgliki metali w zetknięciu z wodą lub w atmosferze powietrza zasobnego w parę wodną wykazują dużą skłonność do utleniania powierzchniowego. Powstała w ten sposób warstewka tlenku krzemu czy innego tlenku metalu np.  $Al_2O_3$ , na powierzchni ziaren proszku ceramicznego zmienia zdecydowanie właściwości powierzchniowe wyjściowego proszku, co w efekcie wpływa negatywnie na właściwości reologiczne przygotowanej zawiesiny wodnej. Właściwości reologiczne takiej zawiesiny zmieniają się też znacznie w czasie. Pomocne w rozwiązaniu tego problemu mogą być dwa sposoby. Pierwszy polegający na celowym utlenieniu powierzchni wyjściowego proszku ceramicznego, o ile proces ten nie wpłynie ujemnie na właściwości finalne wytworzonego produktu np. wytrzymałość mechaniczną, twardość, przewodnictwo cieplne itp. Drugim sposobem może być pokrycie powierzchni ziaren azotku czy węglika ochronną warstewką polimeru organicznego, całkowicie usuwalnego w trakcie obróbki termicznej.

Żelowanie termiczne przy zastosowaniu estrów celulozy zachodzi przy ogrzewaniu w zakresie temperatur od 50 do 90 °C (Rys.8).



Rys. 8. Żelowanie 2 % r.w. metylocelulozy (lepkość wyjściowa 100 mPa.s, przy ogrzewaniu z szybkością 0.25 °C/min, szybkość ścinania 86 s<sup>-1</sup>).

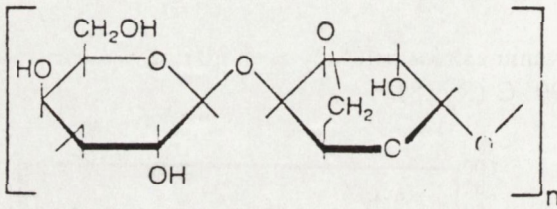


Rys. 9. Zależność lepkości 2 % r.w. agaru od temperatury.

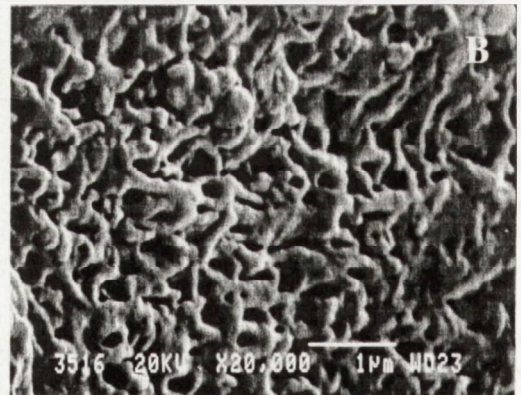
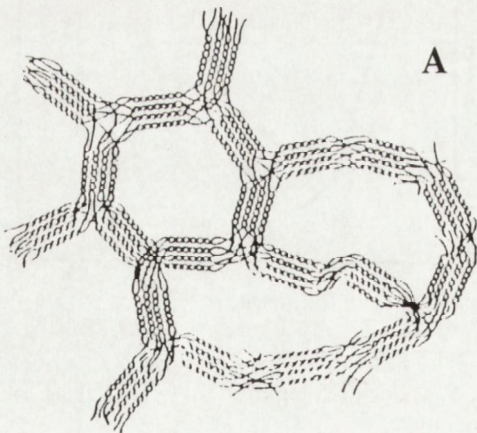
By wyeliminować typowe wady tego systemu, tzn. znaczną skurczliwość i szybką dyfuzję wody na powierzchnię wyrobu, stosuje się z reguły kombinacje dwóch polimerów np. alkohol poliwinylowy, glukozę czy krochmal [19,33].

**Tabela 6.** Wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie żeli polisacharydowych [35].

Żel	Wytrzymałość mechaniczna, MPa
Agaroza	0.250
Agar	0.150
Caragenin	0.080
Żelatyna	0.003



**Rys.10.** Struktura agarozy [35].



**Rys. 11.** Schemat tworzenia się żelu (A) i mikrostruktura wysuszonego żelu agarozy (B).

Innymi typami spoiw żelujących w wodzie są polimery typu polisacharydów, a w szczególności agar i agaroz. Agar jest produktem otrzymywanym w procesie ekstrakcji i wytrawiania czerwonych alg. Cechą charakterystyczną agaru jest to, że po rozpuszczeniu w wodzie w podwyższonej temperaturze utrzymuje niską lepkość, aż do punktu żelowania, tj. 37° C, w której to temperaturze zachodzi gwałtowne żelowanie układu i powstaje sztywna, żelowata masa (Rys.9). Agaroz jest produktem otrzymywanym z agaru poprzez proces dodatkowego oczyszczania chemicznego. Agar zawiera zwykle około 2 % wag. zanieczyszczeń typu Na<sup>+</sup> (1 % wag.), Ca<sup>2+</sup> (0.2 % wag.), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.5 % wag.), a agaroz poniżej 0.1 %.

Wytrzymałość mechaniczną żeli na rozciąganie, otrzymanych w wyniku żelowania 3 % wag. roztworów wodnych różnych polisacharydów, zestawiono w tabeli 6.



Powyższe dane wykazują, że najlepsze własności wytrzymałościowe posiada agaroz. Częsteczka agarozy składa się z dwóch molekuł cukru, galaktozy (Rys.10).

Łańcuchy polimeru utworzone są ze sztywnych, spiralnie poskręcanych łańcuchów. Grupy hydroksylowe znajdujące się na bokach głównej osi polimeru poprzez mechanizm wiązań wodorowych łączą się i zatrzymują cząsteczki wody i proszku ceramicznego w sieci żelu. Typową mikrostrukturę żelu agarozy po wysuszeniu pokazano na Rys. 11 [36].

#### Plastyfikatory i modyfikatory

Wszystkie inne związki używane do komponowania spoiw do formowania wtryskowego (w zależności od sposobu ich oddziaływania na spoiwo i funkcję, którą w nim pełnią), dzielimy na plastyfikatory i modyfikatory (środki poślizgowe i środki łączące lub szczepiające). Ścisłe ich rozdzielenie jest dość trudne, ponieważ jeden i ten sam związek może pełnić jedno lub więcej zadań w spoiwie, tzn. być jednocześnie środkiem poślizgowym, dyspergującym i zwilżającym.

Rozróżniamy dwa rodzaje plastyfikatorów, w zależności od ich miejsca zastosowania:

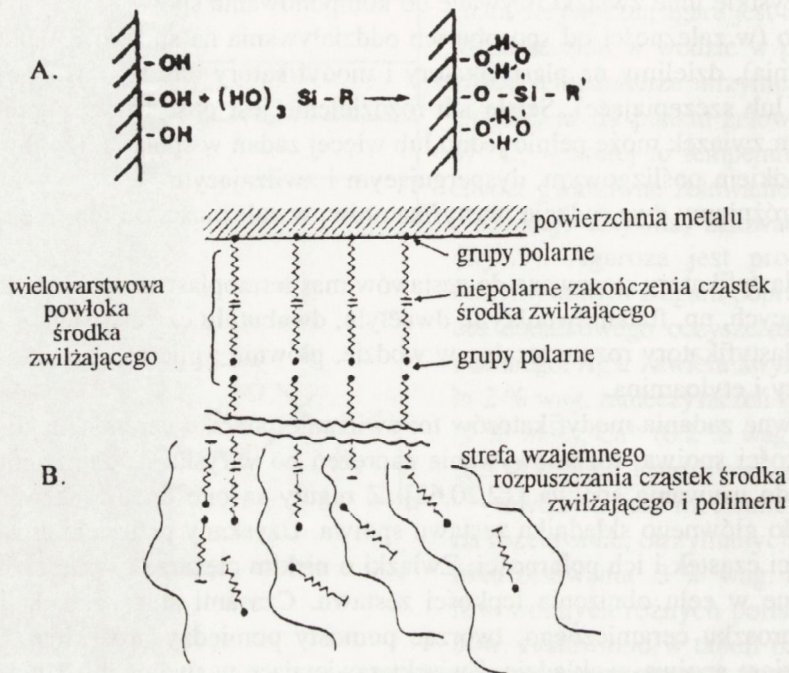
- a) plastyfikatory stosowane do zestawów mas termoplastycznych czy termosiecujących, np. ftalan dwuoktylu, dwuetylu, dwubutyłu czy estry tłuszczowe,
- b) plastyfikatory rozpuszczalne w wodzie, głównie : gliceryna, glikol propylenowy i etyloamina.

Główne zadania modyfikatorów to: zwilżanie proszku ceramicznego, modyfikacja lepkości spoiwa, rozładowywanie naprężeń po wtrysku i polepszanie zdolności układu do usuwania spoiwa [12,20,62]. Z reguły są one dodawane w małych ilościach do głównego składnika zestawu spoiwa. Uzyskany przez nie efekt zależy od wielkości cząstek i ich polarności. Związki o niskim ciężarze cząsteczkowym są też dodawane w celu obniżenia lepkości zestawu. Czasami służą one do pokrywania ziaren proszku ceramicznego, tworząc pomosty pomiędzy proszkiem, a głównym składnikiem spoiwa w układzie. Związki zawierające w swoim składzie grupy polarne, które mogą silnie przylegać do powierzchni ziaren proszku, są najbardziej efektywnymi związkami zwilżającymi, np. kwaśny fosforan octyłu czy pirofosforan sodu.

Kwas stearynowy i jego pochodne odgrywają również bardzo ważną rolę w przygotowaniu spoiw termoplastycznych. Kwas stearynowy (wzór chemiczny:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) zmniejsza kąt zwilżania układu proszek ceramiczny - spoiwo. Dodatkowo obniża on lepkość spoiwa, polepsza jednorodność układu i działa jako środek smarujący ściany formy. Kwas stearynowy posiada człon etanopodobny -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$ - nazwijmy go umownie "ogon", składający się z 17 atomów węgla, i człon kwaśny -COOH-, tzw. "głowę", która posiada odpowiedni ładunek elektryczny. Cząsteczki proszków ceramicznych czy cząsteczki metali, z reguły pokryte tlenkami metali, wykazują też własności polarne. Stąd też umowna "głowa" łatwo jest przyciągana przez powierzchnię polarną tlenku ceramicznego czy metalu, tworząc warstwę ułatwiającą poślizg pomiędzy ziarnami proszku ceramicznego, z drugiej



zaś strony umowy "ogon" ułatwia wzajemne mieszanie się tlenku ceramicznego z polimerem. W skali molekularnej działanie kwasu sterynowego można zobrazować za pomocą schematu przedstawionego na Rys. 12 A, gdzie cząsteczka tlenku ceramicznego (lub metalu) zaznaczona jest jako płaska powierzchnia, z uwagi na to, że ziarna metali i tlenków ceramicznych są z reguły około 1000 razy większe niż cząsteczka kwasu sterynowego. Łańcuchy polimeru na rysunku zostały zobrazowane jako powyginane linie, a cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej jako zygzakowate linie z kropką na jednym końcu.



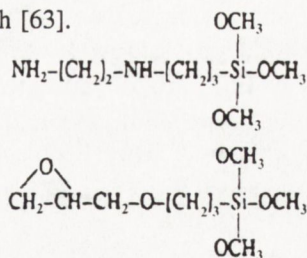
**Rys. 12.** Schemat oddziaływania kwasu sterynowego z powierzchnią metalu (A) i schematyczna ilustracja sposobu połączenia grupy krzemkowej z powierzchnią cząsteczki proszku ceramicznego (B).

Niestety, pewnym ograniczeniem w stosowaniu kwasu sterynowego jest to, że odparowuje on z układu w temperaturach rzędu 180 - 200°C i dlatego w mieszkach przeznaczonych do wtrysku w temperaturach powyżej 160 °C jest on zastępowany innymi związkami o podobnych własnościach czynnych, ale za to bardziej stabilnych w wysokich temperaturach. Do takich związków należą m.in. steryniany cynku (t.t. 117-122°C), steryniany magnezu i wapnia (t.t. 147-149 °C) i oleje mineralne. Jako środki modyfikujące, obniżające i szczepiające (*coupling agent*) dla układu azotek krzemu/spoiwo polietylenowe stosuje się krzemki i tytaniany związków organicznych [63]. Wzory chemiczne obu tych grup związków podano w tabeli 7.

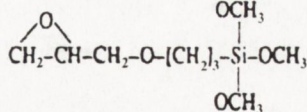


**Tabela 7.** Wzory chemiczne organicznych środków poślizgowych [63].

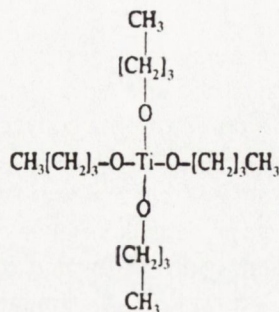
N-butyl(β-aminoetylo)-γ-aminopropylotrimetoksylan (Z 6020)



γ-Glicydyloksypropylotrimetoksylan (Z 6040)



Tetrabutoksytytan



Wszystkie wzmiankowane powyżej związki zawierają grupy alkoholowe. Związki te zostały zastosowane z uwagi na zdolność tworzenia połączeń kowalentnych z powierzchnią cząsteczek proszków ceramicznych. Połączenia kowalentne są znacznie silniejsze niż wiązania wodorowe, tworzące się pomiędzy powierzchnią tlenku ceramicznego i polarnymi środkami poślizgowymi takimi jak kwas stearynowy, a ponadto są one mniej uzależnione od temperatury układu i od kwasowo-zasadowych połączeń powstałych na kontakcie spoiwo - proszek ceramiczny. Aby powstały takie połączenia pomiędzy spoiwem organicznym, a ziarnami proszku ceramicznego wymagana jest obecność grup hydroksylowych na powierzchni ziaren proszku, a właśnie większość tlenków, a także azotków i węglików wystawionych na działanie powietrza, posiada właśnie takie grupy. Schemat połączenia powierzchni cząsteczki proszku ceramicznego z organicznym krzemkiem pokazano w skali atomowej na Rys. 12 B.

Najlepsze wyniki otrzymano w przypadku γ-glicydyloksypropylotrimetoksylanu i tetrabutoksytytanu.

Należy tu jednak zaznaczyć, że część wyżej wymienionych zadań, czy to szczepiających, czy poślizgowych, może być zrealizowana za pomocą nowych generacji wosków. Takie własności posiadają wspomniane już wcześniej woski E, S, OP.

Podobne zadania w spoiwach żelujących spełniają związki typu gliceryna ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), kwas borowy ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) czy pirofosforan sodu ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).

Przedstawiony powyżej przegląd różnorodnych składników stosowanych w przygotowaniu spoiw dla mas termoplastycznych czy termosiecujących do formowania wtryskowego pokazuje jak skomplikowany i trudny jest właściwy dobór polimerów i związków pomocniczych dla tego typu metody formowania. Dotychczas dobór ten odbywał się na drodze eksperymentalnej, bazując na doświadczeniu ludzi pracują-



cych w tym zakresie. W ostatnich latach wprowadzono zostały podjęte próby opracowania programów komputerowych doboru składników spoiw do mas formowania wtryskowego, wykorzystujących: temperaturę topnienia, lepkości i inne własności wyjściowe komponentów zestawu masy wtryskowej. Jednak programy te wymagają dodatkowej weryfikacji eksperymentalnej i na dzień dzisiejszy są ciągle dalekie od idealnych rozwiązań [54].

### 3.4. ANALIZA METOD USUWANIA SPOIWA

Przy opracowywaniu składu spoiwa do formowania wtryskowego muszą być uwzględnione *a priori* warunki usuwania spoiwa z wyrobu, tak by zminimalizować ilość defektów pochodzących z tego procesu i czas jego trwania [64]. Dlatego też zestaw spoiwa składa się zwykle z kilkunastu składników, które są tylko częściowo w sobie rozpuszczalne. Ponadto wieloskładnikowy zestaw spoiwa pozwala z reguły na stopniową dekompozycję poszczególnych składowych układu. Podstawową zasadą przy projektowaniu zestawu spoiwa jest uwzględnienie następujących czynników:

- użycie kilku składników o różnych charakterystykach degradacji termicznej,
- produkty rozkładu powinny być nietoksyczne i nie działać korozyjnie,
- składniki spoiw powinny cechować się niską zawartością popiołu po procesie spalania.

W trakcie tego procesu spoiwo powinno być prawie całkowicie usunięte z półproduktu, bez zaburzenia geometrii wyrobu, a wyrób powinien zachować swoją integralność, aż do momentu rozpoczęcia procesu spiekania.

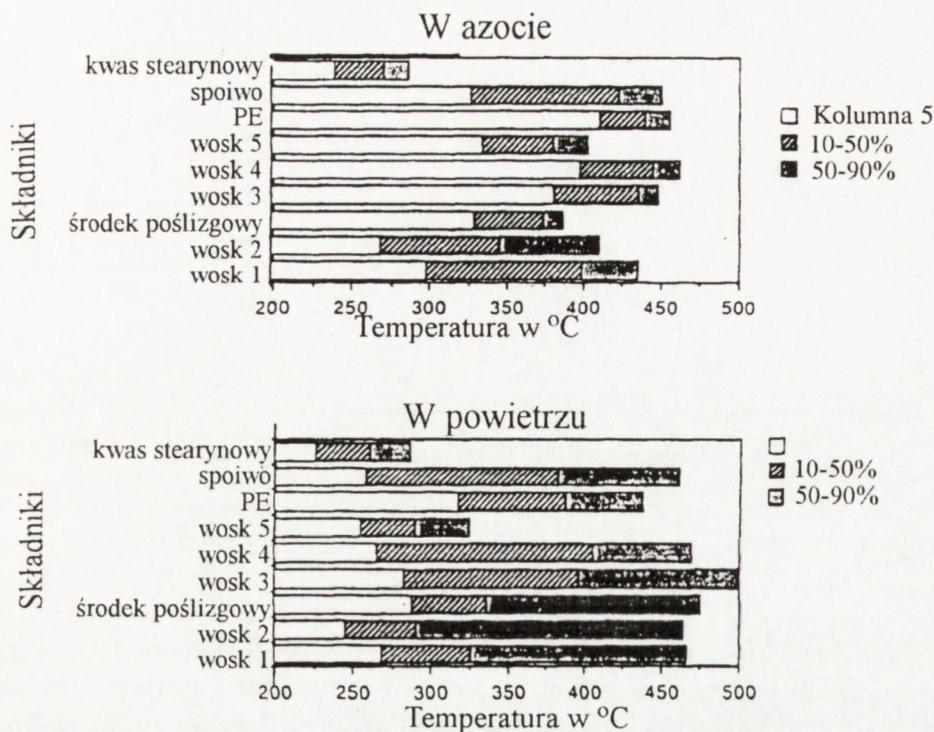
Na dzień dzisiejszy można wyróżnić 6 metod usuwania nadmiaru spoiwa:

- a. degradacji termicznej,
- b. usuwania spoiwa w zaspęce proszku ceramicznego i degradacji termicznej,
- c. ekstrakcji przez rozpuszczanie i degradacji termicznej,
- d. rozkładu katalitycznego i degradacji termicznej,
- e. odparowania i degradacji termicznej,
- f. zamrażania, sublimacji i degradacji termicznej.

Degradacja termiczna jest stosowana głównie do rozkładu spoiw zawierających w swoim składzie woski. W metodzie tej spoiwo usuwane jest przez kontrolowany wzrost temperatury układu [65,66]. Główny składnik(i) spoiwa rozkładany jest na lotne składowe, które dyfundują poprzez półprodukt na jego powierzchnię. W procesie tym należy unikać zbyt szybkiego powstawania lotnych substancji, ponieważ może to być przyczyną tworzenia się defektów w półprodukcie. Degradacja termiczna zachodzi w tym samym czasie na powierzchni i wewnątrz wyrobu, co stwarza niebezpieczeństwo powstania nadciśnienia w środku wyrobu. Proces degradacji termicznej prowadzi się albo w atmosferze powietrza, albo w atmosferach ochronnych azotu czy argonu. Właściwe zaprogramowanie składu spoiwa pozwala na stopniowe usuwanie najpierw jednego składnika o niższej temperaturze rozkładu, podczas gdy



### 3. Krytyczna analiza stosowanych metod formowania ...



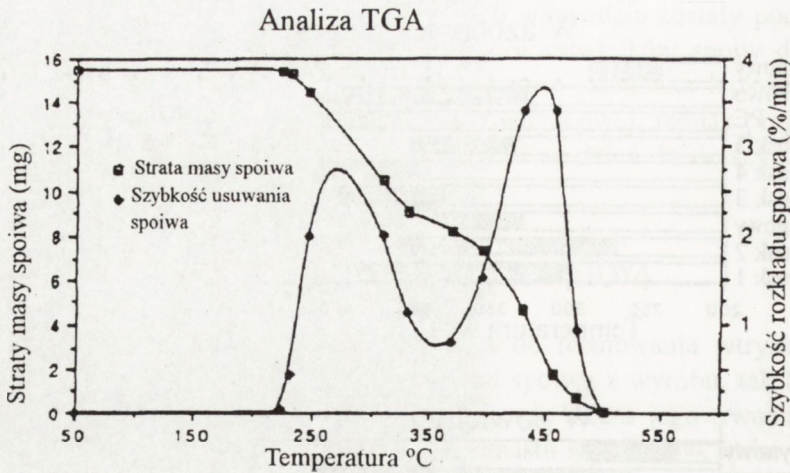
**Rys. 13.** Porównanie charakterystyk degradacji termicznej wybranych składników spoiwa w atmosferze azotu i powietrza, gdzie: wosk 1 - wosk Carnauba, wosk 2 - wosk parafinowy, wosk 3 - wosk mikrokrystaliczny, wosk 4 - wosk C, wosk 5 - wosk S, środek poślizgowy - stearynian cynku.

**Tabela 8.** Zestawy spoiw wtryskowych, przystosowanych do rozkładu termicznego.

Składniki spoiwa	% obj.
PP	10.3
Wosk Carnauba	4.7
Parafina	36.2
Parafina	19.8
PE	12.3
Wosk mikrokrystaliczny	4.6
Kwas stearynowy	0.2
Wosk parafinowy	31.5
PE	8.6
PP	1.6

inny składnik spoiwa utrzymuje ciągle geometrię wyrobu. Otwarte pory utworzone po usunięciu pierwszego składnika umożliwiają swobodne uchodzenie gazowych produktów rozkładu lepiszcza, dzięki czemu w układzie nie powstają naprężenia. Porównanie charakterystyk rozkładu różnych składników spoiwa w azocie i w powietrzu pokazano na Rys.13, a krzywą rozkładu spoiwa termoplastycznego na

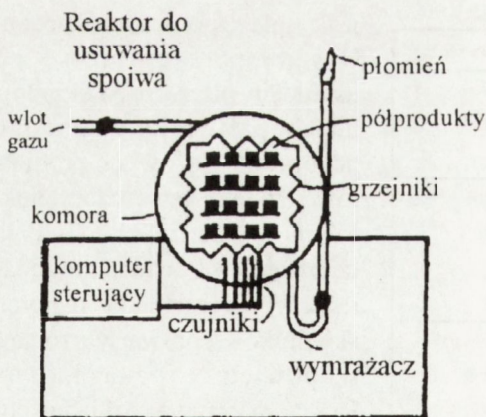
Rys.14. Natomiast typowe zestawy spoiw stosowanych do formowania wtryskowego, przystosowanych do degradacji termicznej, pokazano w tabeli 8.



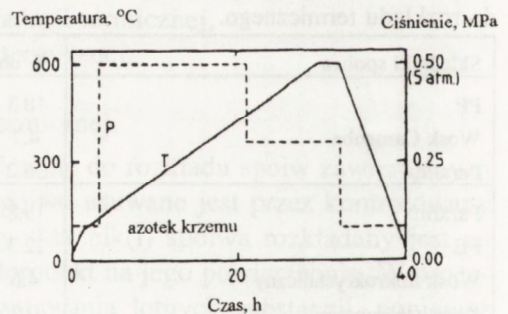
Rys. 14. Krzywa TGA degradacji termicznej spoiwa termoplastycznego na osnowie PE, wosku mikrokryształicznego, parafiny i kwasu stearynowego (skład z tabeli 8).

Zaletą tej metody usuwania spoiwa jest prostota i bezpieczeństwo procesu, zaś niedogodnością bardzo długi czas usuwania spoiwa (trwający do paru dni), tworzenie się lotnych produktów rozkładu (przez co należy bardzo uważnie prowadzić proces, by uniknąć defektów) i częste przypadki deformacji geometrii wyrobów.

Udoskonalony wariant tej metody opiera się na degradacji termicznej przy podwyższonym do 100 bar ciśnieniu gazu ( $\text{CO}_2$ ), co zapobiega tworzeniu się deformacji i defektów, ale za to wymaga stosowania kosztownej aparatury i oprzyrządowania. Przykład takiego rozwiązania pokazano na Rys.15, a typowy cykl rozkładu na Rys.16.



Rys. 15. Reaktor do usuwania spoiwa pod ciśnieniem.



Rys. 16. Typowa krzywa usuwania spoiwa woskowo-polimerowego metodą degradacji termicznej z wyrobów na osnowie z azotku krzemu w warunkach podwyższonego ciśnienia.



System ten jest określany mianem ekstrakcji nadkrytycznej (*supercritical extraction*) i trwa poniżej 8 godz. [30,65-68]. Idea tego rozwiązania polega na równoczesnym podnoszeniu temperatury i ciśnienia w zaformowanych wyrobach i rozpuszczalniku w ten sposób, by pary rozpuszczalnika osiągnęły stan ponadkrytyczny. Powyżej pewnej wartości temperatury i ciśnienia pary stopionego spoiwa i otaczającego rozpuszczalnika osiągają prawie równe gęstości. W takich warunkach spoiwo może być ekstrahowane z półproduktu przez otaczający rozpuszczalnik w sposób bardzo równomierny, bez zmiany objętości spoiwa przechodzącego ze stanu cieczy w stan pary. W trakcie procesu usuwania spoiwa powinno się unikać stosowania zbyt wysokich temperatur, bo może to być przyczyną powstawania naprężeń termicznych w wyrobie. Najbardziej popularne rozpuszczalniki stosowane w procesie ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych to dwutlenek węgla i propan. W większości tego typu rozwiązań usuwanie spoiwa prowadzi się przy ciśnieniach poniżej 20 MPa i w temperaturze poniżej 100°C [6].

W ostatnim okresie naukowcy z Uniwersytetu w Leuven, Belgia poinformowali o opracowaniu nowego typu spoiwa łatwo rozkładającego się w procesie degradacji termicznej, a składającego się z formaldehydu poliwinylowego (PVD) i polimetylu metaakrylanu (PMMA). Proces rozkładu termicznego trwa od 2 do 14 godzin i jest prowadzony w atmosferze  $N_2/H_2$  [69]. W zastosowanym opracowaniu wykorzystano "katalityczny" wpływ proszków metali typu Cr, Mn, Fe, Co, Ni i inne, na rozkład formaldehydu poliwinylowego. Metoda ta głównie nadaje się do wytwarzania elementów z proszków metali.

O równie pomyślnych wynikach usuwania spoiwa poprzez degradację termiczną w czasie do 60 godz. poinformowali naukowcy z Philips Laboratorium w Eindhoven [70]. Skład zastosowanego przez nich spoiwa był następujący:

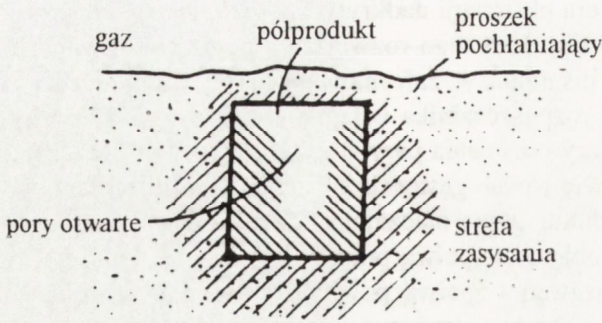
- polietylen winylowo-octanowy i kopolimer amidowy w stosunku 2 : 1,
- plastyfikator, ftalan dwuoktylu,
- ester poliglikolowy kwasu tłuszczowego jako środek obniżający temperaturę topnienia,
- stearynian cynku jako środek smarujący,
- Servoxyl VPN2 10/100 (Servo BV) jako środek zwilżający.

Badania zostały przeprowadzone na płaskich wyrobach o grubości ścianek od 2 do 3 mm w skali laboratoryjnej. Wyroby ulegały jednak dość znacznej deformacji w trakcie procesu usuwania spoiwa, co stawia pod znakiem zapytania przydatność proponowanej kompozycji mieszanki wtryskowej.

Usuwanie spoiwa w zasypce proszku połączone z degradacją termiczną stosowane jest do spoiw termoplastycznych i nosi angielską nazwę *wicking*.

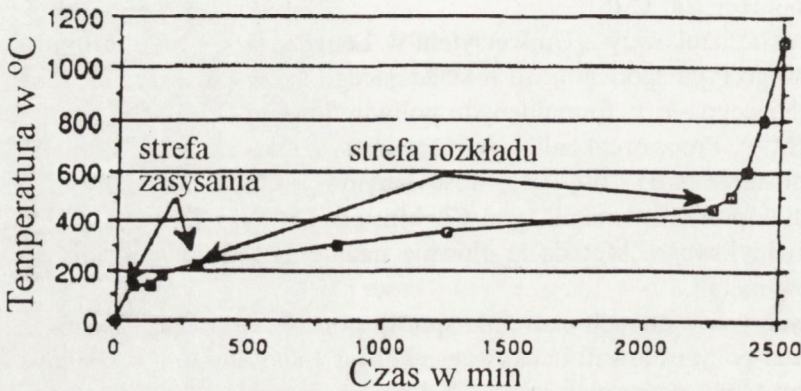
W metodzie tej wyroby są w kontakcie z porowatym materiałem (proszek ceramiczny), który powoduje kapilarny przepływ części stopionego spoiwa do proszku wraz ze wzrostem temperatury [12,71-73]. Dokładny opis tej metody zaprezentowano wcześniej w rozdz. 3.1, a schematyczny diagram procesu został pokazany na Rys. 17.





Rys. 17. Usuwanie spoiwa z zaformowanych wyrobów w zasypce z proszku ceramicznego.

W porównaniu do opisywanej wcześniej metody prostej degradacji termicznej proces ten oszczędza czas i pozwala prawie całkowicie zapobiec deformacji wyrobów w trakcie procesu usuwania spoiwa. Jest on popularnie stosowany w przypadku wyrobów zaformowanych wtryskowo z mieszanek zawierających spoiwo na osnowie wosków i parafiny. Typową



Rys. 18. Krzywa usuwania spoiwa z zaformowanego wtryskowo wyrobu ceramicznego w zasypce z proszku ceramicznego w funkcji czasu i temperatury.

krzywą usuwania spoiwa w tym procesie pokazano na Rys.18 (zastosowano ten sam zestaw co poddany degradacji termicznej, Rys.14).

Zalety tego sposobu to przede wszystkim krótszy czas usuwania spoiwa w porównaniu do zwykłej degradacji termicznej, dobra geometria wyrobów po procesie i prostota metody. Ujemną stroną tej metody jest dość duża ilość uszkodzeń półfabrykatów podczas wyjmowania ich z zasypki proszkowej.

Ekstrakcja przez rozpuszczanie i degradacja termiczna

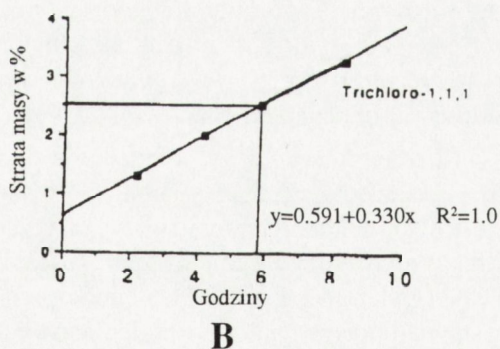
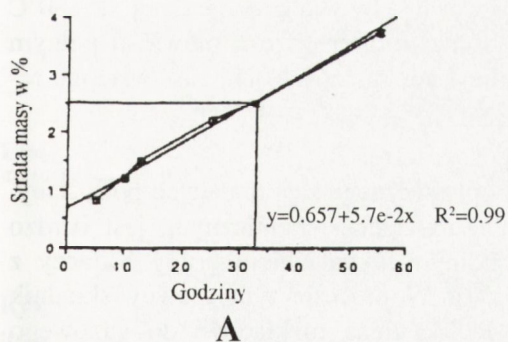
Metoda ta stosowana jest w przypadku spoiw zawierających mieszaniny wosków, polimerów i olejów [30,74]. Proces usuwania spoiwa metodą rozpuszczania polega na umieszczeniu zaformowanych wyrobów w rozpuszczalniku organicznym, który rozpuszcza tylko jeden składnik spoiwa, z reguły polimer. Spoiwo zatem musi składać się minimum z dwóch składników, z których jeden powinien być nierozpuszczalny w cieczy i utrzymywać geometrię wyrobu, a drugi łatwo ulegać ekstrakcji i rozpuszczaniu w cieczy. Rozpuszczalnik może być stosowany w formie cieczy lub gazu. W procesie tym około 50 % spoiwa jest rozpuszczane drogą dyfuzji w rozpu-



szczalniku. Dyfuzja spoiwa zależy od ruchliwości cząstek spoiwa, wzrasta ze wzrostem temperatury układu i zmniejszaniem się wielkości molekuł rozpuszczanego składnika spoiwa. Pozostała w wyrobie część spoiwa ulega degradacji termicznej (utlenieniu) w trakcie dalszej obróbki termicznej. Przykłady typowych spoiw stosowanych w procesie formowania wtryskowego, połączonego z procesem ekstrakcji przez rozpuszczanie, podano w tabeli 9, a zależność szybkości usuwania spoiwa z półproduktu z  $Al_2O_3$  w funkcji czasu w temperaturze pokojowej i na gorąco (60 - 80 ° C) pokazano na Rys. 19 A,B. Skład zestawu użytego spoiwa był następujący: PS, PE, olej roślinny i SA (skład z tabeli 9).

**Tabela 9.** Zestawy mas termoplastycznych do formowania wtryskowego, połączonego z ekstrakcją przez rozpuszczanie.

Skład spoiwa	Środek rozpuszczający
PE Olej nasion bawełny	Freon FT
PW 69 % LMW PP 20 % CW 10 % SA 1 %	Heptan lub $CCl_4$
PS 47.7 % PE 6.1 % olej roślinny 40.7 % SA 5.5 %	$CHCl_3$ Alkohol etylowy



**Rys.19.** Wpływ temperatury na szybkość ekstrakcji wosków z układu zawierającego: 58.3 %  $Al_2O_3$ , 31.5 % wosk parafinowy, 2.5 % parafina, 6.1 % PE, 1.6 % PP (obj.). Rozpuszczalnik -  $CHCl_3$ ; temperatura pokojowa (A), temperatura 60-80°C (B).

Zaletą tego procesu jest znaczne skrócenie czasu usuwania spoiwa i ograniczenie deformacji wyrobów z uwagi na fakt, że proces rozpoczyna się na powierzchni i przesuwa stopniowo do wnętrza wyrobów. Ponadto możliwy jest także odzysk rozpuszczalnika i usuwanego z wyrobów wosku.

Ujemne strony tego procesu to:

- możliwość zachodzenia reakcji pomiędzy rozpuszczalnikiem, a powierzchnią ziaren proszku ceramicznego,
- pęcznienie wyrobów podczas procesu usuwania spoiwa, co powoduje pęknięcia i deformację wyrobów,
- dość znaczna toksyczność rozpuszczalników.

W drugiej połowie 1994 roku firma Hoechst (Niemcy) i Uniwersytet w Delft (Holandia) ogłosiły równocześnie o opracowaniu zestawu spoiwa woskowego, które jest w 50 % rozpuszczalne w wodzie. Spoiwo z firmy Hoechst jest oferowane na rynku pod handlową nazwą TP EK 583. Natomiast opatentowany przez Uniwersytet w Delft zestaw składa się:

- z glikolu polietylenowego, który pełni rolę wypełniacza w spoiwie. Glikol polietylenowy jest polimerem o krótkich łańcuchach; topi się w 60° C, łatwo rozpuszcza się w wodzie i jest nietoksyczny,
- rolę substancji powierzchniowo czynnej pełni kwas stearynowy, który rozpuszcza się częściowo w wypełniaczu i w polimerze,
- polietylenu; polimeru o krótkich łańcuchach i temperaturze topnienia 120°C. Polimer i wypełniacz nie są w sobie rozpuszczalne.

Nowy typ spoiwa został pomyślnie przetestowany na wyrobach z proszków metali formowanych wtryskowo w skali laboratoryjnej i w chwili obecnej jest testowany w warunkach przemysłowych. Prace nad tego typu spoiwem przystosowanym do wytwarzania wyrobów ceramicznych są prowadzone w ECN (Holandia) przez autora niniejszego opracowania.

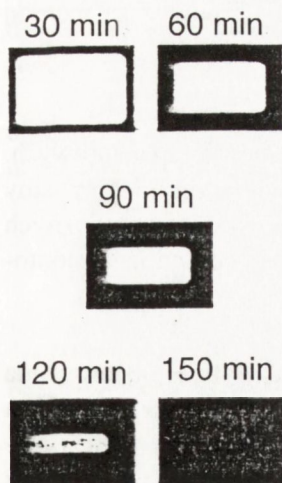
Najpoważniejszą zaletą tego systemu jest bardzo duża łatwość usuwania spoiwa z zaformowanych półproduktów drogą rozpuszczania w wodzie ogrzanej do 80°C w czasie od 8 do 24 godzin. W chwili obecnej trudno jeszcze mówić o pełnym sukcesie tego spoiwa w wytwarzaniu wyrobów ceramicznych, chociaż wstępne rezultaty są bardzo zachęcające.

Rozkład katalityczny połączony z degradacją termiczną został zastosowany w przypadku spoiw termoplastycznych zawierających polioctany.

Rozkład katalityczny, zwany też czasami rozkładem chemicznym, jest bardzo atrakcyjnym rozwiązaniem, które było wspólnym wynalazkiem grupy badaczy z ECN (Holandia) i z BASF (Niemcy) [41,57]. W procesie tym główny składnik zestawu spoiwa, polimer polioctanowy - POM, ulega rozkładowi do gazowego monomeru, w wyniku bezpośredniego przejścia z fazy stałej do fazy gazowej. Temperatura tego procesu jest względnie niska, 110 do 140°C i jest dużo poniżej temperatury topnienia głównego składnika spoiwa, polioctanu - 175 °C. Zapobiega



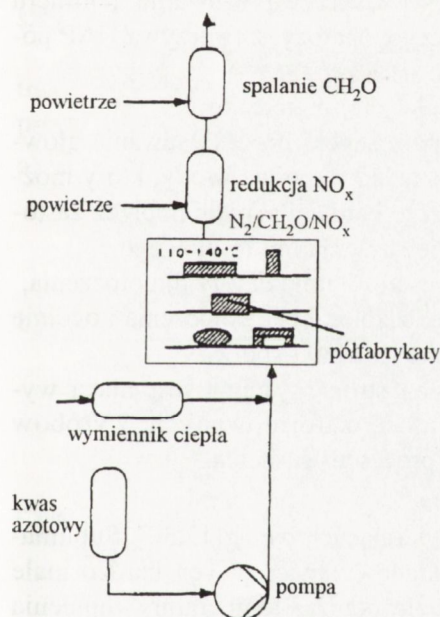
### 3. Krytyczna analiza stosowanych metod formowania ...



Rys. 20. Kinetyka usuwania spoiwa metodą rozkładu katalicznego.

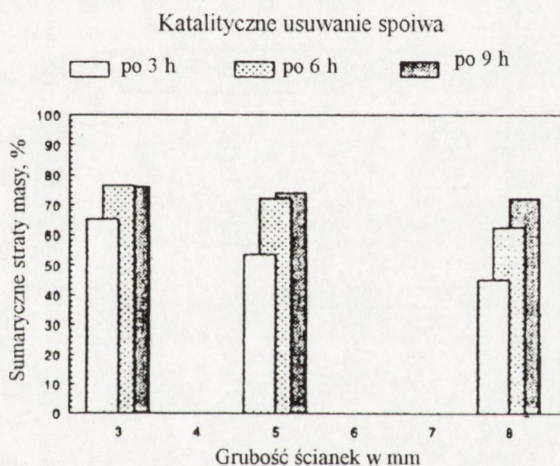
to więc deformacji wyrobu w trakcie procesu usuwania spoiwa. Proces zachodzi stopniowo od powierzchni wyrobu do jego wnętrza w czasie od 1 do 8 godz. Czas ten zależy od grubości wyrobu, co pokazano w sposób schematyczny na Rys.20.

Proces usuwania spoiwa przeprowadza się w gazoszczelnym urządzeniu w atmosferze azotu z dodatkiem 2 %  $\text{HNO}_3$  jako katalizatora. Gazy wychodzące z urządzenia ekstrakcyjnego zawierają monomer formaldehydu i tlenki azotu muszą być poddawane procesowi oczyszczania przed wypuszczeniem ich do atmosfery. Pozostałe w półprodukcie ceramicznym woski ulegają degradacji termicznej (pirolizie) w temperaturze około  $280^\circ\text{C}$ , a następnie całkowitemu utlenieniu w czasie ogrzewania w zakresie temperatur od  $250$  do  $500^\circ\text{C}$  w przeciągu 1 godz. w atmosferze powietrza. Schematyczny diagram procesu pokazano na Rys. 21.



Rys. 21. Schemat usuwania spoiwa metodą kataliczną.

Ubytek masy próbki w funkcji czasu trwania procesu dla różnych grubości testowanego materiału ( z tlenku glinu) pokazano na Rys. 22. Proces ten prowadzi się aż do ubytku 80 - 85 % spoiwa z półproduktu.



Rys. 22. Zależność ubytku masy spoiwa podczas procesu katalicznego usuwania polioctanu z wyrobu z tlenku glinu w zależności od grubości ścianek wyrobu. Parametry procesu: temperatura -  $115^\circ\text{C}$ , przepływający gaz: powietrze z 2 % obj.  $\text{HNO}_3$  [41].

Zalety opracowanego przez autora procesu usuwania spoiwa powyższą metodą są następujące:

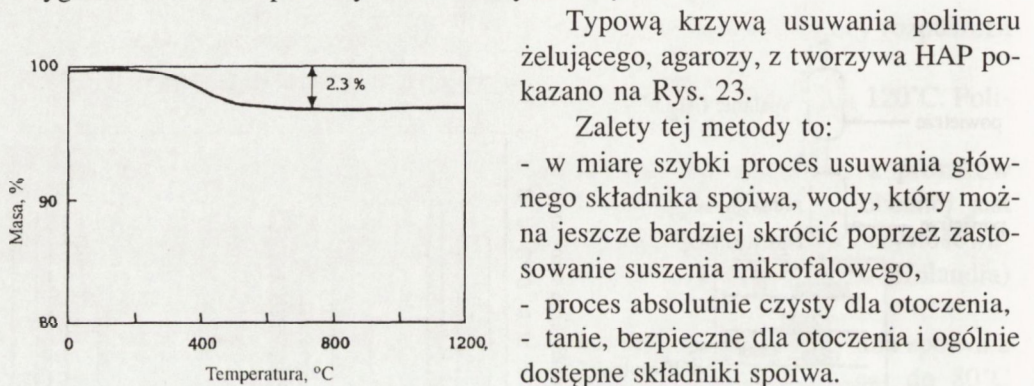
- bardzo krótkie czasy trwania procesu,
- stabilność geometrii wyrobów,
- proces nie wymaga opracowywania żadnych specjalnych programów temperaturowych.

Natomiast ujemną stroną tego procesu jest to, że wywiera on niekorzystny wpływ na własności wyrobów wytwarzanych wtryskowo z proszków metalicznych (korozja). Ponadto w trakcie procesu tworzą się toksyczne gazy, co wymaga montowania systemu neutralizującego.

#### Odparowanie i degradacja termiczna

Proces ten stosuje się głównie do spoiw żelujących [12,30]. Proces odparowania wilgoci prowadzi się w sposób typowy dla tworzyw ceramicznych wytwarzanych innymi metodami ceramicznymi, takimi jak odlewanie czy formowanie z mas plastycznych. Typowy cykl usuwania wilgoci i spoiwa polisacharydowego z wyrobów z tlenku glinu, zaformowanych wtryskowo z zawiesin wodnych, przedstawiono poniżej:

- suszenie wstępne; temperatura 60° C, czas 20 godz., atmosfera otaczającego powietrza,
- wygrzewanie do temperatury 110° z szybkością 10 °C/h,
- wygrzewanie do temperatury 600° C z szybkością 100 °C/h.



Rys. 23. Krzywa TG usuwania agarozy z hydroksyapatytu.

Typową krzywą usuwania polimeru żelującego, agarozy, z tworzywa HAP pokazano na Rys. 23.

Zalety tej metody to:

- w miarę szybki proces usuwania głównego składnika spoiwa, wody, który można jeszcze bardziej skrócić poprzez zastosowanie suszenia mikrofalowego,
- proces absolutnie czysty dla otoczenia,
- tanie, bezpieczne dla otoczenia i ogólnie dostępne składniki spoiwa.

Słabą stroną systemu jest niska wytrzymałość zaformowanych wyrobów przed procesem suszenia.

#### Zamrażanie, sublimacja i degradacja termiczna

Proces ten stosuje się wyłącznie do spoiw zawierających wodę [12,30]. Sublimacja w próżni spoiw jest ograniczona tylko do układów zawierających bardzo małe cząsteczki, takie jak woda czy anilina. Wprawdzie poniżej temperatury topnienia wody szybkość sublimacji jest mała, niemniej jednak możliwe jest usunięcie głównego składnika bez zaburzenia zamrożonej struktury półproduktu. Proces sublimacji prowadzony jest w temperaturach od -15 do -20°C przez okres 6 lub więcej godzin. Sublimujące cząsteczki wody/spoiwa są systematycznie wyłapywane w kondensatorze układu próżniowego. Wytrzymałość mechaniczną półproduktu po procesie subli-



macji można podwyższyć przez wprowadzenie dodatkowo do zestawu masy wtryskowej składnika termoplastycznego (wosk parafinowy).

Zaletą tego systemu jest całkowite bezpieczeństwo dla otoczenia, natomiast ujemną stroną jest bardzo mała szybkość procesu i konieczność stosowania drogich urządzeń zamrażających i próżniowych.

### **3.5. WPŁYW PROCESU FORMOWANIA NA JAKOŚĆ PRODUKTU FINALNEGO**

W praktyce produkcyjnej metoda formowania wtryskowego konkuruje z innymi bardziej tradycyjnymi metodami formowania, takimi jak odlewanie z mas lejnych czy prasowanie jednoosiowe lub prasowanie izostatyczne. Pomimo oczywistych zalet, takich jak nadawanie niemal finalnego kształtu, wysoka wydajność, gładkość powierzchni wyrobów, metoda formowania wtryskowego ciągle jest ograniczona do wyrobów najnowocześniejszej generacji i stosowana przez awangardowych producentów. Główną przyczyną ograniczonego jej zastosowania w masowej produkcji jest przede wszystkim niepowtarzalność procesu i duża zależność jakości finalnych wyrobów od ścisłego przestrzegania opracowanej technologii, a także wysokie koszty oprzyrządowania (wtryskarka i formy wtryskowe).

Powstałe w tworzywie defekty pochodzące z procesu formowania obniżają wytrzymałość mechaniczną tworzywa. Defekty te mogą powstawać w różnych stadiach procesu technologicznego, a mianowicie:

a) w trakcie przygotowania mieszanki do wtrysku w wyniku:

- niejednorodności mieszanki,
- zanieczyszczenia obcymi wtrąceniami,
- utworzenia się aglomeratów,

b) w trakcie formowania:

- linie płynięcia,
- pustki i pory,
- wady z wtrysku (zbyt krótki wtrysk, zbyt mało mieszanki),
- pęknięcia i zbąblowania,

c) w trakcie procesu usuwania spoiwa:

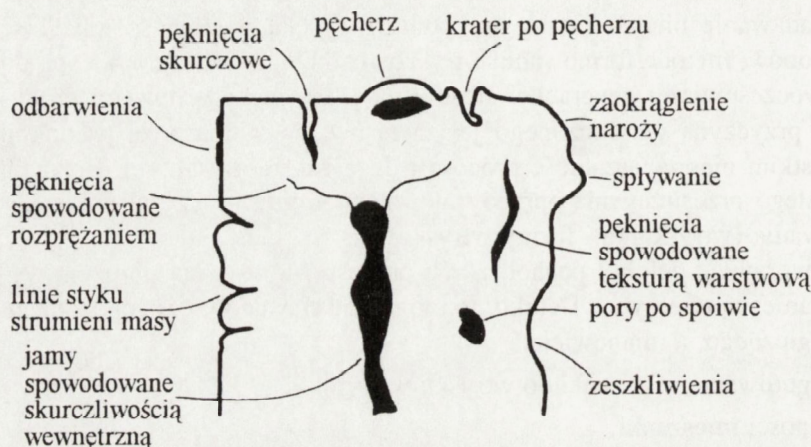
- deformacje spowodowane osiadaniami, uginaniem lub rozładowaniem naprężeń,
- pęknięcia lub wybrzuszenia powstałe podczas degradacji termicznej spoiwa.

Defekty te w większości przypadków objawiają się dopiero po procesie spiekania w wyniku różnic w gęstości różnych części wyrobu. Dlatego bardzo ważnym jest eliminowanie ich we wczesnych stadiach procesu produkcyjnego. Stosuje się szereg metod wykrywania ukrytych wad w zaformowanym wtryskiem półwyrobie, a co najważniejsze próbuje się wyeliminować ich przyczynę. W praktyce stosuje się

następujące metody kontroli jakości wytworzonych półfabrykatów:

- przegląd wizualny,
- sprawdzanie wagi wyrobów,
- sprawdzanie wymiarów wyrobów,
- przegląd pod silnym światłem,
- radiografię rentgenowską,
- metody ultradźwiękowe,
- i inne [5,12,75-80].

Niestety nie zawsze jest możliwe wychwycenie wadliwego wyrobu we wczesnym stadium produkcji, tzn. bezpośrednio po wtrysku lub po procesie usuwania spoiwa, a powstała wada widoczna jest dopiero po etapie końcowej obróbki termicznej.



Rys. 24. Typowe wady procesu formowania wtryskowego [12].

Typowe wady procesu formowania wtryskowego zostały pokazane w sposób schematyczny na Rys. 24, zostaną szerzej omówione w części eksperymentalnej niniejszej pracy.

#### 4. METODYKA BADAWCZA

Badania proszków ceramicznych, zawiesin wodnych i tworzyw ceramicznych, przedstawione w rozdziałach 5 i 6 niniejszej monografii, zostały wykonane w oparciu o opisaną poniżej metodę.

Badania składu ziarnowego proszków ceramicznych wykonano metodą statyczną i dynamiczną pomiaru rozproszenia wiązki światła laserowego. W przypadku proszków o uziarnieniu w przedziale od 0.5 do 60  $\mu\text{m}$  zastosowano metodę statyczną (*static light scattering*), a w przypadku proszków o uziarnieniu od 0.01 do 0.5  $\mu\text{m}$  metodę dynamiczną (*dynamic light scattering*). Wyniki badań przedstawiono w po-



staci graficznej jako histogramy rozkładu wielkości ziaren. Dodatkowo na każdym rysunku naniesiono krzywą składu ziarnowego (sumacyjną) w funkcji wielkości ziaren. Średnia wielkość ziaren proszku została scharakteryzowana poprzez wartość mediany,  $D_{[v,0.5]}$ .

Powierzchnia właściwa proszków ceramicznych była wyznaczana dwoma metodami.

W metodzie pierwszej powierzchnię właściwą ziaren proszku ceramicznego wyliczano ze składu ziarnowego proszku. Wyniki tych wyliczeń zostały zamieszczone w tabeli 10.

W metodzie drugiej powierzchnia właściwa proszków była oznaczona metodą pomiaru adsorpcji azotu, tzw. metoda BET.

Współczynnik kształtu ziaren wyznaczano w następujący sposób: naniesioną na samoprzylepną płytkę szklaną warstewkę luźno nasypanych ziaren proszku ceramicznego fotografowano w mikroskopie skaningowym, a następnie zdjęcie proszku było analizowane w automatycznym analizatorze obrazu firmy Leica, typ Quantimet 520. Dane uzyskane z powyższych pomiarów użyto w obliczeniach (tabela 10): średnia długość ziaren (L), średnia szerokość ziaren (D) i współczynnik kształtu ziaren (charakteryzowany jako stosunek L/D). Wyniki powyższych badań są średnią z 5 pomiarów.

Gęstość pozorna tworzywa ( $\rho$ ) była wyznaczana metodą hydrostatyczną (wykorzystując prawo Archimedeasa). Wyniki zostały podane jako średnia arytmetyczna z 3 pomiarów.

Stopień zagęszczenia tworzyw (RD) był liczony jako stosunek gęstości pozornej do gęstości teoretycznej ze wzoru 11 i podany w procentach.

$$RD = \frac{\rho}{\rho_{th}} \times 100\% \quad (11)$$

gdzie:  $\rho$  - gęstość pozorna tworzywa,  
 $\rho_{th}$  - gęstość teoretyczna tworzywa,  
 RD - stopień zagęszczenia tworzywa.

Gęstość nasypowa proszku ceramicznego wyliczano ze wzoru (12), a gęstość nasypową z utrząsaniem ze wzoru (13). Wyniki podano jako średnią arytmetyczną z 3 pomiarów.

$$\rho_1 = \frac{m}{V_1} \quad (12)$$

$$\rho_u = \frac{m}{V_u} \quad (13)$$

gdzie:  $\rho_1$  - gęstość nasypowa luźno nasypanego proszku,

- $\rho_u$  - gęstość nasypowa z utrząsaniem,  
 $m$  - masa nasypanego proszku,  
 $V_l$  - objętość luźno nasypanego proszku,  
 $V_u$  - objętość nasypanego proszku po utrząsaniu.

Badania własności reologicznych roztworów spoiw polisacharydowych, zawiesin wodnych proszków ceramicznych i mieszanek wtryskowych wykonano w wiskozymetrze rotacyjnym model R.J.1.M (Rheology Ind. Ltd, UK) z elektronicznym przetwarzaniem danych, przy szybkości ścinania  $50 \text{ s}^{-1}$ , natomiast badania krzywych płynięcia roztworów wodnych spoiw i zawiesin wodnych mas wtryskowych w funkcji temperatury w wiskozymetrze stożkowym typ Carri-Med CS2 (Carri-Med Ltd, UK) z komputerowym sterowaniem i automatyczną rejestracją danych.

Wyniki badań reologicznych zostały podane w postaci krzywych lepkości dynamicznej w funkcji ilości dodanego spoiwa, temperatury lub zawartości proszku ceramicznego w zawieszynie.

Wytrzymałość mechaniczną na zginanie tworzyw ceramicznych oznaczano trzema metodami: metodą zginania 3-punktowego, metodą zginania 4-punktowego i metodą pierścieni na pierścieni.

Metoda zginania 3-punktowego była użyta do oznaczania wytrzymałości na zginanie próbek zaformowanych metodą wtrysku niskociśnieniowego z zawiesin wodnych, w stanie wysuszonym. Także część próbek wypalonych, nieszlifowanych, była testowana przy użyciu tej metody. Wymiary próbek do badań były następujące:  $8 \times 12 \times 90 \text{ mm}^3$ . Rozstaw osi podpórek wynosił  $50 \text{ mm}$ .

Wytrzymałość na zginanie metodą 4-punktową była oznaczana na belkach o wymiarach  $3.5 \times 4.5 \times 50 \text{ mm}^3$ , wyciętych z większych próbek zaformowanych metodą prasowania jednoosiowego i izostaticznego po procesie obróbki termicznej, odpowiednio oszlifowanych i o sfazowanych narożach. Próbki zaformowane metodą wtrysku wysokociśnieniowego były testowane bez żadnej wstępnej obróbki mechanicznej, bezpośrednio po etapie wypalania.

Rozstaw podpórek przy oznaczaniu wytrzymałości na zginanie wynosił  $40/20 \text{ mm}$ . Do badań stosowano przeciętnie od 10 do 20 sztuk belek.

Metoda pierścieni na pierścieni była stosowana tylko do oznaczania wytrzymałości mechanicznej na zginanie na płytkach wyszlifowanych noży ceramicznych o grubości  $0.6 \text{ mm}$  i na płytkach noży zaformowanych metodą prasowania jednoosiowego, doszlifowanych do tej samej grubości. Średnica pierścieni użytych do badań wynosiła  $15/7.5 \text{ mm}$ . Do badań stosowano po 5 sztuk płytek z każdego materiału.

Wyniki wartości wytrzymałości mechanicznej na zginanie zostały podane jako średnia arytmetyczna wartość wytrzymałości  $\sigma_0$  wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma_p$ . Przy obliczeniach statystycznych korzystano z rozkładu Studenta, ponieważ wielkość badanej populacji była  $n < 30$ .

Moduł Weibula charakteryzujący niezawodność tworzywa czy inaczej mówiąc



#### 4. Metodyka badawcza

prawdopodobieństwo pęknięcia tworzywa w warunkach pracy, był liczony z wyników wytrzymałości na zginanie badanych tworzyw [81]. Moduł Weibula liczono tylko w przypadku posiadania minimum 20 wartości wytrzymałości na zginanie z następującego wzoru:

$$P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{S_{\text{nom}}}{S_o}\right)^m\right] = 1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{m!}\right)^m\left(\frac{S_{\text{nom}}}{S_o}\right)^m\right] \quad (14)$$

gdzie:  $P_f$  - prawdopodobieństwo pęknięcia,

$S_{\text{nom}}$  - nominalne naprężenie zniszczenia próbki uzyskane w teście zginania,

$m$  - moduł Weibula,

$S_{\text{nom}}$  - nominalna średnia wartość naprężenia zniszczenia,

$S_o$  - wartość wytrzymałości charakterystycznej.

Odporność na pęknięcie tworzywa była wyznaczana przy użyciu dwóch metod, metody pomiaru długości pęknięcia powstałego przy wcisku piramidki diamentowej w tworzywo i metody zginania 4-punktowego naciętej belki.

Wartość współczynnika  $K_{lc}$  - metoda pomiaru długości pęknięcia (*direct crack measurement -DCM*) była wyznaczana w następujący sposób [82, 83]; ostry znacznik w kształcie piramidki diamentowej był wciskany w wyszlifowaną powierzchnię tworzywa ceramicznego, co dawało początek pęknięcia. Następnie pod mikroskopem mierzono długość pęknięcia i w zależności od geometrii i wymiarów pęknięcia liczono współczynnik  $K_{lc}$  ze wzorów Niihara 1, Niihara 2 lub Anstisa. Gdy układ pęknięć był w kształcie półołówka, wtedy stosowano wzór Niihara 1 (wzór 15). Wzór Anstisa (wzór 16) był stosowany wtedy gdy układ pęknięcia był zaliczany do pęknięcia typu Palmquista, a wzór Niihara 2 (wzór 17), gdy pęknięcie było kształtu kołowego.

$$K_{lc} = 0.067 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{2/5} \left(\frac{C_o}{a_d}\right)^{-3/2} H_v \sqrt{a_d} \quad (15)$$

gdym:  $c \geq 2.5$  a

$$K_{lc} = 0.014 \frac{P}{C_o^{3/2}} \left(\frac{E}{H_p}\right)^{1/2} \quad (16)$$

gdym:  $c \geq 2.5$  a

$$K_{lc} = 0,018 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{2/5} \left(\frac{l_o}{a_d}\right)^{-3/2} H_v \sqrt{a_d} \quad (17)$$

gdym:  $0.25 < 1/a \leq 2.5$

gdzie:  $E$  - moduł Younga,  
 $P$  - obciążenie znacznika,  
 $2 a_d$  - długość przekątnej odcisku piramidki,  
 $H_v$  - twardość wg Vickersa,  
 $H_p = 0.5 P/a_d^2$  - oczekiwana twardość wg Vickersa,  
 $c_o$  - całkowita długość pęknięcia typu półołówka lub Palmquista,  
 $l_o$  - długość pęknięcia mierzona od brzegu wcisku piramidki.

Podane wyniki są średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.

Oznaczanie współczynnika  $K_{Ic}$  metodą 4-punktowego zginania belki z nacięciem daszkowym, zaproponowanym przez Chevrona (CVNB), polega na zrobieniu nacięcia na belce z badanego materiału i następnie zginaniu jej ze stałą szybkością, aż do momentu złamania [82]. Nacięcie na belce do zginania było wykonywane za pomocą ostrza o grubości 50  $\mu\text{m}$ ; głębokość nacięcia 100, 150, 300 lub 1000  $\mu\text{m}$ . Szybkość zginania próbki - 1  $\mu\text{m/s}$ . Wyniki pomiarów podano jako średnią arytmetyczną z 5 pomiarów. Wartość współczynnika  $K_{Ic}$  liczono ze wzoru (18):

$$K_{Ic} = \frac{F}{w\sqrt{h}} \sqrt{\left( \frac{1}{2} \frac{dC_{tr}^*}{d\alpha} \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha - \alpha_0} \right)} = \frac{F}{w\sqrt{h}} Y^* \quad (18)$$

gdzie:  $F$  - zastosowane obciążenie,  
 $w$  - szerokość próbki do badań,  
 $h$  - wysokość nacięcia,  
 $\alpha = a/h$ ,  $\alpha_0 = a_0/h$  i  $\alpha_1 = a_1/h$   
 $a_0$  - głębokość nacięcia mierzona do wierzchołka daszka nacięcia,  
 $a_1$  - głębokość nacięcia mierzona do podstawy daszka nacięcia,  
 $C_{tr}^* = E(1 - \gamma^2) \cdot w \cdot C_{tr}$  (wartość bezwymiarowa),  
 $C_{tr}$  - stała bezwymiarowa próbki z trapezoidalnym czołem nacięcia,  
 $E$  - moduł Younga,  
 $Y^*$  - współczynnik określający geometrię nacięcia.

Mikrotwardość próbek materiałów ceramicznych została wyznaczona metodą wciskania piramidki diamentowej w wyszlifowaną powierzchnię materiału pod obciążeniem 49 N [83]. Pomiary wykonano mikrotwardościomierzem Vickersa. Twardość materiału była wyliczana ze wzoru (19):

$$H_v = 0.4636 \cdot P/a_d^2 \quad (19)$$

gdzie:  $H_v$  - twardość wg Vickersa,  
 $P$  - obciążenie znacznika,  
 $a_d$  - długość przekątnej odcisku piramidki w materiale.

Wyniki podano jako średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.



### Badania mikrostrukturalne

Morfologię ziaren proszków ceramicznych, przełomów próbek i defekty powstałe w procesie formowania wtryskowego były badane przy użyciu mikroskopu skaninowego typ Jeol JXA-840 sprzężonego z fluorescencyjną mikrosondą rentgenowską. Powierzchnia wyszlifowanych złądów próbek tworzyw ceramicznych była badana przy użyciu mikroskopu optycznego Jeol JSM-T 300.

## 5. ROLA ŚRODKÓW POŚLIZGOWO-WIĄZĄCYCH W FORMOWANIU WTRYSKOWYM WYROBÓW Z CERAMIKI TLENKOWEJ

### 5.1. CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW CERAMICZNYCH I ŚRODKÓW POŚLIZGOWO-WIĄZĄCYCH

W badaniach użyto trzech rodzajów proszków tlenku glinu (A16 SG i XA-4000SG z Alcoa i ZS-402/M z Martinswerk) i dwu rodzajów proszków tlenku cyrkonu IV, stabilizowanego tlenkiem itru (TZ-3YS z Tosoh i PSZ-Y5 z Unitec Ceramics). Wybrane do badań proszki różniły się między sobą średnią wielkością ziaren i ich rozkładem wielkości. Skład chemiczny, granulometryczny i podstawowe dane fizyczne proszków zebrano w tabeli 10.

Tlenek glinu A16 SG jest doskonale spiekającym się proszkiem, rekomendowanym do wytwarzania cienkościennych wyrobów ceramicznych o wysokiej gęstości i wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Bimodalny proszek XA4000 SG jest przeznaczony głównie do odlewania, zarówno wyrobów cienkościennych, jak i grubościennych. Jest on również polecany do formowania wtryskowego. Jego nowszym odpowiednikiem jest niedawno wprowadzony do produkcji proszek oznaczony symbolem A15 SG. Proszek ZS-402/M jest typowym proszkiem bimodalnym przeznaczonym do odlewania, wytłaczania czy formowania wtryskowego. Jest on dotowany tlenkiem magnezu w ilości 0.1 % wag. w celu ograniczenia rozrostu ziaren w procesie spiekania.

Tlenek cyrkonu TZ-3YS jest przeznaczony do wytwarzania wysokojakościowych wyrobów metodą prasowania, odlewania i wtrysku. Charakteryzuje się on niską temperaturą spiekania. Wszystkie wyżej wymienione proszki są otrzymywane metodami chemicznymi z wyjątkiem proszku PSZ-Y5, który jest produkowany metodą topienia w piecu elektrycznym łukowym i rozdrabniany mechanicznie do pożądanego uziarnienia. Charakteryzuje się on dość wysoką temperaturą spiekania i dość dużą ilością zanieczyszczeń w porównaniu do pozostałych proszków. Zalecany jest do formowania wtryskowego, odlewania i prasowania. Skład granulometryczny trzech proszków tlenku glinu w postaci histogramów i krzywych sumacyjnych w funkcji wielkości ziaren przedstawiono na Rys. 25, a proszków cyrkonowych na Rys. 26.

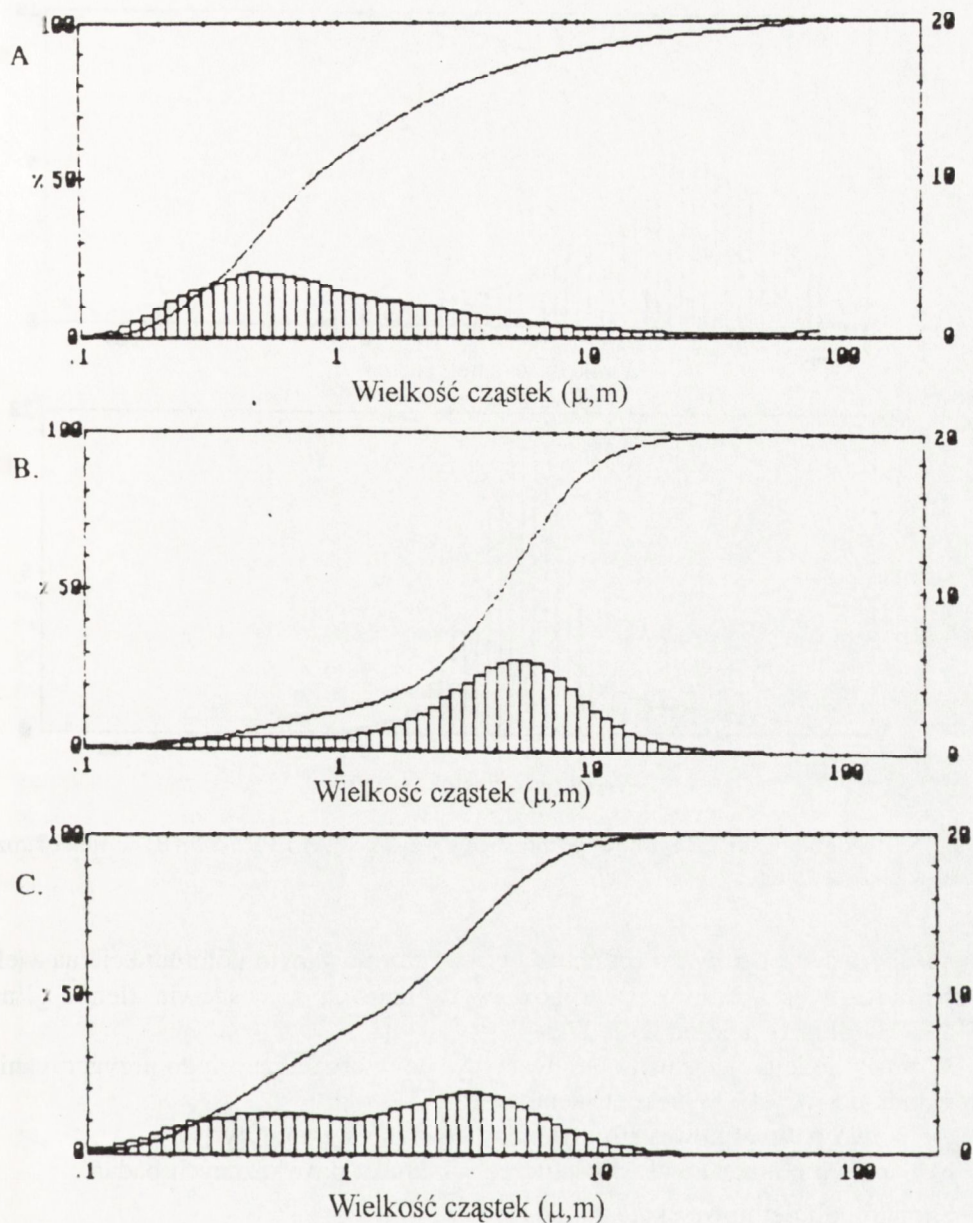
Właściwe dobranie składu ziarnowego proszku ceramicznego do zestawu mie-

Tabela 10. Charakterystyka proszków ceramicznych.

Własności	Tlenek glinu			Tlenek cyrkonu	
	A16 SG	XA4000	ZS-402/M	TZ-3YS	PSZ-Y5
Skład chemiczny w % wagowych					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.5	99.7	99.8	<0.005	<0.10
ZrO <sub>2</sub>				94.80	94.50
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5.19	5.00
SiO <sub>2</sub>	0.025	0.04	<0.01	<0.002	<0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.04	0.02	<0.002	
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.08	<0.10		<0.10
CaO	0.01	0.08	0.03	<0.003	
MgO	0.05		0.10		<0.10
Średnia wielkość ziaren, μm	0.79	4.25	1.60	0.58	2.30
Gęstość właściwa, g/cm <sup>3</sup>	3.95	3.95	3.95	6.05	6.10
Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /g	10.44	3.95	8.60	7.0	3.0
Postać krystalograficzna	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	m,t,c-Z
Rozkład ziarnowy	ciągły	bimodal.	bimodal.	ciągły	bimodal.
Gęstość nasypowa, kg/m <sup>3</sup>	0.90	1.15	1.10	1.22	1.20
Gęst. nasypowa po utrząsaniu, kg/m <sup>3</sup>	1.12	1.65	1.68	1.35	1.59
Współczynnik kształtu	1.2-1.4	1.4-1.5	1.3-1.5	1.0-1.2	1.2-1.5

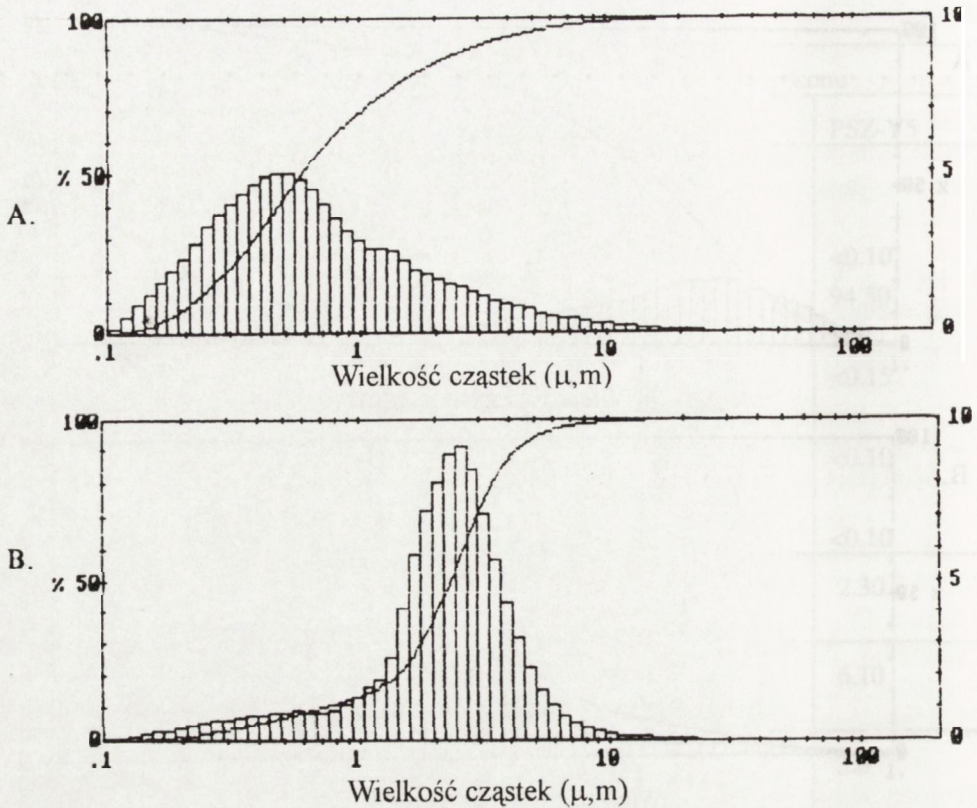
szanki masy wtryskowej jest niesłychanie ważne, ponieważ w istotnym stopniu wpływa to na skurczliwość elementów ceramicznych po wypaleniu, a także na ich tolerancje wymiarowe. Zatem chcąc uniknąć dodatkowej kalibracji wymiarów wy-





Rys. 25. Histogramy składu ziarnowego proszków: A16 SG (A), A4000 SG (B) i ZS-402/M (C) w funkcji rozkładu wielkości ziaren.

tworzonych wyrobów, niezbędne jest zapewnienie jak najlepszego upakowania ziaren w zaformowanym półprodukcie. Skład ziarnowy wyjściowego proszku ceramicznego ma też istotny wpływ na właściwości reologiczne masy wtryskowej. Wpływ



Rys. 26. Histogramy składu ziarnowego proszków TZ-3YS (A) i PSZ-Y5 (B) w funkcji rozkładu wielkości ziaren.

objętości cząsteczek proszku ceramicznego w zaformowanym półprodukcie na wielkość skurczliwości liniowej wyrobów wytwarzanych na osnowie tlenku glinu ZS-402/M zobrazowano na Rys. 27.

W pracy niniejszej zastosowano dwa typy spoiw organicznych do przygotowania mieszanek do wtrysku wysokociśnieniowego:

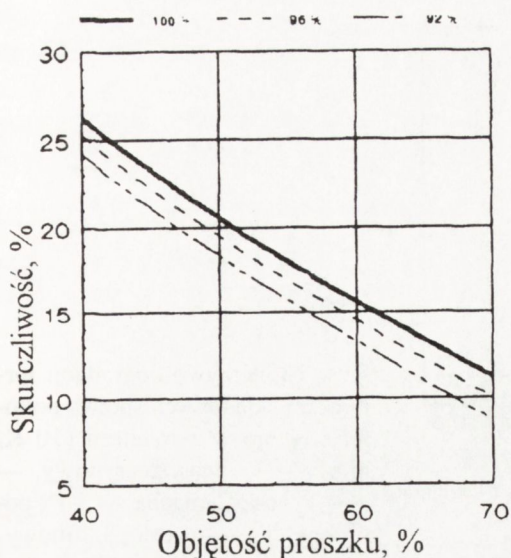
- a) spoiwo poliolefinowe, którego skład wybrano z literatury [12],
- b) i spoiwo polioctanowe, opracowane w ramach prowadzonych badań.

Spoiwo poliolefinowe składało się z:

- |                       |            |
|-----------------------|------------|
| - polipropylenu;      | 20 cz.wag. |
| - wosku parafinowego; | 66 cz.wag. |
| - wosku Carnauba;     | 10 cz.wag. |
| - kwasu stearynowego; | 4 cz.wag.  |

Podstawowe własności wosków, polimerów i środków poślizgowych stosowanych do przygotowywania mieszanek wtryskowych do formowania wysokociśnie-





Rys. 27. Zależność skurczliwości wypalania tworzyw z tlenku glinu w funkcji zawartości proszku ceramicznego (ZS-402/M) w zestawie masy wtryskowej (wtrysk wysokociśnieniowy, spoiwo poliolefinowe).

zanieczyszczeń. Użyty w zestawie mieszanki wtryskowej kwas stearynowy pełnił w nim parę zadań, a mianowicie, po pierwsze, służył jako plastyfikator dla polimeru (PP), po drugie, jako smar zewnętrzny ułatwiający poślizg ziarn proszku ceramicznego wzdłuż ścian maszyny wtryskowej i ścian formy wtryskowej, i po trzecie, jako środek powierzchniowo czynny ułatwiający zwilżanie ziaren proszku ceramicznego przez pozostałe składniki spoiwa. Oba ostatnie składniki spoiwa, воск Carnauba i kwas stearynowy, są związkami polarnymi i decydują o własnościach zwilżających i smarujących spoiwa. Krzywe degradacji termicznej poszczególnych składowych spoiwa poliolefinowego pokazano na Rys. 28.

Skład wyjściowy spoiwa polioctanowego, zaproponowany do zastosowania w mieszance wtryskowej, był następujący:

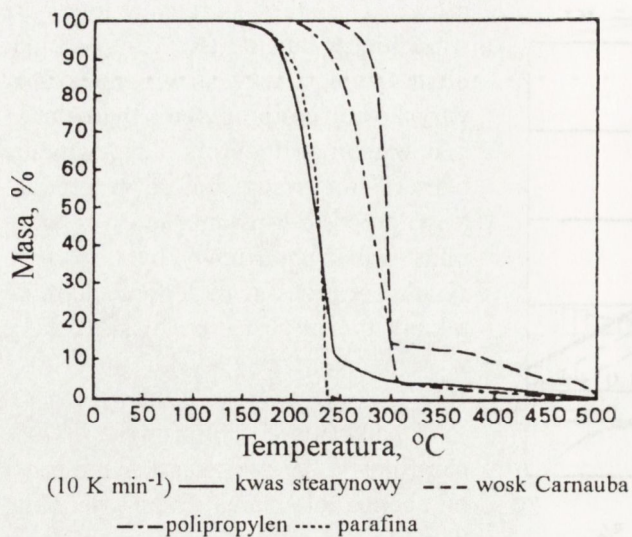
- polimer polioctanowy ; 80.0 cz.wag.
- воск C ; 5.0 cz.wag.
- воск E ; 10.0 cz.wag.
- воск S ; 5.0 cz.wag.

W powyższym zestawie polimer polioctanowy pełnił rolę składnika głównego, którego zadaniem było zapewnienie geometrii i odpowiedniej wytrzymałości wyrobom po zaformowaniu. Polimer polioctanowy został wyselekcjonowany jako jeden ze składników nowo opracowywanego spoiwa dla mieszanek mas do formowania

niowego zostały przedstawione już wcześniej w tabeli 4 (rozdz.3.3). Zadaniem użytego w zestawie mieszanki wtryskowej polipropylenu było utrzymanie geometrii wyrobu i zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości półproduktu po procesie usuwania spoiwa. Natomiast воск parafinowy był głównym składnikiem zestawu. Jego cechą charakterystyczną jest dość niska lepkość w temperaturze wtrysku (w 150 - 160 °C).

Oba składniki, polipropylen i воск parafinowy, są związkami niepolarnymi i pełnią rolę bierną w zestawie. Składniki te nie rozpuszczają się w sobie nawzajem. Воск Carnauba jest związkiem organicznym charakteryzującym się wysoką wytrzymałością mechaniczną. Składa się on głównie z estrów organicznych (85 %) i małych ilości kwasów (4 %), alkoholi (3 %) i innych





**Rys. 28.** Krzywe degradacji termicznej składowych spoiwa poliolefinowego w powietrzu (10 K/min): — kwas stearynowy, —  wosk Carnauba, ---  polipropylen, .....  wosk parafinowy.

wtryskowego z uwagi na swoją słabą odporność na korozję chemiczną w środowisku silnie kwaśnego otoczenia. Ta negatywna z punktu widzenia producentów i użytkowników elementów z tworzyw polioctanowych cecha, okazała się bardzo użyteczną w procesie usuwania spoiwa z zaformowanego półproduktu. Wystarczyło zapewnić tylko odpowiednio kwaśne środowisko (osiągnięte przez dodatek kwasu azotowego), podwyższyć temperaturę otoczenia, i proces degradacji polioctanu przebiegał odpowiednio szybko dla potrzeb technologii formowania wtryskowego, a ściślej mówiąc dla procesu usuwania spoiwa z zaformowanego półproduktu. Ponadto polimer polioctanowy cechuje się doskonałą wytrzymałością mechaniczną i dużą sztywnością po zaformowaniu, a także dość wysoką temperaturą topnienia (175 °C). Wosk C został użyty w celu obniżenia lepkości układu w temperaturze formowania, a także pełnił rolę częściowo składnika termoplastycznego, utrzymującego geometrię wyrobów po usunięciu polioctanu z półproduktu. Oba ww. składniki pełniły rolę składników biernych spoiwa. Wosk S technicznej czystości jest mieszaniną kwasów montanowych otrzymywanych w procesie utleniania surowych wosków. Składa się on z prostych łańcuchów węglowodorowych i grup nasyconych kwasów karboksylowych (długość łańcuchów: C<sub>25</sub> - C<sub>32</sub>). Wosk E jest estrem kwasów montanowych i glikolu etylowego. Estry wosków montanowych są kompatybilne z polarnymi i niepolarnymi polimerami z uwagi na fakt, że posiadają cząsteczki polarne i długie niepolarne łańcuchy w swoim składzie. Zatem jedna część cząsteczki estru kwasu montanowego może działać w zestawie mieszanki wtryskowej jako środek poślizgowy wewnętrzny, a druga część cząsteczki jako środek poślizgowy zewnętrzny i środek ułatwiający wyjmowanie zaformowanego półproduktu z formy. Jak dotąd woski montanowe są jedyną znaną grupą środków poślizgowych stosowanych w kompozy-



cji z polimerami organicznymi, które łączą w sobie własności środka poślizgowego zewnętrznego ze zdolnością oddzielania zaformowanego półproduktu od formy. Inną zaletą wosków montanowych jest ich dość wysoka temperatura początku procesu parowania stopionego wosku (powyżej 220 °C), co pozwala stosować je w mieszaninach mas wtryskiwanych w temperaturach do 200 °C.

Dla wyjaśnienia należy dodać, że mówiąc o środku poślizgowym wewnętrznym (*internal lubricant*) mamy na myśli takie jego działanie, w wyniku którego następuje polepszenie przepływów masy wtryskowej. Natomiast przez środek poślizgowy zewnętrzny rozumiemy takie działanie wosku, które:

- ułatwia uwalnianie elementu z formy (własność tę mają tylko związki polarne o dużych molekułach mogące tworzyć film na powierzchni formy),
- reguluje topliwość układu,
- wpływa na gładkość powierzchni zaformowanego półproduktu.

Użyty w pracy wosk S wykazuje typowe własności środka poślizgowego zewnętrznego, a wosk E łączy w sobie działanie środka poślizgowego zewnętrznego (~ 20%) i środka poślizgowego wewnętrznego (~ 80%). Lepkość wosku S w temperaturze 120° C wynosi ~15 mm<sup>2</sup>/s, a wosku E ~ 20 mm<sup>2</sup>/s.

## 5.2. CERAMIKA Z TLENKU GLINU

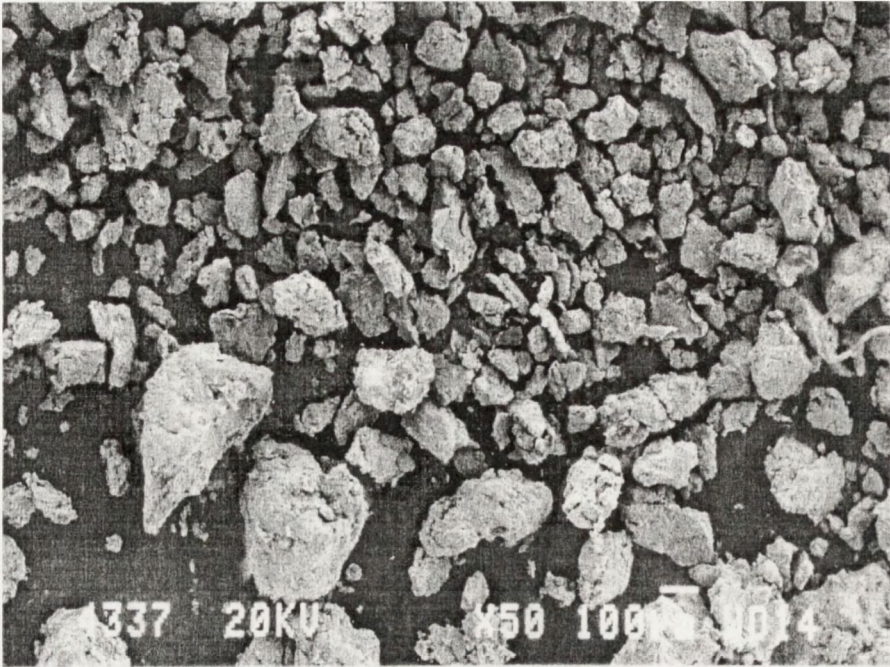
### 5.2.1. Przygotowanie granulatu do wtrysku

Granulat do formowania wtryskowego został przygotowany wg następującego schematu:

- proszek ceramiczny suszono wstępnie w temperaturze 250° C przez 24 godziny,
- następnie temperaturę proszku obniżano do 120° C,
- do ochłodzonego proszku dodawano składniki czynne spoiwa i zestaw miesza-no przez okres 2 godzin,
- składniki bierne spoiwa topiono w hermetycznie zamkniętym mieszadle dwu-wałowym w temperaturze 140 - 160°C,
- stopione składniki bierne spoiwa wprowadzano do wstępnie przygotowanego proszku ceramicznego,
- całość mieszaniny podgrzewano, nieustannie mieszając, do temperatury 160° C w przypadku spoiwa poliolefinowego lub do 176 - 178°C, w przypadku spoiwa polioctanowego,
- po 10 minutach mieszania w maksymalnej temperaturze zestaw chłodzono do temperatury pokojowej.

Uzyskany w ten sposób granulat posiadał ziarna dochodzące nawet do wielkości 5 mm. Dlatego też był następnie kruszony do uziarnienia poniżej 0.9 mm w kruszarce walcowej i przechowywany w plastikowych pojemnikach. Jednorazowo przygotowywano 8 kg granulatu do każdego eksperymentu. Kształt ziarn granulatu cyrkono-wego pokazano na Rys. 29.





Rys. 29. Morfologia ziarn granulatu cyrkonowego do formowania wtryskowego wysokociśnieniowego.

### 5.2.2. Próby wstępnego określenia parametrów wtrysku wysokociśnieniowego

Podstawowe parametry masy wtryskowej i procesu formowania można w przybliżeniu wyliczyć przed przystąpieniem do czynności eksperymentalnych. Dotyczy to głównie stopnia upakowania proszku ceramicznego w formie, temperatury formowania i minimalnego ciśnienia wtrysku. Empiryczne wzory do takich wyliczeń zostały opracowane przez Hausa i Germana [81].

Bardzo pomocną przy komponowaniu zestawów mas wtryskowych jest też znajomość lepkości mieszanki wtryskowej w zakresie temperatur formowania. Jest to ważne zwłaszcza z punktu widzenia powtarzalności procesu przygotowania granulatu do formowania wtryskowego i może być traktowane jako test jakościowy przygotowywanych partii granulatu. Do tego celu stosowane są przede wszystkim wiskozymetry kapilarne, zwane też plastometrami wytłaczającymi (*capillar rheometer, extrusion plastometer*) [82]. Zasada ich działania jest oparta na przetłaczaniu stopionej mieszanki wtryskowej przy znanej szybkości przez kapilarę o średnicy 2 mm i mierzeniu oporów przepływu. Z reguły mierzone lepkości mieszanek do formowania wtryskowego znajdują się w przedziale 800 - 2000 Pa.s. Niestety autor nie dysponował tego typu wiskozymetrem w trakcie prowadzonych eksperymentów.

Wzory empiryczne (wg Hausa) do obliczania stopnia upakowania proszku w formie ( $V$ ), temperatury formowania ( $T_m$ ) i minimalnego ciśnienia formowania



( $P_p$ ) zostały podane poniżej:

$$V = - 3.36 Ar - 0.5 P + 75.6 \quad (12)$$

$$T_m = - 0.5 D - 0.55 T_d + 13.6 Ar - 0.64 V + 168 \quad (13)$$

$$P_p = 1.52 S_w + 8.9 Ar + 0.21 P + 0.20 V - 29 \quad (14)$$

gdzie: Ar - współczynnik kształtu ziaren proszku,

P - zawartość polimeru głównego, %,

D - średnia wielkość ziaren proszku,  $D_{50}$ ,  $\mu\text{m}$ ,

$T_d$  - gęstość upakowania proszku przy utrząsaniu, %,

$S_w$  - przedział rozkładu granulometrycznego proszku ceramicznego,  $\mu\text{m}$ .

Korzystając z powyższych wzorów obliczono stopień upakowania proszku ceramicznego w formie i temperaturę formowania dla trzech zestawów mas wtryskowych, bazujących na tlenku glinu ZS-402/M i TZ-3YS, porównano je do wartości ustalonych drogą eksperymentalną. Uzyskane dane zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Obliczone i wyznaczone eksperymentalnie parametry wtrysku.

Własność	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /spoiwo poliolefinowe obl./eksper.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /spoiwo polioctanowe obl./eksper.	ZrO <sub>2</sub> /spoiwo polioctanowe obl./eksper.
Stopień wypełnienia forny przez proszek ceramiczny (V), %	69.0 / 66.9	62.5 / 59.1	63.0 / 50.0
Temperatura formowania ( $T_p$ ), °C	142.6/160.0	147.5/180.0	151.3/185.0

Wyliczone wartości stopnia upakowania ziaren w formie w przypadku proszku bimodalnego, ZS-402/M wykazują wysoki stopień zgodności z wartościami eksperymentalnymi, rzędu 0.94 -0.96, który jest dużo wyższy niż sugerowany przez autorów opracowanego wzoru (0.80). Natomiast w przypadku proszku o rozkładzie ziarnowym ciągłym, TZ-3YS, współczynnik korelacji był równy 0.80.

Odnośnie temperatur formowania, współczynnik korelacji we wszystkich rozważanych przypadkach mieścił się w przedziale 0.82 - 0.89, i był wyższy (0.79) [12].

Jak można wnioskować z wyżej przedstawionych danych, wyprowadzone wzory empiryczne pomagają tylko w przybliżeniu zorientować się w rzeczywistych parametrach mas wtryskowych, natomiast rzeczywiste parametry muszą być ustalone na drodze badań eksperymentalnych. Należy też mieć na uwadze fakt, że zostały one wyprowadzone dla proszków metali, które charakteryzują się znacznie większą średnią wielkością ziarn w porównaniu do proszków ceramicznych (20-30  $\mu\text{m}$  w porównaniu do 0.5-3.0  $\mu\text{m}$ ) i dla typowego zestawu spoiwa polipropylenowo-woskowego. Stąd też

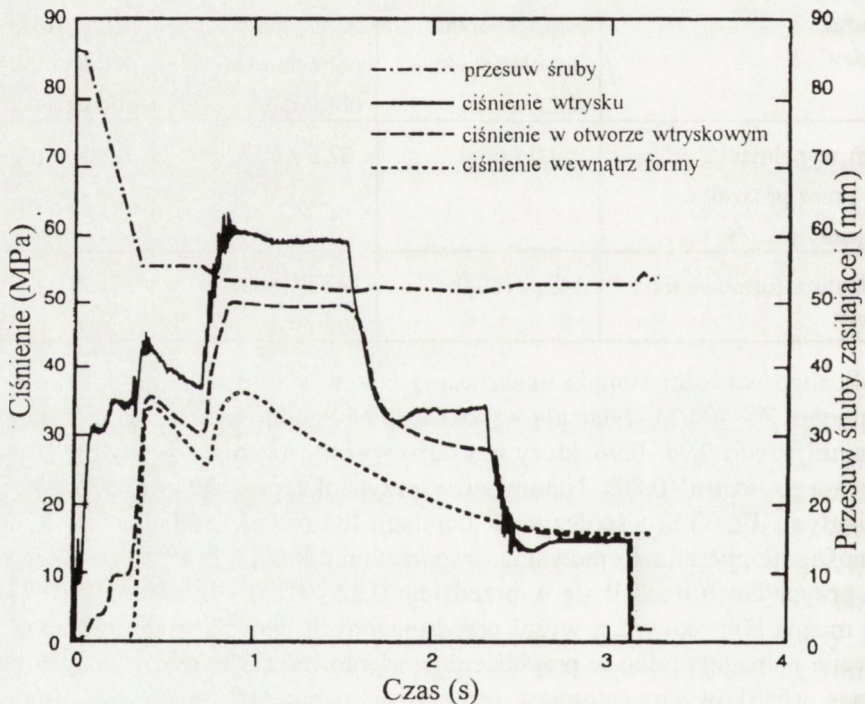
stosowalność tych wzorów może mieć ograniczone zastosowanie przy opracowywaniu nowych, niekonwencjonalnych kompozycji spoiw do formowania wtryskowego.

### 5.2.3. Wyroby formowane przy użyciu spoiw poliolefinowych

Pierwsze eksperymenty w zakresie formowania wtryskowego wysokociśnieniowego rozpoczęto stosując mieszankę wtryskową opartą na tlenku glinu i spoiwie poliolefinowym, podanym w rozdz. 5.1. Wszystkie eksperymenty formowania wtryskowego były wykonane przy użyciu maszyny wtryskowej typ Battelfeld BA 350 CD, w pełni zautomatyzowanej i sterowanej komputerowo, ze stałą rejestracją każdego wtrysku. W oparciu o obliczoną wstępnie zawartość tlenku glinu w mieszance wtryskowej i obliczoną temperaturę wtrysku, wykonano wstępną serię eksperymentów. W trakcie eksperymentów przyjęto za najkorzystniejszą:

- temperaturę wtrysku równą  $160^{\circ}\text{C}$ ,
- zawartość tlenku glinu (ZS-402/M) w mieszance 66.8 %,
- ciśnienie wtrysku w zakresie 650 - 700 bar.

Typowe krzywe rozkładu ciśnienia podczas procedury formowania wtryskowego przedstawiono na Rys.30.



Rys. 30. Typowe przebiegi krzywych ciśnienia w czasie procesu formowania mieszanki zawierającej tlenek glinu i spoiwo poliolefinowe:

przesuw śruby zasilającej (— · — · —), ciśnienie wtrysku mierzonego w ustniku formy (—), ciśnienie masy w otworze wtryskowym (— · — · —) i ciśnienie w środku formy (— · — · —).



Przy dobieraniu powyższych parametrów zwracano głównie uwagę na łatwość przesuwu stopionej masy w cylindrze, łatwość formowania i uwalniania zaformowanych elementów z formy wtryskowej i ich wygląd zewnętrzny po zaformowaniu. Z trzech zastosowanych tlenków glinu za najkorzystniejszy uznano tlenek typu bimodalnego ZS-402/M, a następnie w kolejności XA-4000 SG i A16 SG. Przy ocenie przydatności proszku do formowania wtryskowego brano pod uwagę 2 kryteria: maksymalną zawartość proszku w kompozycji, która pozwalała jeszcze na formowanie i stopień spieczenia wyrobów z maksymalną zawartością danego proszku. Maksymalne zawartości udziału tlenku glinu w mieszance wtryskowej, wyznaczone eksperymentalnie, wynosiły:

- a) dla ZS-402/M - 66.8 % obj.,
- b) dla XA-4000 SG - 65.0 % obj.,
- c) dla A16 SG - 56.0 % obj.

Natomiast stopień spieczenia wyrobów z poszczególnych kompozycji wypalonych w temperaturze 1650° C przez okres 1.0 godz. przedstawiał się następująco:

- a) 98.0 % gęstości teoretycznej,
- b) 97.2 % gęstości teoretycznej,
- c) 96.0 % gęstości teoretycznej.

Biorąc po uwagę powyższe dane uznano tlenek glinu, ZS-402/M, za najbardziej korzystny proszek do formowania wtryskowego wysokociśnieniowego. Stosując jako standardowy zestaw: proszek ZS-402/M w ilości 66.8 % obj. i spoiwo poliolefinowe, zaformowano szereg wyrobów o zmiennej geometrii i zmiennej grubości ścianek (belki do badania własności mechanicznych, dysze, końcówki wytłaczające i tygle). Proces usuwania spoiwa z półproduktów przeprowadzono metodą degradacji termicznej z kontrolowaną szybkością wzrostu temperatury, zarówno w powietrzu jak i w atmosferze azotu. Szybkość wzrostu temperatury wahała się od 0.5 do 5.0° C/godz. w zakresie temperatur od 20 do 220° C. Pomimo opracowania kilkunastu krzywych degradacji termicznej i przeprowadzenia szeregu eksperymentów, trudno było wyeliminować defekty pochodzące z tego procesu, zwłaszcza w przypadku wyrobów o grubości ścianki powyżej 3 - 4 mm. Typowe defekty, które ujawniły się po procesie usuwania spoiwa lub procesie wypalania, pochodzące częściowo z niewłaściwie dobranych parametrów wtrysku lub z procesu usuwania spoiwa, przedstawiono poniżej:

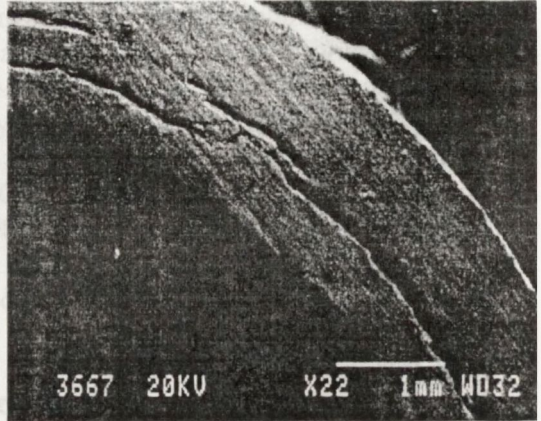
- a) mikropęknięcia powstałe w wyniku działania naprężeń pochodzących z procesu formowania (Rys.31),
- b) cylindryczne rozwarstwienia pochodzące z niejednorodności mieszanki oraz z naprężeń powstałych w trakcie procesu chłodzenia (Rys.32),
- c) pęknięcia w miejscu zetknięcia się 2 strumieni masy wtryskowej, tzw. *weld lines*, (Rys.33),
- d) pęknięcia w środku wyrobów jako skutek działania nadciśnienia gazów tworzących się w czasie degradacji termicznej spoiw organicznych w trakcie procesu usuwania spoiwa (Rys.34).



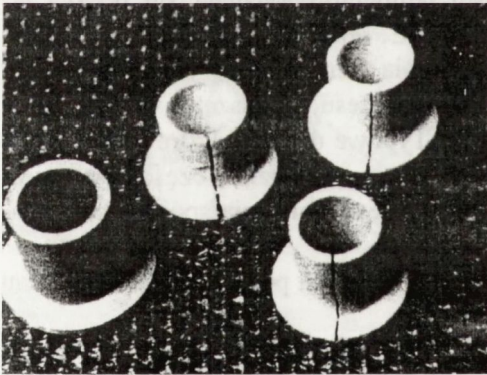
O ile defekty zobrazowane na Rys. 31 - 33 można było usunąć poprzez właściwe dobranie parametrów wtrysku, dłuższy czas ujednorodniania mieszanki, o tyle defektów tworzących się w trakcie procesu degradacji termicznej spoiwa nie można wyeliminować całkowicie. Defekty te miały zdecydowanie negatywny wpływ na spiekalność, wytrzymałość mechaniczną i deformację wytwarzanych wyrobów ceramicznych.



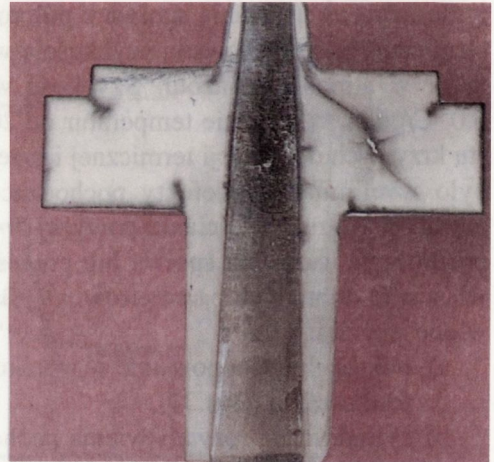
Rys. 31. Mikropęknięcia na powierzchni wyrobu ceramicznego tworzące się w trakcie podgrzewania go do temperatury 150 °C; efekt działania resztkowych naprężeń pochodzących z procesu formowania wtryskowego.



Rys. 32. Pęknięcia obwodowe części cylindrycznej powstałe ze złego wymieszania granulatu i utworzenia się tekstury warstwowej w produkcji.



Rys. 33. Pęknięcia cylindryczne w miejscu zetknięcia się dwóch strumieni masy wtryskowej (*weld lines*).



Rys. 34. Pęknięcia w środku cylindrycznej części dyszy po procesie usuwania spoiwa w temperaturze 220° C; skutek działania nadciśnienia gazów powstałych w procesie degradacji spoiwa.



#### 5.2.4. Wyroby formowane przy użyciu spoiw polioctanowych

Nowy typ spoiwa oparty na żywicy polioctanowej opracowany w ECN i szczegółowo opisany w rozdziałach 3.3, 3.4 i 5.1 niniejszej monografii, został użyty do wytwarzania granulatu do formowania wtryskowego wysokociśnieniowego. Ewentualną zaletą nowego systemu było to, że proces usuwania spoiwa został znacznie uproszczony i sprowadzony do relatywnie krótkiego czasu, od 1 do 8 godz. Proces ten, co najważniejsze, nie był już źródłem powstawania wad w wyrobach. Jednakże z uwagi na specyficzne własności nowego spoiwa temperatura wtrysku uległa podwyższeniu, z 160 do 185° C, podniesiono ciśnienie formowania z 600 - 800 do 1000 - 1200 bar i zmniejszono zawartość proszku tlenku glinu w granulacie do ilości około 60 % obj. Kwas stearynowy został całkowicie wycofany z kompozycji spoiwa, a jego rolę przejęły 2 woski: wosk S i E [83].

Wyjściowy zestaw masy wtryskowej bazującej na spoiwie polioctanowym i tlenku glinu ZS-402/M przedstawiał się następująco:

80.0 % wag. (57.0 % obj.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16.6 % wag. (33.1 % obj.)	polimer
3.4 % wag. ( 9.9 % obj.)	woski.

Następnie z powyższego zestawu zaformowano szereg wyrobów, począwszy od drobnej galanterii ceramicznej do pojemników ceramicznych o długości 100 mm włącznie. Niektóre typy produkowanych wyrobów pokazano na Rys. Z1 - Z5, zamieszczonych w załączniku do niniejszej monografii.

Typowe parametry wtrysku stosowane przy formowaniu wyrobów z mieszanki bazującej na tlenku glinu i spoiwie polioctanowym zestawiono poniżej:

- temperatura ustnika formy	: 185° C,
- temperatura w strefie 3	: 175° C,
- temperatura w strefie 2	: 173° C,
- temperatura w strefie 1	: 170° C,
- temperatura masy	: 170° C,
- temperatura formy	: 140° C,
- obroty śruby	: 40 obr/min,
- ciśnienie formowania	: 1 000 bar,
- czas wtrysku	: 1 - 2 s,
- czas 1 cyklu formowania	: około 30 s.

Zaformowane wyroby ceramiczne zostały najpierw poddane procesowi usuwania spoiwa, a następnie zostały wypalane w piecu elektrycznym w temperaturze 1650° C przez okres 1 godz.

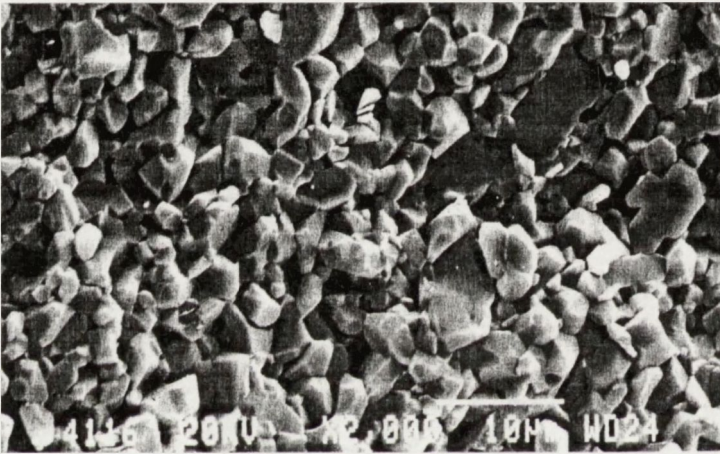
Własności wypalonych wyrobów zestawiono w tabeli 12. Przy czym wytrzymałość na zginanie została wykonana na próbkach bezpośrednio zaformowanych wtryskowo i wypalonych, bez żadnej dodatkowej obróbki mechanicznej (szlifowanie czy fazowanie brzegów).

Mikrostrukturę przełomu wyrobu ceramicznego z tlenku glinu o gęstości względ-



**Tabela 12.** Własności technologiczno-wytrzymałościowe tworzyw z tlenku glinu zaformowanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego.

Własności	Jednostki	Wartości
Skurczliwość całkowita	%	16.5 ± 0.2
Gęstość pozorna (stopień zagęszczenia)	g/cm <sup>3</sup> (%)	3.89 - 3.93 (98.0 - 99.0)
Wytrzymałość mechaniczna na zginanie (4-punktowe)	MPa	300 ± 27
Odporność na pękanie, K <sub>Ic</sub> (CVNB)	MPa.m <sup>1/2</sup>	4.6 ± 0.2
Moduł Weibula	-	11.9



**Rys. 35.** Mikrostruktura próbki tworzywa ceramicznego wykonanego z proszku ZS-402/M metodą HPIM. Gęstość próbki - 98.0 %.

nej 98.0 % pokazano na Rys. 35. Uzyskane tworzywo charakteryzowało się jednorodną mikrostrukturą. Wielkość ziaren tlenku glinu w tworzywie była w granicach od 0.9 do 5 µm. Zaobserwowano też obecność małej ilości porów o wielkości od 1 do 3 µm. Tolerancje wymiarowe wyznaczone dla 100 sztuk dysz kształtowały się w granicach od 0.2 do 0.5%, w zależności od miejsca pomiaru.

### 5.3. WYROBY Z TLENKU CYRKONU

Zaadaptowanie metody formowania wtryskowego do wytwarzania noży ceramicznych z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru wymagało dokonania szeregu udoskonaleń w opisanej w rozdz. 5.2 technologii formowania wyrobów z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Złożyło się na to parę przyczyn: po pierwsze, brak na rynku proszków tlenku cyrkonu o specjalnie zmodyfikowanym uziarnieniu, z przeznaczeniem do formowania wtryskowego; po drugie, specyficzne własności powierzchniowe proszków z tlenku cyrkonu stwarzające znaczne kłopoty technologiczne przy przygotowaniu mieszanek mas wtryskowych [84]. Ponadto noże ceramiczne posiadające płaski kształt i nietypowy dla formowania wtryskowego stosunek długości do grubości,  $L/D$ , mieszczący się pomiędzy 30 i 50, sprawiały trudności w formowaniu wtryskowym. Jak zaś wiadomo, metodę formowania wtryskowego stosuje się do kształtowania wyrobów o skomplikowanej geometrii, gdzie stosunek  $L/D$  jest z reguły poniżej przedziału wartości 5 do 10. Ponadto układ 3 otworów mocujących, usytuowanych w jednej linii prostej, stwarzał niebezpieczeństwo powstawania linii styku w zaformowanym produkcie [6]. Niemniej atrakcyjność samego produktu - noży ceramicznych, które w sposób zdecydowany zaczęły wypierać noże stalowe stosowane do cięcia plastików, papieru, taśm magnetofonowych i taśm video, wpłynęła na podjęcie prac adaptacyjnych techniki HPIM właśnie na tym produkcie.

Badania użytkowe noży wykazały, że noże ceramiczne z tlenku cyrkonu pracują wielokrotnie dłużej niż noże stalowe. W miejscach, gdzie urządzenia tnące pracują w sposób ciągły większość producentów folii plastikowych i papieru, woli stosować właśnie te noże, ponieważ pracują one zdecydowanie dłużej niż noże stalowe, przeciętnie przez okres od 3 do 6 miesięcy. Specjalnie ulepszone noże ceramiczne mogą być używane także do cięcia folii aluminiowych i miedzianych.

Przy rozważaniu najkorzystniejszej metody formowania noży ceramicznych wzięto pod uwagę następujące metody formowania wyrobów ceramicznych:

- a) prasowanie izostatyczne bloków ceramicznych, połączone z ich cięciem na płaskie płytki i wierceniem otworów mocujących,
- b) prasowanie jednoosiowe,
- c) odlewanie folii ceramicznej, połączone z jej cięciem na płytki o odpowiednich rozmiarach i wytłaczaniem otworów mocujących,
- d) formowanie wtryskowe.

Każdą z ww. metod zaformowano kilkadziesiąt sztuk noży, a następnie zestawiono ich zalety i wady, zarówno z punktu widzenia technologicznego, jak i ekonomicznego.

Pierwsza metoda gwarantowała doskonałą jednorodność materiału i wysokie parametry wytrzymałości mechanicznej produkowanych wyrobów. Jednakże ilość braków w trakcie wiercenia otworów była bardzo duża, rzędu 40 - 60 %. Ponadto duża ilość operacji obróbki maszynowej podnosiła znacznie koszty wytwarzania, co nie gwarantowało odpowiedniej ekonomiki procesu technologicznego.

Prasowanie jednoosiowe było uważane za jedną z najbardziej perspektywicznych metod formowania. Jednakże próby prasowania płytek o grubości 1 mm lub cieńszych stwarzały dużą ilość problemów; występowało około 50 % braków formierskich, a uzyskiwane wydajności były niskie, rzędu 20 sztuk/godz., z uwagi na stary typ prasy znajdującej się w dyspozycji autora.



Za pomocą metody odlewania folii uzyskiwano wprawdzie wyroby o żądanej grubości, niemniej jednak niska wydajność procesu i dość niskie własności mechaniczne wypalonych tworzyw nie gwarantowały właściwej ekonomiki i jakości wyrobów.

Ostatnią metodą, którą sprawdzono pod kątem przydatności do formowania noży ceramicznych była metoda wtrysku wysokociśnieniowego. Wysoka wydajność (240 sztuk/godz.) i w pełni zautomatyzowany cykl formowania zdecydowały, że zaadoptowano właśnie tę metodę do formowania noży ceramicznych, pomimo pewnych jej ograniczeń w zakresie formowania wyrobów o płaskim kształcie.

Już w fazie przygotowania granulatu do wtrysku poważnym problemem okazało się dobranie proszku o właściwej charakterystyce do przygotowania zestawu mieszanki masy formierskiej. Zastosowano dwa proszki tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru. Pierwszy, TZ-3YS, o rozkładzie ziarnowym ciągłym, ale o doskonałych własnościach spiekających i drugi, PSZ-Y6, o charakterystyce bimodalnej. Proszek PSZ-Y6 dawał wprawdzie zdecydowanie lepsze upakowanie ziaren w zaformowanym półprodukcie, niemniej jednak stopień spieczenia wyrobów był znacznie niższy niż w przypadku proszku TZ-3YS. Ponadto wielkość ziaren w finalnym produkcie była zbyt duża, by można było właściwie ukształtować ostrze noża; przy szlifowaniu których powstawała duża ilość wykruszeń na linii ostrza. Podobne zjawisko zaobserwowano też przy szlifowaniu ostrzy noży zrobionych z gruboziarnistego proszku ZTA.

Z tej też przyczyny do dalszych badań stosowany był tylko proszek TZ-3YS. W trakcie opracowania zestawu mieszanki wtryskowej przetestowano prawie 20 kompozycji. Najkorzystniejszą okazała się kompozycja o podanym poniżej składzie:

- proszek TZ-3YS ; 79.1 % wag. (45.7 % obj.)
- polimer polioctanowy ; 18.2 % wag. (45.0 % obj.)
- woski ; 2.7 % wag. ( 9.3 % obj.).

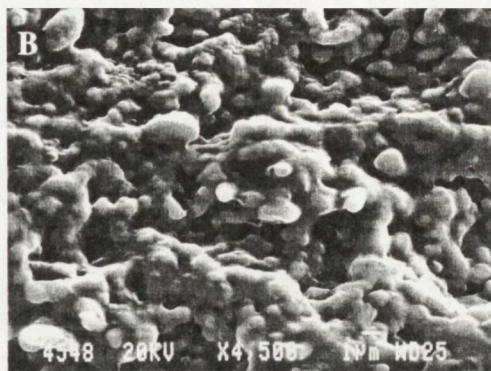
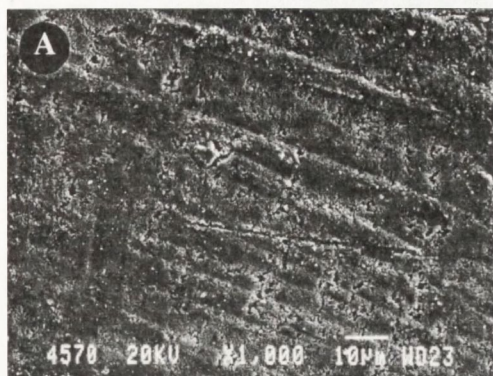
W trakcie przeprowadzonych eksperymentów koniecznym okazało się wprowadzenie do zestawu masy wtryskowej stearynianu wapnia, celem polepszenia zwilżalności ziaren proszku ceramicznego przez polimer główny i wspomżenia procesu uwalniania zaformowanych wyrobów z formy metalowej. Najkorzystniejsze parametry wtrysku noży ceramicznych, wyznaczone eksperymentalnie, ustalono na:

- temperatura ustnika ; 185 ° C,
- temperatura w strefie 1 ; 175 ° C,
- temperatura w strefie 2 ; 175 ° C,
- temperatura w strefie 3 ; 170 ° C,
- temperatura formy ; 140 ° C,
- ciśnienie wtrysku ; 1200 bar,
- czas wtrysku ; 2 s,
- czas chłodzenia ; 25 s,
- całkowity czas cyklu ; 27 s.

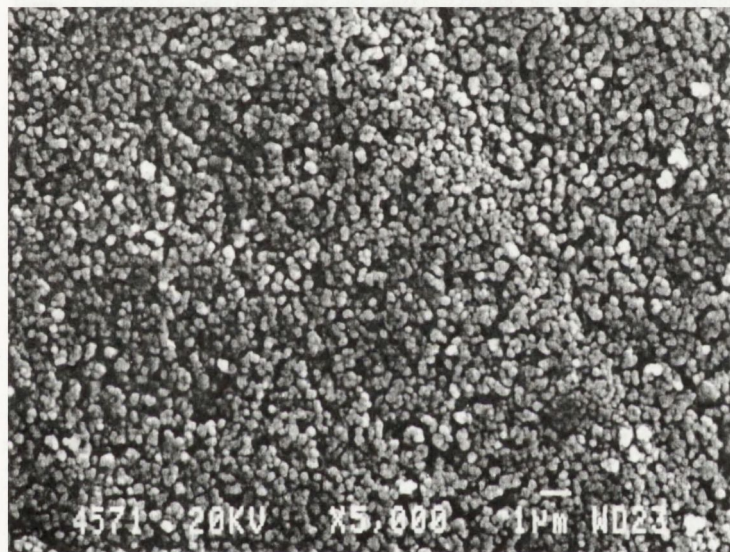
Powierzchnia półproduktu bezpośrednio po wtrysnięciu była bardzo równa i gładka,



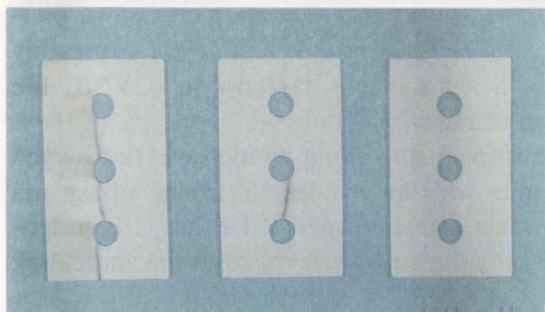
co zostało pokazane na Rys. 36 A i B, a jej wygląd po procesie usuwania spoiwa na Rys. 37. Widoczna na Rys. 37 porowata mikrostruktura tworzywa ma decydujący wpływ na łatwość usuwania spoiwa z półproduktu.



Rys. 36. Powierzchnia noża ceramicznego bezpośrednio po wtrysnięciu; na zdjęciu "A" widoczne drobne pory, a na zdjęciu "B" ziarna tlenku cyrkonu otoczone stopionym spoiwem.



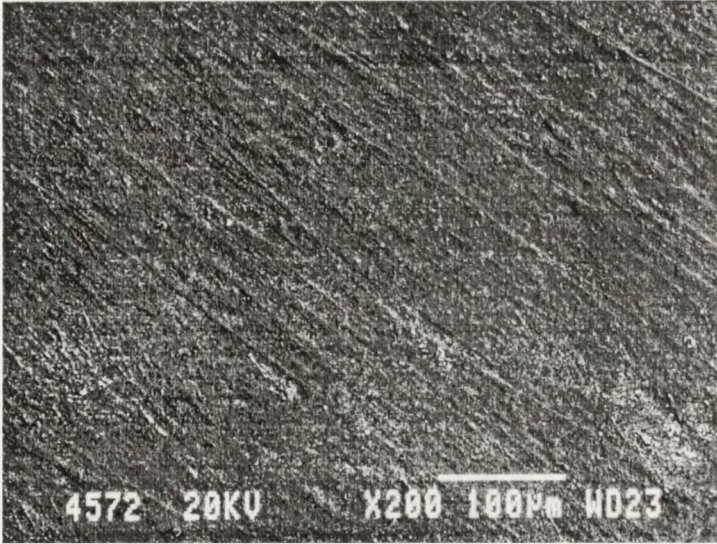
Rys. 37. Porowata, otwarta mikrostruktura powierzchni noża ceramicznego po procesie usuwania spoiwa.



Rys. 38. Widok ogólny noży ceramicznych po procesie wypalania w temperaturze 1450 °C. Na dwóch nożach, liczonych od lewej, widoczne są pęknięcia w miejscach styku dwóch strumieni masy wtryskowej.



Typowe pęknięcia noży, powstające dość często w miejscach styku 2 strumieni masy wtryskowej przedstawiono na Rys. 38, a powierzchnię noża ceramicznego po procesie wypalenia, a przed procesem szlifowania, na Rys. 39.



Rys. 39. Powierzchnia noża ceramicznego bezpośrednio po wypaleniu.

Własności technologiczne i mechaniczne tworzyw cyrkonowych, zaformowanych przy użyciu wcześniej analizowanych metod formowania, tzn:

- a) prasowania izostatycznego z proszku TZ-3YS,
- b) prasowania jednoosiowego z TZ-3YB, HSY-3YB i ZTA (ITME Warszawa),
- c) i formowania wtryskowego z TZ-3YS i PSZ-Y6,

zestawiono w tabeli 13.

Literka "B" przy kodach handlowych proszków cyrkonowych oznacza, że zawierają one niewielki dodatek środka organicznego wiążącego (binder) i zostały przygotowane za pomocą suszarni rozpyłowej. Próbkę do badań były formowane pod ciśnieniem 200 MPa w przypadku metody prasowania izostatycznego, a pod ciśnieniem 150 MPa przy użyciu prasowania jednoosiowego.

Wytrzymałość mechaniczna na zginanie tworzyw cyrkonowych została wyznaczona zarówno na zaprasowanych (CIP, CUP), jak i na zaformowanych wtryskowo belkach (HPIM), metodą zginania 4-punktowego, a także metodą pierścień na pierścień. Odporność tworzyw na pęknięcia, tzw. współczynnik  $K_{Ic}$ , został oznaczony metodą zginania 4-punktowego na belkach z nacięciem daszkowym (CVNB) lub metodą wcisku piramidki diamentowej na ostrzach noży.

Uzyskane wyniki badań pokazują, że stopień spieczenia wyrobów cyrkonowych z proszku TZ-3YB zaformowanych metodą wtrysku był jednak trochę niższy niż wyrobów zaformowanych metodą prasowania ciśnieniowego (CUP lub CIP), odpowiednio 99.5 i 100.0 %. Również niższe są parametry wytrzymałości mechanicznej,



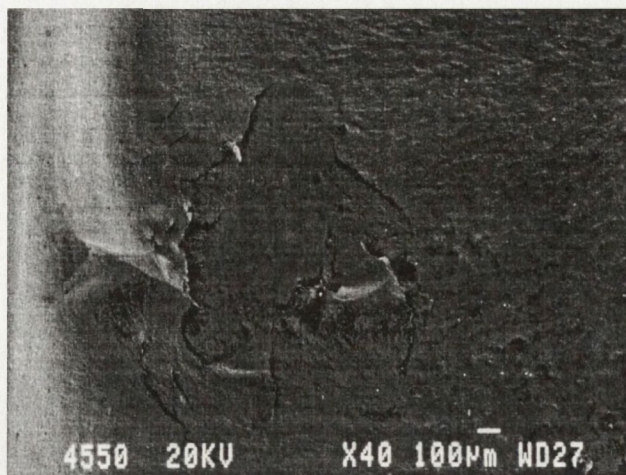
**Tabela 13.** Własności technologiczne i mechaniczne tworzyw cyrkonowych.

Metoda formowania - proszek/próbka	Tem./ czas wy-palania	Gęst. pozorna g/cm <sup>3</sup>	Skurcz- liwość całk. %	$\sigma_0$ , MPa	WM	$H_v$ , GPa	$K_{Ic}$ , MPa.m <sup>1/2</sup>	
							CVNB	Wcisk
HPIM								
TZ-3YS, nóż	1450/ 3	6.02 (99.5)	23.8 $\pm 0.3$	587 $\pm 98$	14.1	12.9 $\pm 0.3$		4.1 $\pm 0.2$
PSZ-Y6, nóż	1650/ 2	5.87 (97.0)	22.3 $\pm 0.3$	572 $\pm 60$	13.9	12.8 $\pm 0.3$		
TZ-3YS, belka nieszlifowana	1450/ 3	5.97 (98.6)	23.8 $\pm 0.3$	480 $\pm 45$	10.6		6.6 $\pm 0.2$	
PSZ-Y6, belka nieszlifowana	1650/ 2	5.87 (97.0)	22.3 $\pm 0.3$	450 $\pm 51$	9.0		6.8 $\pm 0.4$	
CUP								
TZ-3YB, belka oszlifowana	1500/ 3	6.05 (100)	23.5 $\pm 0.2$	940 $\pm 70$	13.7	12.5 $\pm 0.1$	4.8 $\pm 0.4$	4.1 $\pm 0.3$
HSY-3SD, belka oszlifowana	1500/ 3	6.02 (99.5)	22.2 $\pm 0.2$	690 $\pm 34$	16.9	12.3 $\pm 0.2$	5.8 $\pm 0.5$	5.4 $\pm 0.2$
ZTA, belka oszlifowana				324 $\pm 59$		21.9 $\pm 0.4$		3.6 $\pm 0.2$
CIP								
TZ-3YB, belka oszlifowana	1450	6.05 (100)	23.3 $\pm 0.2$	828 $\pm 74$	13.1	12.5 $\pm 0.1$	5.1 $\pm 0.2$	

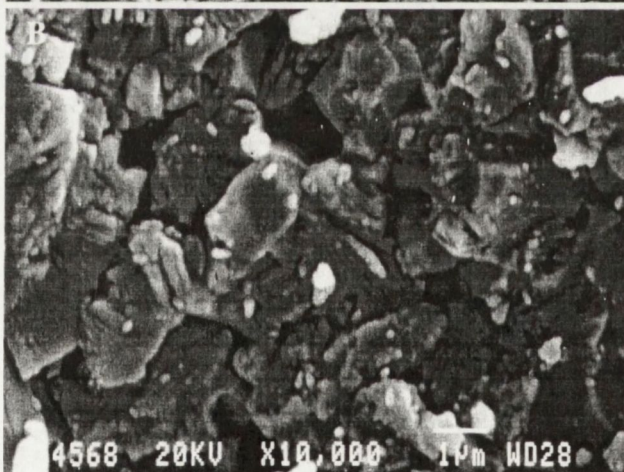
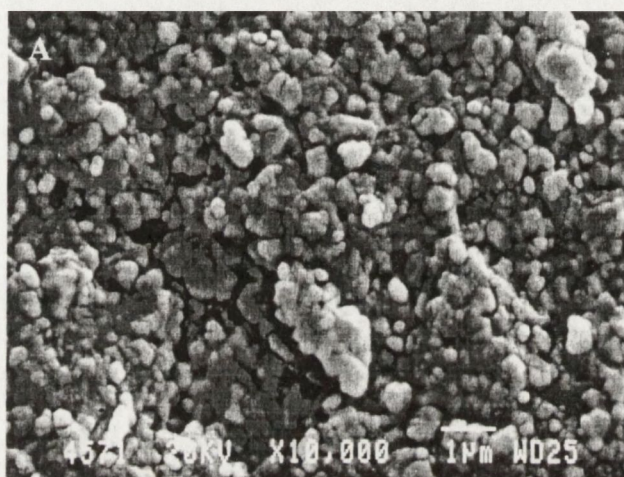
a zwłaszcza wytrzymałość mechaniczna na zginanie oznaczona na belkach. Zjawisko to wyjaśniają badania mikrostruktury przełomów belek formowanych wtryskowo. W belkach zaformowanych metodą wtrysku zaobserwowano obecność kolistych wewnętrznych pęknięć, które były właśnie przyczyną obniżenia stopnia spieczenia i niższych własności wytrzymałościowych badanych próbek (Rys.40).

Natomiast wytrzymałość mechaniczna na zginanie oznaczona bezpośrednio na ostrzach noży metodą pierścieni na pierścień była średnio o 22 % wyższa niż ta zmierzona na belkach.





Rys. 40. Przetną belki zaformowanej wtryskowo po badaniach wytrzymałości na zginanie.

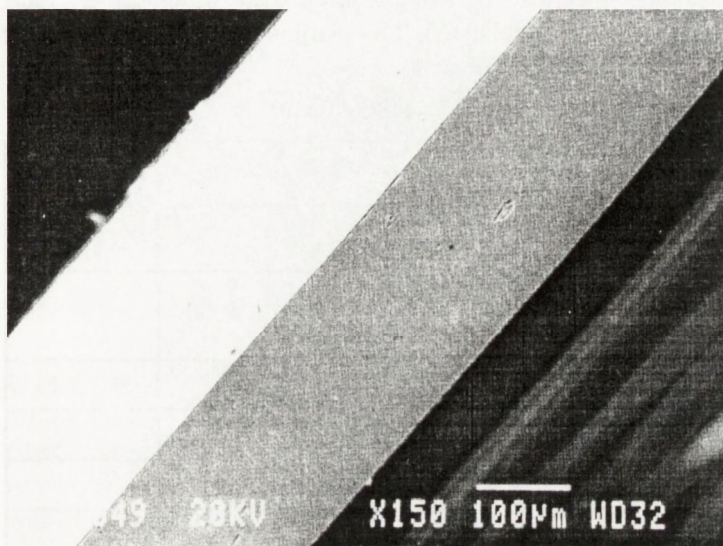


Pomimo jednak tego wzrostu, wytrzymałość mechaniczna na zginanie tworzyw cyrkonowych zaformowanych metodą prasowania jednoosiowego czy izostatycznego, przewyższała znacznie wytrzymałość tworzyw wykonanych metodą wtrysku. Wyroby wytworzone na osnowie proszku PSZ-Y6, pomimo bardzo dobrych właściwości formierskich mieszanki wtryskowej odbiegały stopniem zagęszczenia i parametrami mechanicznymi od tworzyw wykonanych na osnowie proszku TZ-3YS. Biorąc zatem pod uwagę niższe właściwości mechaniczne próbek wykonanych z PSZ-Y6 oraz dużą ilość wad powstających przy formowaniu ostrzy, zre-

Rys. 41. Przetną noży wykonanych metodą wtrysku z proszków TZ-3YS (A) i PSZ-Y5 (B). W pierwszym przypadku wielkość ziarn jest w przedziale 0.35 - 0.8  $\mu\text{m}$ , a w drugim pomiędzy 0.8 - 5.0  $\mu\text{m}$ .



zygnowano z jego stosowania w dalszych badaniach. Również tworzywo ZTA z ITME uznane zostało za nieprzydatne do wytwarzania noży ceramicznych z uwagi na zbyt niskie wytrzymałości mechaniczne samego tworzywa (z wyjątkiem mikrotwardości) i znaczne problemy przy formowaniu ostrzy (wyszczerbienia ziaren  $Al_2O_3$  z ostrzy noży w trakcie obróbki mechanicznej). Wpływ wielkości ziarn po procesie spiekania w tworzywie na zdolność formowania ostrzy obrazują zdjęcia przetomów próbek wykonanych z proszku TZ-3YS i PSZ-Y6 (Rys.41). W pierwszym przypadku wyszlifowane ostrza wykazują kształt prawie idealny (Rys.42), a w drugim przypadku do 90 % ostrzy było wyszczerbionych.



Rys. 42. Kształt ostrza noża ceramicznego zaformowanego metodą wtrysku wysokociśnieniowego z proszku TZ-3YS.

By uzyskać podwyższenie parametrów mechanicznych noży, wydłużyć ich czas pracy oraz poszerzyć zakres stosowania (do cięcia folii Al i Cu), wprowadzono dodatkową operację technologiczną, wygrzewanie w atmosferze gazu neutralnego (argonu), w warunkach podwyższonego ciśnienia. Czynność tę przeprowadzano w piecu GPS w zasypce grafitu w zakresie temperatur od 1200 do 1500° C, a także

Tabela 14. Własności wyrobów cyrkonowych po obróbce termicznej w warunkach redukcyjnych.

Piec	Temperatura /ciśnienie/czas, °C/bar/h	Gęstość pozorna, g/cm <sup>3</sup> (%)	$\sigma_0$ , MPa		MW	$H_v$ , GPa
			Belki/4PBT/	Noże/ROR/		
GPS	1500/25/2.5	5.97 (98.7)	456 ± 25	663 ± 53	15.7	13.3 ± 0.2
HIP	1420/1000/1	6.10 (100.0)	449 ± 35		11.7	13.2 ± 0.1

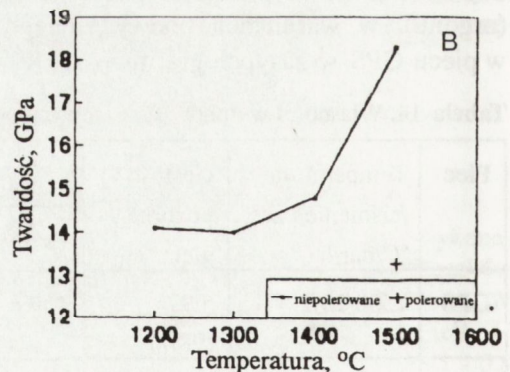
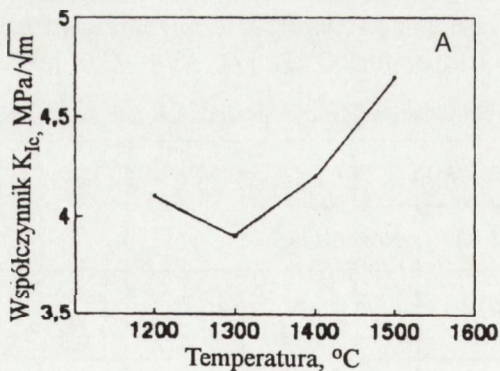
jeden eksperyment wykonano w prasie izostatycznej do formowania na gorąco w temperaturze 1420 °C i pod ciśnieniem 1000 bar.

Właściwości technologiczno-wytrzymałościowe "ulepszonych termicznie" wyrobów zestawiono w tabeli 14.

Kolor próbek po obróbce termicznej w warunkach redukcyjnych uległ zmianie z białego na czarny, przyczyną było utworzenie się podtlenków cyrkonu w wyrobach,  $ZrO_{2-x}$ , gdzie "x" wskazuje na odchylenie od stechiometrii tlenku. Jak ogólnie wiadomo, kolor czarny tworzyw na osnowie TZP występuje zawsze wtedy, gdy  $ZrO_2$  znajduje się w warunkach deficytu tlenu [87-90]. Badania rentgenograficzne wykazały ponadto w tworzywie obecność bardzo cienkiej, o grubości do kilkunastu  $\mu m$ , powłoki z węgla cyrkonu (tabela 15), który miał również swój udział

Tabela 15. Wyniki badań rentgenograficznych próbek cyrkonowych.

Obróbka cieplna temperatura/czas	Miejsce oznaczenia	Zidentyfikowane fazy krystaliczne			
		m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	ZrC
powietrze, 1450°C - 3 h	środek próbki	10 %	90 %		
GPS, argon, 1200° C - 4 h	powierzchnia	+	+++++		
	środek próbki	+	++++		
GPS, argon, 1500° C - 2.5 h	powierzchnia		+		+++
	środek próbki	+	++++		
HIP, argon, 1420°C - 1 h	powierzchnia	+	+++	+	



Rys. 43. Wpływ temperatury obróbki termicznej w piecu GPS na odporność na pękanie tworzywa cyrkonowego (A) i jego mikrotwardość (B).



w zmianie koloru próbek, a także we wzroście odporności na pękanie,  $K_{Ic}$ , i mikro-twardości tworzyw (Rys.43 A i B). Przyczyną tworzenia się ZrC w tworzywie było niskie ciśnienie parcjale CO w piecu GPS i HIP w trakcie obróbki termicznej noży ceramicznych w warunkach redukcyjnych.



Rys. 44. Warstwa ZrC na powierzchni noża ceramicznego.

[91]. Obróbka cieplna w warunkach redukcyjnych w temperaturach 1200 - 1400 °C powodowała tylko znaczne obniżenie ilości tlenu w stechiometrycznej strukturze tlenku cyrkonu, co wpływało na zmianę koloru tworzywa z białego na czarny. Miało to też wpływ na niewielkie obniżenie wartości współczynnika  $K_{Ic}$ ; a było spowodowane zaburzeniami w strukturze sieci krystalograficznej tlenku cyrkonu (Rys. 43 A). Uzyskane wyniki badań pozostają w dość dobrej zgodności z wynikami opublikowanymi przez K.Haberkę i współpracowników, którzy w zakresie temperatur 1350 - 1400 °C obserwowali obniżenie wartości współczynnika  $K_{Ic}$  próbek cyrkonowych wypalanych w warunkach redukcyjnych [29,93].

Dodatkowa obróbka próbek w prasie HIP nie przyniosła oczekiwanej poprawy własności wytrzymałości mechanicznej, a jedynie wzrost gęstości wyrobów do wartości teoretycznej. Prawdopodobnie spowodowane było to zbyt niską temperaturą przeprowadzenia eksperymentu. W badanych próbkach stwierdzono utworzenie się małych ilości regularnej formy tlenku cyrkonu, co mogło być wynikiem wysokiego ciśnienia i redukcyjnej atmosfery w prasie HIP. Noże ceramiczne firmy Kyocera, testowane dla porównania w ECN, charakteryzowały się zawartością prawie 60 % odmiany regularnej i 20 % odmiany jednoskośnej tlenku cyrkonu. Ta rozbieżność w składach fazowych tworzyw TZP produkowanych przy użyciu metody HIP może być rezultatem albo podwyższonego udziału tlenku stabilizującego w kompozycji tworzywa cyrkonowego firmy Kyocera w porównaniu do tworzywa opracowanego przez autora lub też większego stopnia odtlenienia układu, co mogło doprowadzić do stabilizacji większej ilości

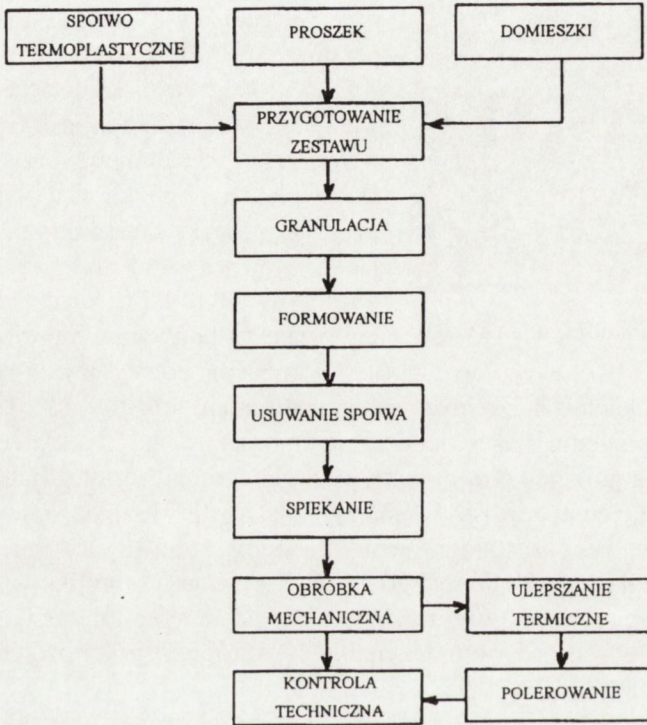
symetrycznej odmiany  $ZrO_2$  [87].

<http://rcin.org.pl>

Badania składu fazowego próbek wykazują, że wyjściowy materiał zawierał około 90 % tetragonalnej formy  $ZrO_2$  i 10 % m- $ZrO_2$ . Po wygrzaniu w warunkach redukcyjnych w temperaturze 1500 °C zawartość t- $ZrO_2$  wewnątrz próbek pozostawała bez zmian, natomiast na powierzchni wyrobów utworzyła się cienka powłoka węglika cyrkonu, związku charakteryzującego się bardzo wysoką twardością (29 GPa), która znacznie wpływała na podwyższenie mikrotwardości noży (Rys.44)



Chcąc wykorzystać praktycznie powyższe spostrzeżenie, zmieniono kolejność operacji technologicznych produkcji uszlachetnionych noży ceramicznych. Płytki noży po procesie wypalania były najpierw szlifowane, a następnie poddawane procesowi obróbki termicznej w warunkach redukcyjnych w temperaturze 1500°C w piecu GPS. Po dodatkowej obróbce termicznej ostrza noży były tylko lekko polerowane, by uniknąć usunięcia twardej warstwy węgla cyrkonu z ich powierzchni. Proces technologiczny produkcji noży ceramicznych w wersji “ulepszonej” przedstawiono w sposób schematyczny na Rys. 45.



Rys. 45. Schemat wytwarzania noży ceramicznych; formowanie metodą wtrysku wysokociśnieniowego połączone z dodatkową obróbką termiczną w warunkach redukcyjnych.

#### 5.4. OCENA WPLYWU ŚRODKÓW POŚLIZGOWYCH I PARAMETRÓW FORMOWANIA NA JAKOŚĆ WYROBÓW CERAMICZNYCH

Całokształt problemów związanych z wytwarzaniem wyrobów ceramicznych metodą wtrysku wysokociśnieniowego można podzielić na 4 grupy:

- zagadnienia związane z komponowaniem zestawu granulatu,
- konstrukcja formy wtryskowej,
- optymalizacja parametrów wtrysku,
- usuwanie nadmiaru spoiwa z półproduktu.



Wszystkie one są ze sobą bardzo ściśle powiązane i parametry jednej operacji technologicznej wpływają bezpośrednio lub pośrednio na parametry innej operacji technologicznej w niej występujące.

Opracowanie zestawu masy wtryskowej jest zawsze związane z przyjętą koncepcją usuwania spoiwa z półproduktu. Decydując się np. na usuwanie spoiwa metodą katalityczną należy zastosować spoiwa bazujące na polimerach polioctanowych. W przypadku usuwania spoiwa metodą rozpuszczania w rozpuszczalnikach organicznych należy opracować zestaw mieszanki wtryskowej bazujący na polimerach czy woskach rozpuszczalnych w określonych cieczach, np. wosk parafinowy - rozpuszczalnik  $C_7H_{16}$  lub  $CCl_4$ , olej z orzeszków ziemnych -  $CH_2Cl_2$ , glikol polietylenowy - woda, itp.

Najnowsze rozwiązania tego problemu idą w kierunku usuwania spoiwa w sposób stopniowy, od zewnątrz do wewnątrz, co eliminuje niebezpieczeństwo powstawania defektów typowych dla tradycyjnego procesu degradacji termicznej, gdzie rozkład składników spoiwa zachodził równocześnie w całej objętości wyrobu. Zatem dobór głównego składnika(ów) spoiwa, pełniącego rolę wypełniacza w mieszance wtryskowej, a więc rolę bierną, ma w tym przypadku dość istotny, aczkolwiek pośredni wpływ, na jakość wytwarzanego produktu, oceniając to oczywiście z punktu widzenia procesu usuwania spoiwa z wyrobu.

Mając wybrany składnik(i) główny spoiwa i dostosowaną do niego odpowiednią metodę usuwania spoiwa z wyrobu, następnym zadaniem jest opracowanie optymalnych parametrów reologicznych mieszanki, które decydują o parametrach wtryskowych mieszanki formierskiej, m.in. o temperaturze wtrysku i ciśnieniu wtrysku.

Jak już wspomniano wcześniej w rozdz. 3 niniejszej monografii, modyfikowanie własności reologicznych spoiwa odbywa się poprzez wprowadzanie odpowiednich dodatków ułatwiających zwilżanie ziaren proszku ceramicznego przez polimer główny (wypełniacz), a tym samym ułatwiających poślizg ziarn względem siebie (obniżenie lepkości układu) czy też wspomagających uwalnianie wtrysniętego półproduktu z metalowej formy wtryskowej. Rolę tę spełniają składniki czynne spoiwa, przy czym jeden składnik może tu spełniać parę zadań. Najbardziej rozpowszechnionym w praktyce produkcyjnej składnikiem czynnym jest kwas stearynowy. Jego zastosowanie jest ograniczone do temperatur poniżej  $160^\circ C$ . W wyższych temperaturach parowanie kwasu stearynowego jest tak duże, że zaburza to własności reologiczne mieszanki wtryskowej. Podobną funkcję jak kwas stearynowy w temperaturach powyżej  $160^\circ C$  spełniają specjalnie spreparowane woski: S i E firmy Hoechst, lub stearyniany metali ziem alkalicznych (Ca, Mg i Zn). Jak wykazano w części eksperymentalnej pracy woski S i E działają bardzo efektywnie w przypadku jednych proszków ( $Al_2O_3$ ), a w przypadku innych ich działanie jest mniej efektywne ( $ZrO_2$ ). Funkcję tę muszą zatem przejąć inne związki polarne, takie jak stearyniany metali ziem alkalicznych czy związki organometaliczne. O ile te pierwsze pozostawiają około 10 % tlenków metali alkalicznych po procesie obróbki termicznej w wypalo-



nym tworzyw, to te drugie w chwili obecnej ciągle są jeszcze dość drogie. W przypadku tworzyw ceramicznych użycie stearynianów Ca czy Mg jako środków poślizgowych z reguły ma obojętny lub pozytywny wpływ na jakość produktu finalnego. Natomiast w przypadku formowania wtryskowego z proszków metali ich wpływ jest w większości negatywny, zwłaszcza w przypadku wyrobów ze stali wysokojakościowych.

Zatem dobranie odpowiednich środków czynnych spoiwa może mieć nie tylko decydujący wpływ na własności reologiczno-formierskie masy wtryskowej, ale może także wpływać na własności mechaniczno-użytkowe produkowanych wyrobów.

Jak wykazano wcześniej, środki czynne spoiwa decydują o lepkości stopionej mieszanki wtryskowej, a to z kolei ma znaczny wpływ na ciśnienie i temperaturę formowania, a także na temperaturę formy wtryskowej. Zatem można stwierdzić, że środki poślizgowo-modyfikujące pośrednio stymulują parametry formierskie mieszanki wtryskowej.

Rozważając parametry formierskie należy wspomnieć o wpływie geometrii i wymiarów formowanego produktu na zachowanie się stopionej mieszanki formierskiej w czasie przepływu do formy wtryskowej, na szybkość wypełniania formy, itp. parametry, które decydują o ilości wad powstałych w trakcie procesu wtrysku (pęcherzyki powietrza, linie płynięcia, naprężenia, itp). Przy rozwiązywaniu tych problemów bardzo pomocne zaczynają być programy komputerowe, symulujące warunki przepływu masy do formy i ułatwiające dobranie odpowiedniej geometrii formy, geometrii kanałów doprowadzających stopioną mieszankę do formy i parametrów wtrysku. Nosi to nazwę modelowania numerycznego (*numerical modelling*) [94-96]. Przy czym należy tu zaznaczyć, że symulacja wypełnienia formy, stopnia upakowania ziarn w formie i krzywych chłodzenia nie rozwiązuje automatycznie wszystkich problemów związanych z procesem formowania, natomiast jest bardzo pomocna w perfekcyjnym i powtarzalnym formowaniu wyrobów metodą PIM. Istnieje szereg programów komputerowych pomocnych przy modelowaniu procesu formowania wtryskowego i konstruowaniu formy wtryskowej. Są to między innymi.:

- C-MOLD, CTC, RPI; USA,
- MOLDFLOW; Australii,
- MOLDSYS; Belgii,
- I-DEAS , UK [91].

Rozważając ostatni newralgiczny etap technologii formowania wtryskowego, tzn. proces usuwania spoiwa z zaformowanego półproduktu, można śmiało stwierdzić, że ta operacja technologiczna została doprowadzona do stadium prawie idealnego. Usuwanie spoiwa metodą katalityczną, którego współtwórcą był też autor niniejszej monografii, czy proponowane ostatnio rozwiązanie oparte na rozpuszczaniu części składników spoiwa w wodzie, wynalazek naukowców z TUD i Hoechst, zapewniają prawie bezdefektowe usuwanie spoiwa, dużą szybkość procesu i wysoką jakość półproduktu po tej operacji technologicznej.



Reasumując krótko powyższy rozdział można stwierdzić, że:

- o jakości wyrobów ceramicznych produkowanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego decydują obecnie: skład mieszanki, a zwłaszcza prawidłowy dobór składników czynnych spoiwa, parametry wtrysku, warunki przepływu mieszanki i kształt formy,
- proces usuwania spoiwa z półfabrykatu nie jest już dłużej punktem krytycznym tej metody formowania.

## 6. POTENCJALNE MOŻLIWOŚCI AGAROZY JAKO ŚRODKA WIĄŻĄCEGO W NISKOCIŚNIENIOWYM FORMOWANIU WTRYSKOWYM Z ZAWIESIN WODNYCH

### 6.1. CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW CERAMICZNYCH I ŚRODKÓW POŚLIZGOWO-WIĄŻĄCYCH.

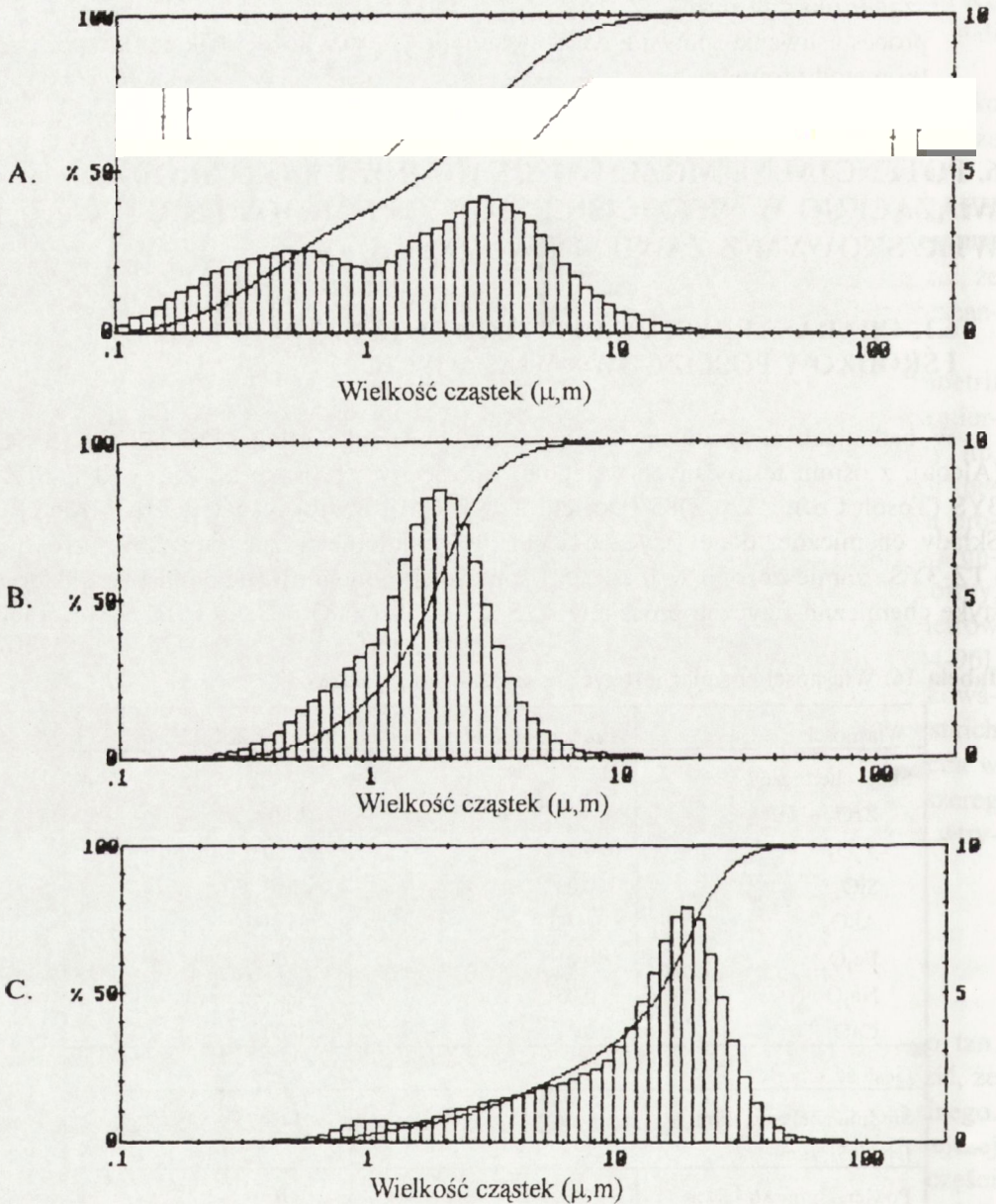
W badaniach zastosowano 2 typy proszków tlenku glinu, A16 SG i A15 SG (Alcoa), z ośmiu testowanych wstępnie, i po jednym proszku tlenku cyrkonu, TZ-3YS (Tosoh Co.), ZTA(Y)85 (Deeichi K.K.K.Co) i hydroksyapatytu HAP (Merck). Składy chemiczne, dane fizyczne i składy granulometryczne proszków A16 SG i TZ-3YS zamieszczono w rozdz. 5.1 niniejszej monografii, natomiast charakterystykę chemiczno-fizyczną proszków A15 SG i ZTA(Y)85 podano w tabeli 16, a ich

**Tabela 16.** Własności chemiczno-fizyczne proszków ceramicznych.

Własności	Proszek A15 SG	Proszek ZTA(Y)85
Skład chemiczny, %		
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	-	14.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.80
SiO <sub>2</sub>	0.03	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.90	84.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.003
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.05
CaO	0.01	0.06
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	3.95	4.18
Średnia wielkość ziarn D[v, 0.5], μm	1.69	1.69
Powierzchnia właściwa (BET), m <sup>2</sup> /g	5.5	8.0
Rozkład ziarnowy	bimodalny	ciągły

skład ziarnowy oraz specjalnie spreparowanego proszku HAP na Rys. 46.

Wyjściowy proszek HAP był zbyt drobnoziarnisty, by mógł być bezpośrednio użyty do przygotowania zawiesin wodnych i dlatego został wstępnie przeprażony



Rys. 46. Histogramy składu ziarnowego proszków: A15 SG (A), ZTA(Y)85 (B) i HAP (C) w funkcji rozkładu wielkości ziaren.



## 6. Potencjalne możliwości agarozy ...

w temperaturze 1000° C przez okres 15 min. Proszek ten przed obróbką termiczną charakteryzował się powierzchnią właściwą 68.8 m<sup>2</sup>/g; po wstępnej obróbce termicznej uległa ona obniżeniu do około 5 m<sup>2</sup>/g. Średnia wielkość ziaren wynosiła D[v,0.5] = 14.6 μm. Wszystkie użyte do badań proszki były zalecane przez producentów jako proszki specjalnie, przygotowane do formowania wyrobów ceramicznych metodą odlewania z mas lejnych.

Jako środek upłynniający do przygotowania mas wtryskowych został użyty dola-pix CE 64 (polielektrolit otrzymywany na bazie kwasu węglowego, bez alkali, firmy Zschimer & Schwarz), a jako środek poślizgowy wewnętrzny i środek ułatwiający uwalnianie wtrysniętego wyrobu z formy metalowej gliceryna (glicerol, Backer).

Jako spoiwa wiążące przetestowano 2 rodzaje polisacharydów (agar i agarozę) produkowane przez firmy Serva, Swallow, Merck i Backer. By wyselekcjonować polimer dający roztwór wodny o najniższej lepkości, wykonano serię pomiarów lepkości 2 % (wag) roztworów wodnych tych związków w trakcie podgrzewania od temperatury 20 do 80° C i schładzania do 30° C. Z krzywych pomiarów odczytano wartości lepkości dla temperatur 80 i 50° C (przy chłodzeniu), które zestawiono w tabeli 17.

**Tabela 17.** Wartości lepkości dynamicznej 2 % r.w. wyselekcjonowanych polisacharydów w temperaturze 80 i 50 °C (schładzanie). Szybkość ścinania - 50 s<sup>-1</sup>.

Polisacharyd	Wilgotność względna w temperaturze, Pa.s	
	80° C	50° C
agar/Serva	0.066	0.110
agar/Swallow, biały	0.260	0.710
agar/Swallow, zielony	0.260	0.520
agar/Backer	0.170	0.350
agar/Merck	0.591	1.032
agarozą/Serva	0.027	0.060
agarozą/Merck	0.250	0.500

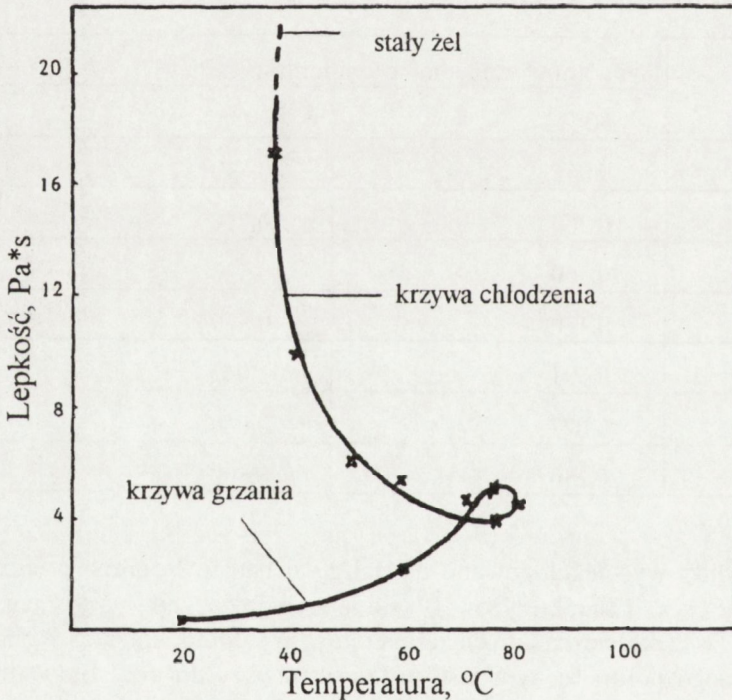
W oparciu o te wyniki wyselekcjonowano do dalszych badań 2 polimery, agar i agarozę EEO firmy Serva. Charakteryzowały się one najniższymi wartościami lepkości dynamicznej w zakresie badanych temperatur. Wiadomo, im niższa jest lepkość roztworu wodnego polimeru, tym jest on korzystniejszy do przygotowania mieszanki wtryskowej, ponieważ w momencie wprowadzenia proszku ceramicznego do układu następuje gwałtowny wzrost jego lepkości (od 10 do 100 razy).

W trakcie badań wyznaczono eksperymentalnie, że lepkość r.w. spoiwa powinna

być poniżej wartości 0.1 Pa.s. Zapewniało to układowi proszek ceramiczny - woda - spoiwo polisacharydowe odpowiednio niską lepkość przy sporządzaniu zawiesin wodnych z przeznaczeniem do wtrysku niskociśnieniowego [36].

## 6.2. WPŁYW REOLOGII ZAWIESIN WODNYCH NA ICH WŁASNOŚCI FORMIERSKIE

Własności reologiczne zawiesin wodnych proszku ceramicznego i spoiwa polisacharydowego mają zasadniczy wpływ na ich zdolność do formowania, z uwagi na dość niskie ciśnienia wtrysku stosowane w tej metodzie. Stwierdzono doświadczalnie, że wprowadzenie proszku ceramicznego do roztworu wodnego agarozy powoduje 10 - 15-krotny wzrost lepkości układu proszek - woda - spoiwo, w porównaniu do lepkości roztworu wodnego agarozy. Badania te wykonano na układzie zawierającym: 35 - 40 % obj. proszku A16 SG, 60 - 65 % obj. H<sub>2</sub>O z dodatkiem 0.5 % wag. dolapixu CE 64 i 0.5 % wag. agarozy. W trakcie podnoszenia temperatury układu od 20 do 80 °C następował dalszy wzrost lepkości badanej

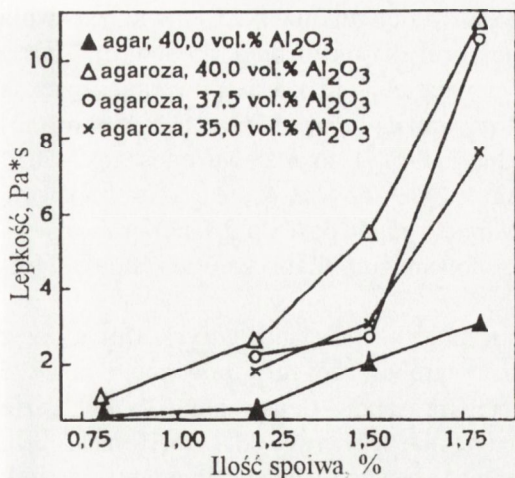


Rys. 47. Lepkość dynamiczna 40 % obj. zawiesiny wodnej tlenku glinu A16 SG z dodatkiem 0.5 % wag. agarozy i 0.5 % wag. dolapixu CE 64, w funkcji temperatury.

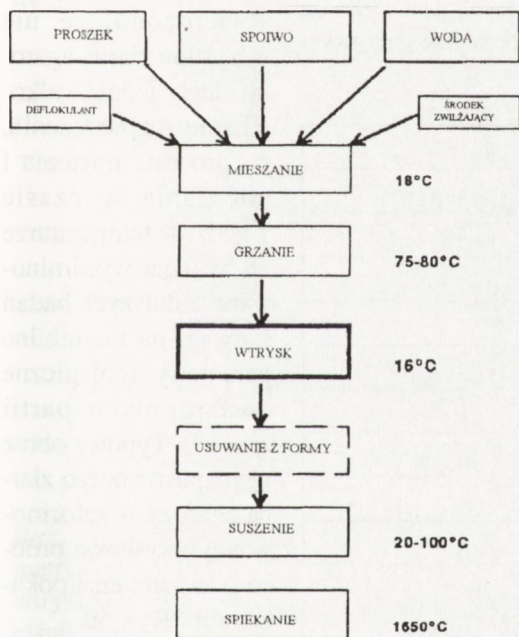
zawiesiny (od 10 do 100 razy). Natomiast żelowanie układu następowało przy ochładzaniu w zakresie temperatur od 42 do 39 °C. Typowy przebieg lepkości 40 % obj. zawiesiny tlenku glinu A16 SG z dodatkiem 0.5 % agarozy w funkcji temperatury pokazano na Rys. 47.

W pierwszym etapie prac przebadano zawiesiny wodne zawierające od 35 do 40 % obj. proszku A16 SG i od 0.75 do 1.75 % wag. spoiwa, z dodatkiem lub bez dodatku gliceryny jako





**Rys. 48.** Lepkość dynamiczna zawiesin wodnych proszku tlenku glinu A16 SG z dodatkiem spoiwa w funkcji ilości dodatku agaru/agarozy, mierzona w temperaturze pokojowej.



**Rys. 49.** Schemat metody formowania wtryskowego, niskociśnieniowego z zawiesin wodnych (wersja 1).

środka poślizgowego. Zawiesiny były przygotowywane drogą wspólnego mielenia proszku ceramicznego i agarozy na mokro w młynku kulowym, z dodatkiem dolapixu CE 64 jako środka upłynniającego w ilości 0,5 mg/m<sup>2</sup> powierzchni proszku ceramicznego i 1 % wag. gliceryny. Głównym celem procesu mielenia było rozbitcie aglomeratów tlenku glinu i rozdrobnienie ziaren spoiwa. Dodatkowo miało to też na celu dobre ujednorodnienie zestawu. Po procesie mielenia mierzono lepkość zawiesiny i jej pH. Wartość pH była w przedziale od 9,6 do 9,8, niezależnie od ilości dodanego proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy agarozy. Pomiary lepkości dynamicznej zawiesin wykonywano w temperaturze pokojowej. Przebieg krzywych zmian lepkości dynamicznej układu w funkcji ilości proszku i spoiwa przedstawiono na Rys. 48.

Z każdego zestawu przygotowano od 400 do 800 ml zawiesiny, którą następnie wlewano do zbiornika wtryskarki i podgrzewano do temperatury 78 ± 2 °C, w której przetrzymywano mieszkankę przez 1 godz., w celu całkowitego rozpuszczenia ziaren polisacharydu. Schemat procesu technologicznego przygotowania zawiesiny wodnej i formowania wyrobów metodą wtrysku niskociśnieniowego pokazano na Rys. 49. Z zawiesin wodnych tlenku glinu zaformowano metodą wtrysku belki do badań mechanicznych o wymiarach 90 x 12 x 8 mm<sup>3</sup> oraz inne detale ceramiczne. Ciśnienie wtrysku wynosiło 5 bar, temperatura formy wtryskowej była w zakresie 16 - 20 °C, a czas wtrysku 1- 2 s.



Ustalono, że zastosowanie agarozy w ilości mniejszej niż 0.75 % nie zapewnia odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej próbek, niezbędnej do ich transportu bezpośrednio po zaformowaniu, a w ilości większej niż 1.5 % powoduje znaczne wydłużenie czasu napełniania formy i jest przyczyną licznych defektów w zaformowanym wyrobie. Dodatek spoiwa (agaru lub agarozy) do zestawu mieszanki wtryskowej powinien być zatem w przedziale od 0.9 do 1.2 % wag., by zapewnić właściwą lepkość układu do formowania wtryskowego (od 1 do 2 Pa.s) oraz zapewnić dobrą wytrzymałość mechaniczną zaformowanego półfabrykatu w stanie wilgotnym i po procesie suszenia.

Chcąc zwiększyć udział proszku ceramicznego w mieszance wtryskowej, a przez to podwyższyć wytrzymałość mechaniczną wyrobów po zaformowaniu i obniżyć skurczliwość suszenia, przetestowano szereg proszków tlenku glinu o rozkładzie ziarnowym ciągłym i bimodalnym i o powierzchni właściwej od 1 do 10 m<sup>2</sup>/g [38]. Jako najbardziej przydatny do formowania wtryskowego uznano bimodalny proszek firmy Alcoa, A15 SG, przy użyciu którego uzyskiwano masy do formowania wtryskowego o zawartości do 54 % obj. fazy stałej. Wartości lepkości mieszanek wtryskowych zawierających od 40 do 54 % obj. tlenku glinu A16 SG lub A15 SG z dodatkiem 1 % wag. agarozy zestawiono w tabeli 18.

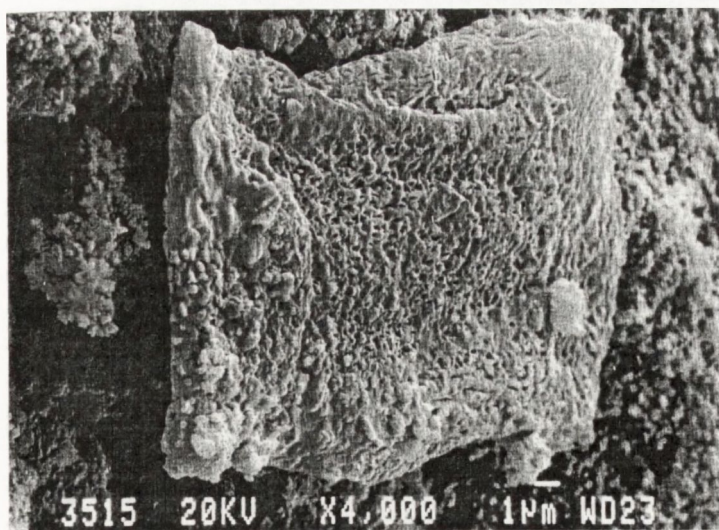
**Tabela 18.** Lepkość dynamiczna zawiesin wodnych tlenku glinu z dodatkiem 1 % wag. agarozy mierzona w temperaturze pokojowej przy szybkości ścinania 50 s<sup>-1</sup>.

Stosunek tlenek glinu / woda	Lepkość dynamiczna, Pa.s	
	A16 SG	A15 SG
40/60	1.70	1.09
42/58	1.90	0.97
44/56	2.85	1.56
46/54	-	1.66
48/52	-	1.76
50/50	-	1.90
52/48	-	2.56
54/46	-	3.46

W trakcie badań stwierdzono, że nie wszystkie ziarna agarozy uległy jednak całkowitemu rozpuszczeniu, po procesie mielenia i mieszania w czasie 1 godz. w temperaturze 78 °C (agar wyeliminowano z dalszych badań z uwagi na niestabilne parametry reologiczne dostarczanych partii spoiwa). Typowy obraz nierozpuszczonego ziarna agarozy w zaformowanej wtryskowo próbce po wysuszeniu pokazano na Rys. 50.

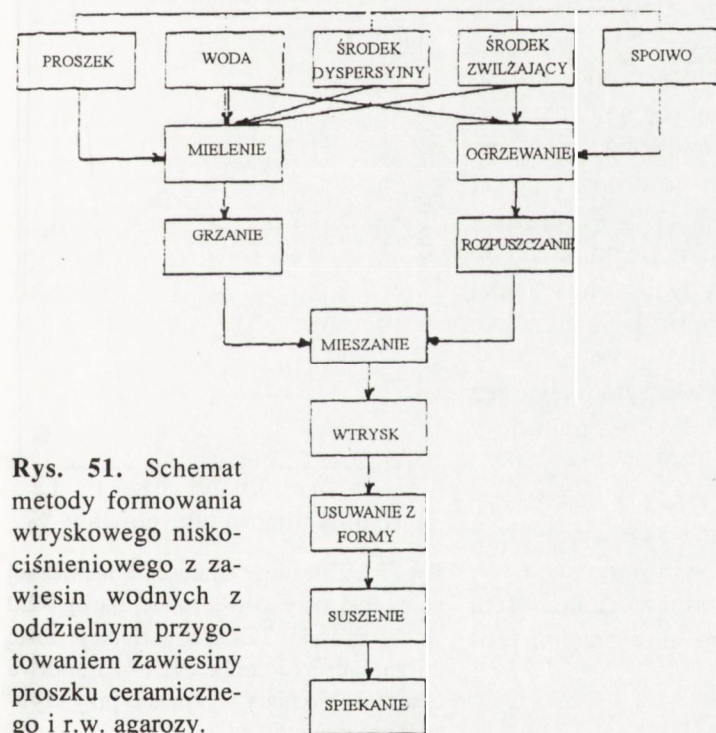
By zapewnić całkowite rozpuszczanie się ziaren spoiwa w wodzie, zmodyfikowano technologię przygotowania mieszanek wodnych do wtrysku. Modyfikacja polegała na tym, że całość tlenku glinu była mielona wstępnie z dodatkiem upłynniacza i środka poślizgowego w młynku kulowym przez okres 20 h, a następnie pod-





Rys. 50. Nerozpuszczone ziarno agarozy w zaformowanej wtryskowo i wysuszonej próbce z tlenku glinu.

szany w tej temperaturze przez okres 2 h. Po połączeniu obu składowych zestawu, całość mieszanki była mieszana jeszcze dodatkowo przez okres 15 min. Schemat tej wersji przygotowania mieszanki wtryskowej pokazano na Rys. 51.

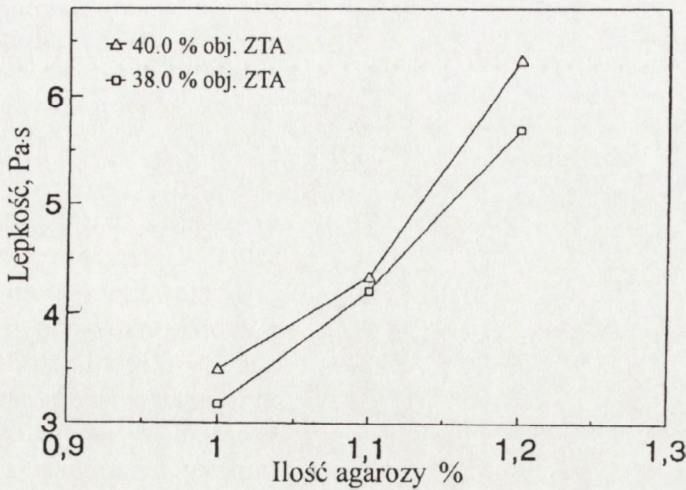


Rys. 51. Schemat metody formowania wtryskowego niskociśnieniowego z zawiesin wodnych z oddzielnym przygotowaniem zawiesiny proszku ceramicznego i r.w. agarozy.

Wariant takiego przygotowania mieszanki wtryskowej był bardziej skomplikowany od wersji pokazanej na Rys. 49, ale za to dawał absolutną pewność rozpuszczenia wszystkich ziaren spoiwa w wodzie. Zmodyfikowana wersja przygotowania masy wtryskowej miała również istotny wpływ na podwyższenie własności mechanicznych tworzyw ceramicznych, co zostanie dokładniej udokumentowane w rozdziale 6.3.

Podobny zakres badań wykonano dla innych tlenków ceramicz-





Rys. 52. Zależność lepkości dynamicznej zawiesiny wodnej ZTA przygotowanej do formowania wtryskowego w funkcji ilości agarozy (szybkość ścinania  $50 \text{ s}^{-1}$ ).

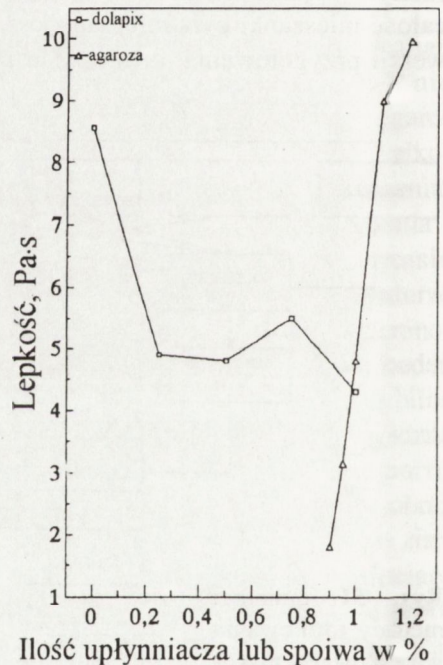
szku ZTA(Y)85 za optymalny jego udział w zawiesinach mieszanek wtryskowych uznano ilości od 38 do 42 % obj. z dodatkiem 1 % wag. agarozy (Rys.52).

Podobne zależności wyznaczono dla zawiesin wtryskowych bazujących na tlenku cyrkonu (TZ-3YS). Za optymalną zawartość proszku w zawiesinie uznano ilość od 32 do 34 % obj. z dodatkiem 0,95 % wag. agarozy (Rys.53) [40]. W przypadku tlenku cyrkonu oddziaływanie pomiędzy powierzchnią tlenku i agarozy w zawiesinie wodnej były tak silne, że przy zawartości 1,2 % wag. agarozy w mieszance wykonanie wtrysku było prawie już niemożliwe, nawet przy podwyższonym do 9 bar ciśnieniu formowania [39].

Przy użyciu proszku HAP za najkorzystniejszą uznano kompozycję składającą się z 32,6 % obj. proszku, 1,3 % wag. agarozy, 1 % wag. gliceryny i z odpowiednią ilością dolapixu CE 64 ( $0,5 \text{ mg/m}^2$  powierzchni proszku) [37].

nych, takich jak ZTA, Y-PSZ i HAP. Przy czym badania wstępne przeprowadzono najpierw na masach wtryskowych przygotowanych wg schematu 1 (Rys. 49), a następnie po ustaleniu najkorzystniejszej kompozycji mieszanek wtryskowych formowano belki i detale ceramiczne wg schematu 2 (Rys.51).

W przypadku zawiesin wodnych przygotowanych na osnowie pro-



Rys. 53. Zależność lepkości dynamicznej mieszanki wtryskowej zawierającej 32,0 % obj. proszku TZ-3YS w funkcji ilości upłynniacza (dolapix CE 64) i spoiwa (agarozy). Pomiary wykonano przy szybkości ścinania  $50 \text{ s}^{-1}$ .



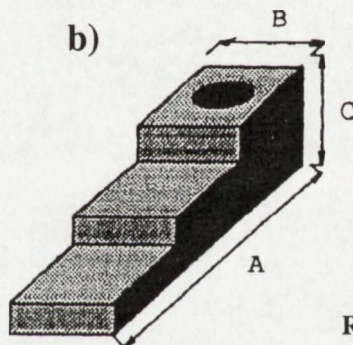
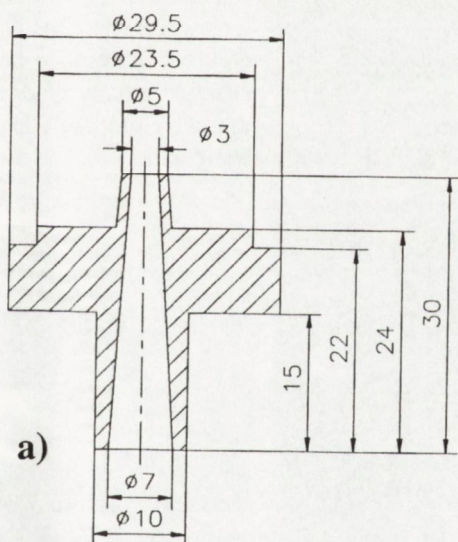
### 6.3. WPŁYW PROCESU FORMOWANIA NA WŁASNOŚCI CERAMIKI

Całość prac eksperymentalnych dotyczących formowania próbek ceramiki tlenkowej metodą wtryskową z zawiesin wodnych została wykonana przy użyciu sterowanej ręcznie maszyny wtryskowej typ MIGL-28 firmy Peltsman (Rys. 1). W trakcie prowadzonych prac formowano głównie belki do badań wytrzymałości mechanicznej, końcówki dysz przepływowych (Rys. 54 A) i protezy ucha środkowego (Rys. 54 B). Zaformowane półprodukty były suszone wg następującego programu:

- temperatura pokojowa	12 h
- 40° C	2 h
- 50° C	1 h
- 60° C	1 h
- 75° C	1 h
- 95° C	1 h
- 105° C	2 h

20 h

lub metodą kombinowaną, mikrofalowo-tradycyjną, w ciągu 2 godz. Po procesie suszenia próbki były poddane procesowi obróbki termicznej w piecu elektrycznym, zgodnie z programem charakterystycznym dla danego typu proszku i tworzywa.



Implant ucha środkowego

symbol	wymiary mm
A	5.86
B	1.45
C	1.40

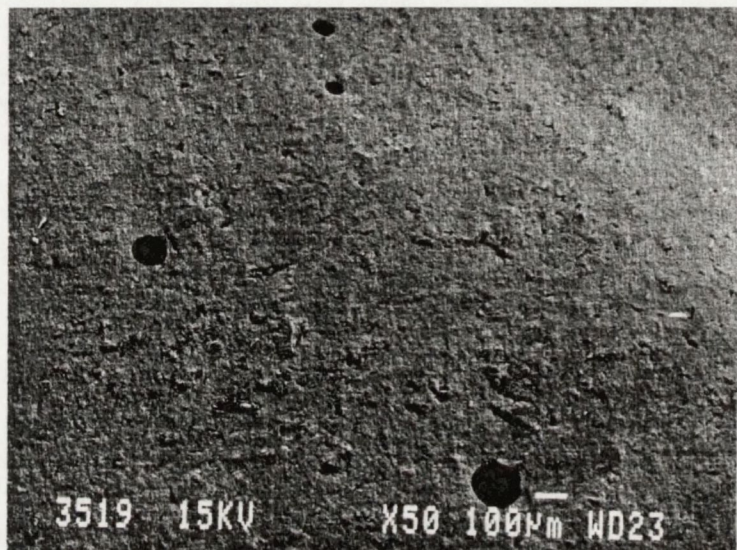
Rys. 54. Schemat formowanej wtryskowo końcówki dyszy przepływowej (a) i protezy ucha środkowego (b).

Większość prac przygotowawczych wykonano na próbkach z tlenku glinu A16 SG, przygotowanych wg schematu 1. Wpływ lepkości mieszanki wtryskowej, ilości spoiwa, odpowietrzania masy przed wtryskiem i warunków wtrysku na mikrostruk-

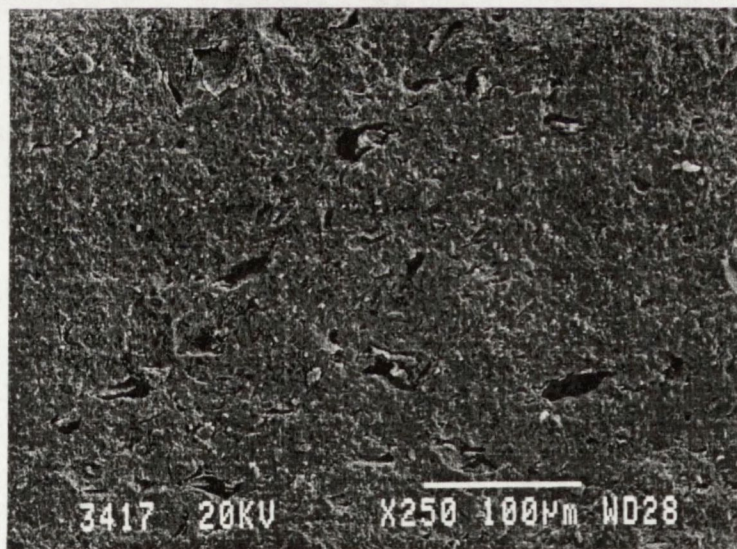


ture uzyskanych tworzyw był bardzo znaczny. Stwierdzono, że odpowietrzanie masy przed wtryskiem jest przyczyną tworzenia się dużej ilości pęcherzyków w mieszaninie i ostatecznie zrezygnowano z tego zabiegu (Rys. 55). Zbyt duża ilość spoiwa w mieszance podwyższała tak znacznie lepkość zestawu, że przepływ mieszanki do formy był bardzo wolny. To zaś było przyczyną żelowania części mieszanki wpływającej do formy i w konsekwencji źródłem tworzenia się licznych defektów w zaformowanej próbce (Rys. 56).

Wszystkie próbki przygotowane na osnowie tlenku glinu A16 SG były wypalane w temperaturze 1600 °C w czasie 1 godz. W próbkach wykonanych wg schematu 1



**Rys. 55.** Typowe defekty zidentyfikowane w zaformowanym wtryskowo tworzywie z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; efekt tworzenia się pęcherzyków pary wodnej w trakcie procesu odpowietrzania.



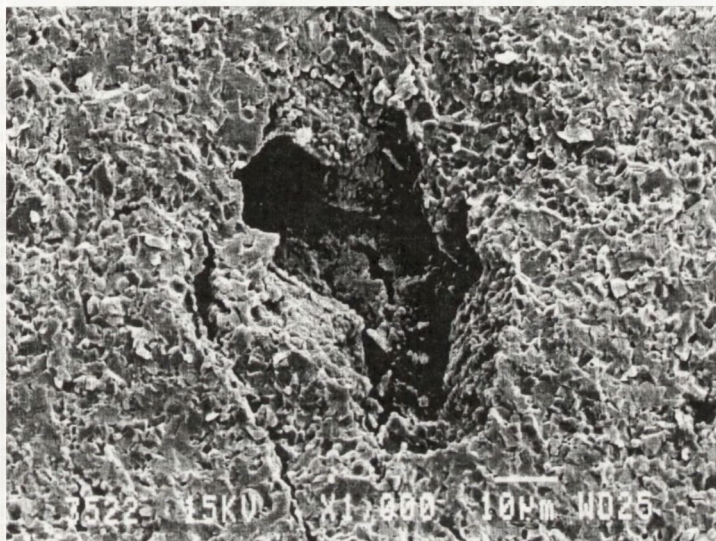
**Rys. 56.** Typowe wady w tworzywie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spowodowane zbyt dużą lepkością mieszanki wtryskowej. Kompozycja zestawu: 40 % obj. proszku tlenku glinu i 1.8 % wag. agaru.



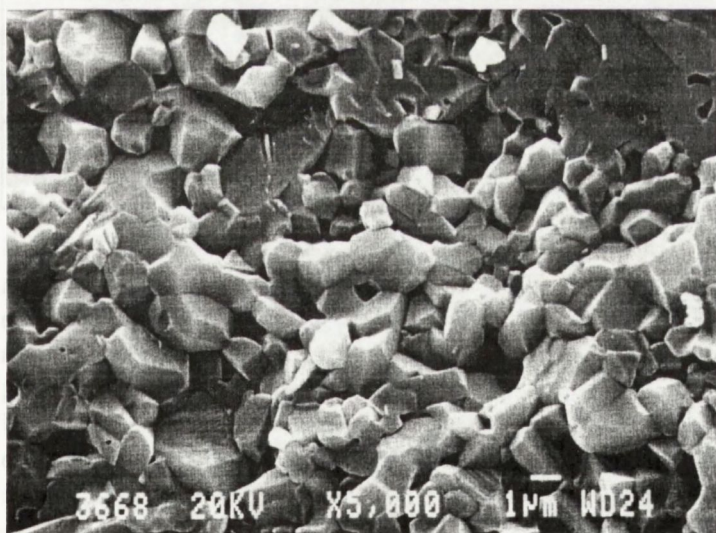
zaobserwowano dość duże ilości pustek powstałych po nierozpuszczonych ziarnach spoiwa (Rys. 57).

Stosując jako wyjściowy proszek tlenek glinu A16 SG w ilości 40 % obj. i sposób przygotowania mieszanki wtryskowej wg schematu 1, uzyskiwano gęstości względne tworzyw na poziomie 95.5 - 96.0 %, natomiast stosując drugi wariant przygotowania mieszanki, wg schematu 2, nawet 99.0 % (tabela 19). W trakcie badań mikroskopowych próbek o stopniu zagęszczenia 98 - 99 % zidentyfikowano w nich tylko bardzo małą ilość drobnych porów, o wielkości poniżej 1  $\mu\text{m}$  (Rys. 58).

Natomiast podwyższenie zawartości tlenu glinu A16 SG w mieszance do ilości 46 % obj. spowodowało znaczny wzrost lepkości mieszanki, a w konsekwencji



Rys. 57. Pustki po nierozpuszczonych ziarnach spoiwa w zaformowanym wtryskowo i wypalonym w 1600° C tworzywie z tlenku glinu.



Rys. 58. Mikrostruktura tworzywa z tlenku glinu A16 SG zaformowanego z mieszanki wtryskowej zawierającej 40 % obj. substancji stałej, przygotowanej wg schematu 2. Gęstość względna tworzywa 97.5 %.

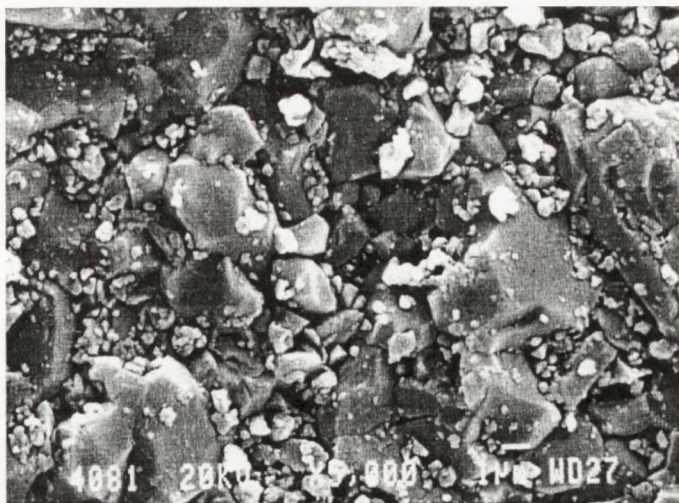


**Tabela 19.** Własności tworzyw z tlenku glinu zaformowanych metodą wtrysku niskociśnieniowego z zawiesin wodnych.

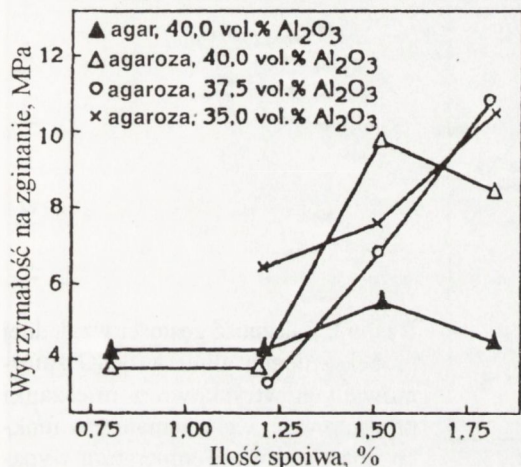
Własności	Zawartość tlenku glinu w mieszance, % obj.					
	A16 SG				A15 SG	
	38	40	43	46	52	50
Ilość spoiwa, %	1.2	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0
Lepkość mieszanki, Pa.s	-	1.7	-	3.3	9.2	-
Ciśnienie formowania, bar	5	5	5	7	7	7
Temperatura/czas wypalania, °C/h	1600/1	1650/1.5	1650/1.5	1650/1.5	1700/2	1700/2
Mieszanka wg schematu 2	2	1	2	1	1	2
Skurczliwość całkowita, %	29.0 ±0.4	26.9 ±0.3	25.1 ±0.3	22.8 ±0.2	19.7 ±0.2	18.9 ±0.2
Gęstość pozorna, g/cm <sup>3</sup> (%)	3.82 (96.7)	3.86 (97.3)	3.93 (99.0)	3.78 (95.2)	3.82 (96.2)	3.90 (98.0)
Wytrzymałość na zginanie:						
3-punktowe, MPa	240±42	235±32	255±34			
4-punktowe, MPa	252±36		290±45			305±48
Moduł Weibula	6.2	8.5	8.6			8.8
K <sub>1σ</sub> (CVNB), MPa.m <sup>1/2</sup>	4.1 ±0.2	4.0 ±0.2	4.0 ±0.2			4.2 ±0.1

wzrost ilości defektów i ponowne obniżenie stopnia zagęszczenia tworzywa do 95 %. Dopiero zastosowanie tlenku glinu bimodalnego A15 SG umożliwiło podwyższenie ilości substancji stałej w mieszance wtryskowej do wartości 50 % obj. z równoczesnym zachowaniem wysokiego stopnia zagęszczenia tworzywa, powyżej wartości 97 %. Koniecznym było jednak w tym przypadku podwyższenie ciśnienia formowania, z 5 do 7 bar. Mikrostrukturę tworzywa przygotowanego wg schematu 2, zawierającego 50 % obj. substancji stałej, wypalonego w 1700° C, pokazano na Rys. 59.





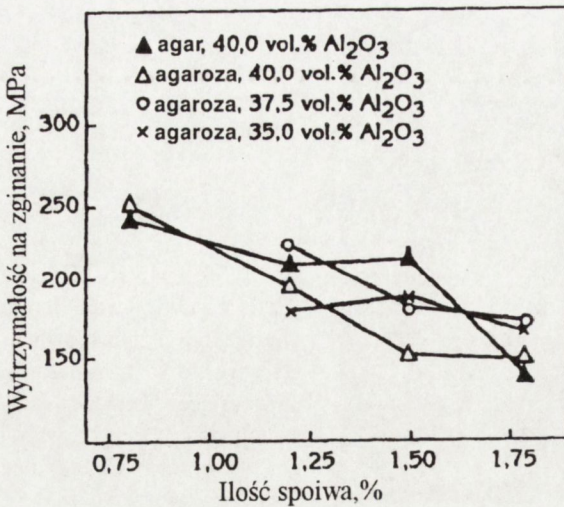
Rys. 59. Mikrostruktura przekroju tworzywa z tlenku glinu A15 SG zaformowanego wtryskowo z mieszanki zawierającej 50 % obj. substancji stałej, przygotowanej wg schematu 2. Gęstość względna tworzywa 98.0 %.



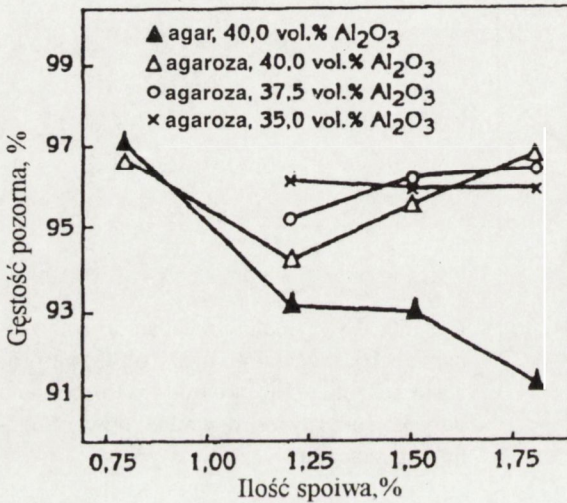
Rys. 60. Wytrzymałość mechaniczna na zginanie belek z tlenku glinu (A16 SG) po procesie suszenia. Próbkki były zaformowane wtryskowo z zawiesiny wodnej przygotowanej wg schematu 1.

Zawartość ilości spoiwa w mieszance wtryskowej miała dość znaczny wpływ na wytrzymałość tworzyw po wysuszeniu, przy czym wyższe wartości uzyskiwano dla tworzyw przygotowanych z dodatkiem agarozy niż tych z agarem (Rys. 60). Badania wytrzymałości mechanicznej na zginanie były wykonywane metodą 3-punktową, bezpośrednio na wtrysniętych i wysuszonych próbkach. Wartości wytrzymałości rzędu 4 MPa, uzyskiwane dla próbek z zawartością spoiwa w zakresie 1.0 - 1.2 %, uznano za wystarczające dla operacji transportowych i obróbki mechanicznej. Wytrzymałość mechaniczna wypalonych próbek z tlenku glinu, mierzona metodą 3-punktową, zmniejszała się ze wzrostem zawartości dodanego środka wiążącego, co miało ścisły związek z ilością wad obecnych w finalnym produkcie (Rys. 61).

Natomiast zależność gęstości względnej tych samych próbek w funkcji zawartości spoiwa w masie wtryskowej pokazano na Rys. 62.



Rys. 61. Wytrzymałość mechaniczna na zginanie wypalonych próbek z tlenku glinu (A16 SG). Próbkki do badań zostały zaformowane wtryskowo z zawiesin wodnych przygotowanych wg schematu 1.



Rys. 62. Zależność gęstości względnej próbek z tlenku glinu A16 SG zaformowanych wtryskowo z mieszanki przygotowanej wg schematu 1 w funkcji ilości spoiwa. Temperatura wypalania - 1600° C.

Parametry mechaniczne, stopień zagęszczenia i skurczliwość całkowita próbek z tlenku glinu zaformowanych wtryskowo z mieszanek wodnych przygotowanych na osnowie tlenku glinu, A16 SG lub A15 SG, wg schematu 1 i 2, zestawiono w tabeli 19. Wytrzymałość mechaniczna tworzyw została oznaczona metodą 4-punktową na belkach o wymiarach 50,0 x 4,5 x 3,5 mm<sup>3</sup>, wyciętych z dużo gabarytowych elementów. Na podobnie przygotowanych próbkach zmierzono odporność na pęknięcie metodą pomiaru wytrzymałości na zginanie, 4-punktowo, belek z nacięciem daszkowym (metoda CVNB).

Tolerancje wymiarowe uzyskanych próbek były w granicach od 0,2 do 1,0 %, w zależności od miejsca pomiaru.

Podobne badania zostały również wykonane na mieszankach zawierających proszki ZTA czy Y-TZP, przygotowanych wg schematu 1 i 2. Rezultaty tych badań



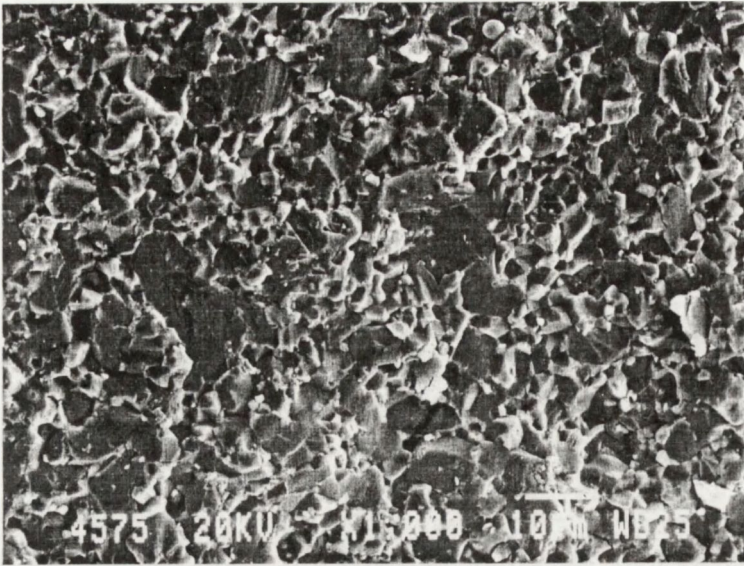
wykazywały znaczny wzrost stopnia zagęszczenia i własności mechanicznych próbek przygotowanych wg schematu 2. Parametry technologiczno-mechaniczne tych tworzyw zestawiono w tabeli 20, a morfologię przełomów wybranych próbek pokazano na Rys. 63 i 64.

**Tabela 20.** Własności technologiczno-mechaniczne tworzyw ZTA i cyrkonowych zaformowanych metodą wtrysku niskociśnieniowego.

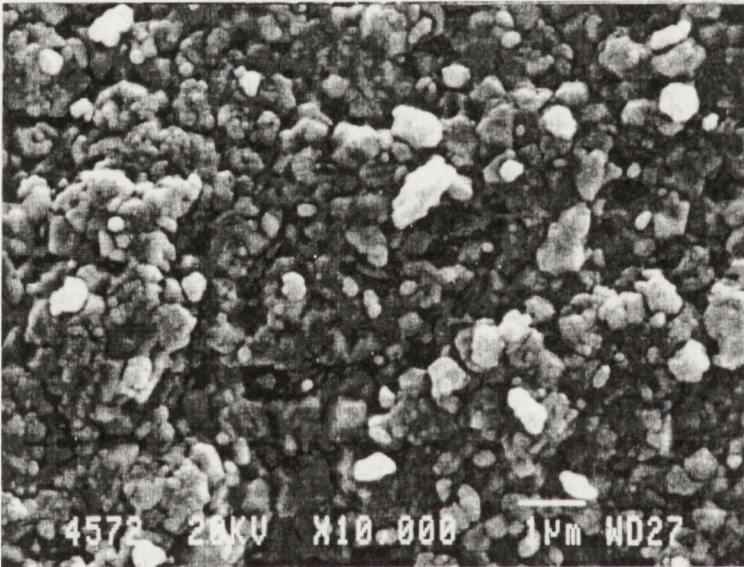
Własności	Zawartość proszku ceramicznego w mieszance, % obj.			
	ZTA(Y)85		TZ-3YS	
	40.0	41.0	32.0	34.0
Ilość spoiwa, % wag.	1.0	1.1	0.95	0.95
Lepkość w 20° C, Pa.s	2.3	2.5	2.0	-
Mieszanka wg schematu	1	2	1	2
Ciśnienie formowania, bar	5	5	5	5
Temperatura/czas wypalania, °C/h	1600/1	1600/2	1550/4	1550/4
Skurczliwość całkowita, %	26.8 ± 0.3	26.7 ± 0.3	30.9 ± 0.5	30.7 ± 0.5
Gęstość pozorna, g/cm <sup>3</sup> (%)	4.11(96.1)	4.16(99.5)	5.80(95.9)	6.00(99.2)
Wytrzymałość mechaniczna na zginanie, metodą 3-punktową, MPa metodą 4-punktową, MPa	344 ± 68	368 ± 69	240 ± 58 360 ± 17	317 ± 67 446 ± 28
Moduł Weibula	5.3	6.9	11.5	12.0
K <sub>1c</sub> (CVNB), MPa.m <sup>1/2</sup>	3.5 ± 0.2	4.0 ± 0.1	4.2 ± 0.2	4.4 ± 0.2

Ostatnim tworzywem, które było przetestowane pod kątem przydatności do formowania wtryskowego, było tworzywo hydroksyapatytowe z przeznaczeniem do zastosowania jako biomateriał. Mieszankę do formowania wtryskowego przygotowano wg schematu 1 z udziałem 32.6 % obj. proszku HAP i 1.3 % wag. agarozy. Lepkość mieszanki w temperaturze 18° C wynosiła 1.5 Pa.s, a pH 10.4. Próbkę po





Rys. 63. Morfologia przełomu próbki ZTA zaformowanej wtryskowo z zawiesiny wodnej zawierającej 40 % obj. proszku ZTA(Y)85 wg schematu 2. Stopień spieczenia tworzywa - 99.4 %.



Rys. 64. Morfologia przełomu tworzywa cyrkonowego zaformowanego wtryskowo z zawiesiny wodnej zawierającej 34 % obj. proszku TZ-3YS. Stopień zagęszczenia tworzywa - 99.2 %.

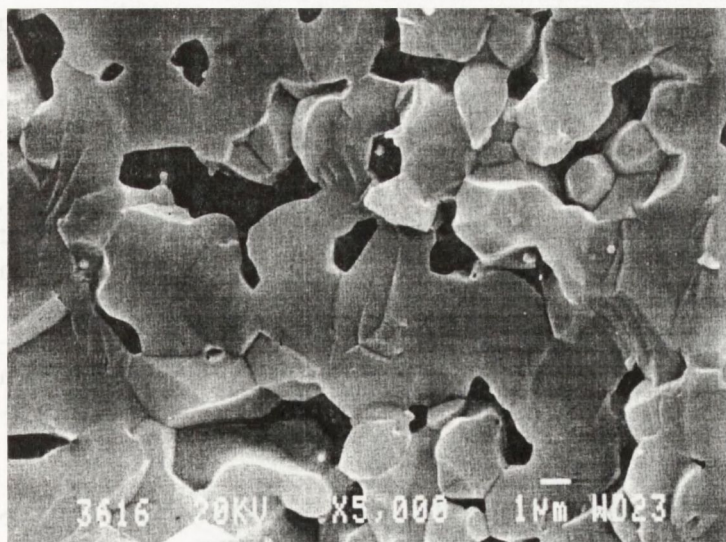
wypaleniu w 1275° C przez 2 godziny charakteryzowały się następującym stopniem spieczenia:

- gęstość pozorna 2.94 g/cm<sup>3</sup> (94.7 %),
- nasiąkliwość wodna 8.1 %.

Tworzywo to charakteryzowało się dużą ilością otwartych porów, co obrazuje Rys.65.

Średnia wielkość por otwartych, mierzona metodą porozymetrii rtęciowej, wynosiła 0.032 µm. Z powyższej kompozycji wykonano kilkaset sztuk protez ucha środ-





**Rys. 65.** Mikrostruktura próbki HAP zaformowanej wtryskowo z zawiesiny wodnej o zawartości 32.6 % obj. proszku i 1.3 % agarozy. Gęstość tworzywa 2.94 g/cm<sup>3</sup>, nasiąkliwość wodna 8.1 %.

kowego (Rys. 54 B). Tworzywo to przeszło pomyślnie test czystości w zakresie zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Wyniki testu zamieszczono poniżej:

	Hg	Pb	Cd	As (w ppm)
Zawartość dopuszczalna	5	30	5	3
Zawartość zmierzona	0.04	8	0.30	0.6

W przypadku tego typu bioceramiki niewielka porowatość próbki wynikająca częściowo ze specyfiki zastosowanej metody, a częściowo z ograniczonej zdolności do spiekania samego tworzywa HAP, została uznana za korzystną w aspekcie lepszej jego biosorpcji.

Zdjęcia wyrobów ceramicznych zaformowanych techniką wtrysku niskociśnieniowego z zawiesin wodnych zamieszczono w załączniku do niniejszej monografii (Rys. Z8 i Z9).

#### **6.4. PERSPEKTYWY ROZWOJU METODY FORMOWANIA WTRYSKOWEGO Z ZAWIESIN WODNYCH**

W świetle przedstawionych w poprzednich rozdziałach informacji ogólnych i badań własnych tworzyw ceramicznych formowanych metodą wtrysku wysoko- i niskociśnieniowego, nasuwa się pytanie, która z tych metod ma szansę stać się metodą dominującą w zakresie formowaniu ceramiki w przyszłości. Na dzień dzisiejszy większość wyrobów ceramicznych jest formowana metodą wtrysku wysokociśnieniowego, z uwagi na jej wysoką wydajność i dużą podaż w pełni zautomatyzowanych i przeznaczonych do tego celu wtryskarek. Ponadto podstawowy problem nieodłącznie związany z tą metodą formowania, tzn. długotrwały proces usuwania



spoiwa, będący dodatkowo źródłem wad, praktycznie przestał istnieć w wyniku wprowadzenia do praktyki produkcyjnej dwóch nowatorskich metod usuwania spoiwa: metody katalitycznej i metody rozpuszczania spoiwa w wodzie. Jak wiadomo, zastosowanie metody formowania wtryskowego wysokociśnieniowego jest ekonomicznie uzasadnione tylko w przypadku produkcji długich serii wyrobów, powyżej 10 000 sztuk. Wynika to przede wszystkim z wysokich kosztów form metalowych, które muszą być wykonane z wysokojakościowych gatunków stali. Wymóg ten jest podyktowany wysokimi ciśnieniami formowania i dużą twardością stosowanych proszków ceramicznych, takich jak tlenek glinu, węgiel krzemu i inne.

Alternatywą dla formowania wysokociśnieniowego jest formowanie niskociśnieniowe, przy zastosowaniu spoiw parafinowo-woskowych i prostych, obsługiwanych ręcznie lub pracujących w cyklu półautomatycznych wtryskarek. Zaletą tego rozwiązania są:

- prostota wtryskarek i form,
- możliwość użycia form aluminiowych dla krótkich serii wyrobów, co znacznie obniża ich koszt,
- małe zużycie form,
- powolne napełnianie form stopioną masą, przez co unika się typowych wad wtrysku wysokociśnieniowego (krótki wtrysk, naprężenia itp.),
- możliwość produkowania zarówno krótkich, jak i długich serii wyrobów.

Natomiast ujemną stroną tego rozwiązania jest proces usuwania spoiwa, który jest długotrwały i uciążliwy dla otoczenia.

Podsumowując zatem obie wyżej wymienione metody wtrysku, bazujące na mieszankach wtryskowych przygotowanych z dużą ilością spoiwa organicznego, należy jasno powiedzieć, że wykorzystanie tych metod w produkcji wyrobów ceramicznych wiąże się z dość znaczną uciążliwością dla zatrudnionego personelu (nieprzyjemne zapachy) i środowiska naturalnego (emisja szkodliwych gazów).

W latach 70-tych bieżącego stulecia bardzo konkurencyjną metodą formowania dla obu wyżej opisanych metod wydawała się być metoda formowania wtryskowego oparta na zawiesinach wodnych, zaproponowana przez Riwersa. Niestety rozwiązanie to nie doczekało się praktycznego zastosowania z przyczyn opisanych w rozdz. 3.4 niniejszej monografii. Z tego też powodu metoda formowania niskociśnieniowego z zawiesin wodnych proszków ceramicznych w oparciu o spoiwa polisacharydowe, wydaje się być na dzień dzisiejszy najbardziej obiecującą i perspektywiczną w tym względzie. Po pierwsze proces formowania przebiega w typowy sposób dla wtrysku termoplastycznego, temperatury mieszanki są dość niskie, bo rzędu 80 °C, forma wtryskowa nie wymaga podgrzewania czy schładzania do bardzo niskich temperatur, a wytrzymałość mechaniczna zaformowanych półproduktów w stanie wilgotnym jest wystarczająco dobra do operacji transportowych, zwłaszcza przy użyciu proszków bimodalnych. Ponadto w rozwiązaniu tym istnieje możliwość zastosowania procesu suszenia mikrofalowo-tradycyjnego, co zapewnia dużą ekonomiczność.



kę usuwania wody z półproduktu. Inną bardzo ważną zaletą tego rozwiązania jest też fakt, że ilość środka wiążąco-poślizgowego jest prawie 10-krotnie niższa niż ta stosowana w formowaniu wtryskowym z mas termoplastycznych. W związku z tym proces usuwania niewielkich ilości spoiwa organicznego odbywa się w trakcie procesu wypalania wyrobów i nie wymaga sporządzania specjalnych krzywych wypalania czy podejmowania dodatkowych środków ostrożności. Zastosowane w tej metodzie polisacharydy łatwo ulegają degradacji termicznej i utlenieniu do dwutlenku węgla i wody w atmosferze powietrza w zakresie temperatur już do 500 °C. Zatem z punktu widzenia bezpieczeństwa personelu i środowiska naturalnego metoda ta nabiera priorytetowego znaczenia, a zainteresowanie czołowych producentów wyrobów ceramicznych w Europie Zachodniej (Anglia, Austria, Holandia, Szwecja i Włochy), wydaje się być wystarczającą odpowiedzią na postawione na początku tego rozdziału pytanie [94].

Reasumując zatem powyższy wywód można stwierdzić, że metodę formowania wtryskowego z zawiesin wodnych bazujących na polisacharydach należy traktować jako perspektywiczną, w zakresie produkcji drobnych lub średniej wielkości wyrobów ceramicznych, o prostych i skomplikowanych kształtach. Jednakże pewnym ograniczeniem w masowym zastosowaniu tego rozwiązania technologicznego na dzień dzisiejszy wydaje się być brak doświadczenia w przygotowaniu mieszanek wtryskowych z proszków nietlenkowych i słabe zainteresowanie tą metodą producentów wyrobów metalowych.

Wkład autora niniejszego opracowania w rozwój tej metody formowania wtryskowego polegał na:

- 1) przebadaniu zawiesin wodnych różnych tlenków ceramicznych i zaproponowaniu najbardziej korzystnych składów tych mieszanek do formowania wtryskowego,
- 2) podwyższeniu udziału proszku ceramicznego w zestawach mas wtryskowych opartych na proszku  $Al_2O_3$  z zawartości 39 do 50 % obj., co miało bardzo pozytywny wpływ na:
  - własności wytrzymałościowe zaformowanych półproduktów w stanie wilgotnym,
  - znaczne ograniczenie skurczliwości suszenia i wypalania, z 25 do poniżej 20 %, co wpłynęło na polepszenie stabilności wymiarowej wytwarzanych wyrobów,
  - podwyższeniu uległ stopień spieczenia wyrobów z 95 do 98 % i wyżej,
  - podwyższeniu uległy własności wytrzymałości mechanicznej wyrobów na zgięcie, w przypadku wyrobów z tlenku glinu z 250 do 300 MPa,
- 3) uruchomieniu "małej" produkcji wyrobów z ceramiki tlenkowej ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , ZTA i HAP),
- 4) zaangażowaniu czołowych producentów maszyn wtryskowych (Battenfeld, Austria i CeramGo, Szwecja) i producentów ceramiki (Morgan Matroc Ltd, Anglia i Centro Ceramico Bologna, Włochy) w proces przemysłowego wdrożenia opracowanej przez autora metody formowania.



## 7. WNIOSKI

### 7.1. FORMOWANIE WTRYSKOWE WYSOKOCIŚNIENIOWE

1. Opracowano kompozycję spoiwa opartą na żywicach polioctanowych i woskach, która umożliwiła wytwarzanie mieszanek wtryskowych przeznaczonych do formowania wtryskowego, wysokociśnieniowego wyrobów ceramicznych. Rolę składnika głównego w spoiwie spełnia polimer polioctanowy, a rolę składników czynnych, obniżających lepkość układu i ułatwiających zwilżanie ziaren proszku ceramicznego przez polimer główny, wypełniają specjalnie spreparowane woski.
2. Cechą charakterystyczną tego rozwiązania jest to, że spoiwo z zaformowanych wyrobów usuwane jest przy pomocy nowatorskiej metody katalicznego rozkładu polimeru głównego. Metoda ta polega na oddziaływaniu par kwasu azotowego na polimer octanowy zawarty w zaformowanym półprodukcie w temperaturach rzędu 110 - 120° C, co powoduje rozkład polimeru polioctanowego do elementów prostych, monomerów aldehydowych. Proces dekompozycji polimeru zachodzi bezpośrednio z fazy stałej do fazy gazowej, sukcesywnie od powierzchni wyrobu do jego środka, przez co unika się powstawania typowych wad procesu takich jak zbąblenia, deformacje czy spęczenia itp. Proces usuwania spoiwa trwa relatywnie krótko, od 1 do 8 godz., w zależności od grubości ścianek zaformowanego wyrobu.
3. Za pomocą opracowanej metody formowania wtryskowego opartej na mieszanekach zawierających spoiwo polioctanowe i bimodalny tlenek glinu zaformowano szereg wyrobów ceramicznych, o wymiarach od 5 do 120 mm i grubości ścianek od 1 do 8 mm, które po katalicznym usunięciu spoiwa i po procesie wypalenia, charakteryzowały się wysokim stopniem spieczenia rzędu 98.0 - 99.0 % i dobrymi własnościami mechanicznymi. W wyprodukowanych wyrobach nie stwierdzono żadnych wad pochodzących z procesu usuwania spoiwa, co potwierdzają wyniki badań mikroskopowych i dość wysoka wartość modułu Weibula tworzywa, będąca na poziomie wartości 8 - 10.
4. Opracowano technologię wytwarzania noży ceramicznych na osnowie mieszanki wtryskowej składającej się z tlenku cyrkonu i spoiwa polioctanowego. Własności formierskie układu zostały dodatkowo zmodyfikowane wprowadzeniem niewielkich ilości składnika powierzchniowo czynnego do zestawu mieszanki wtryskowej, stearynianu wapnia. Noże ceramiczne zaformowane metodą wtrysku z mieszanek wtryskowych z udziałem spoiw polioctanowych charakteryzowały się dobrymi własnościami mechanicznymi i użytkowymi.
5. Niektóre parametry mechaniczne noży, takie jak odporność na pękanie czy też mikrotwardość, mogą być podwyższone poprzez powtórzną obróbkę cieplną wyrobów w warunkach redukcyjnych, w temperaturach równych lub wyższych od 1500° C. W trakcie obróbki termicznej w warunkach redukcyjnych na powierzchni noża



tworzy się cienka, paro mikronowa warstewka węgla cyrkonu, która wybitnie podwyższa mikrotwardość wyrobów cyrkonowych, z 12.5 do 18.0 GPa. Ulepszone termicznie noże wykazują przedłużoną żywotność przy cięciu takich materiałów jak folie plastikowe, taśmy magnetofonowe czy papier. Mogą one być także stosowane do cięcia folii metalowych (aluminium, miedź).

## 7.2. FORMOWANIE WTRYSKOWE NISKOCIŚNIENIOWE

1. Polimery polisacharydowe, agar i agaroza, zostały zastosowane jako środki wiążące do przygotowania zawiesin wodnych proszków ceramicznych do formowania wtryskowego niskociśnieniowego. Cechą charakterystyczną mieszanek wodnych z udziałem polisacharydów jest to, że żelują one przy schładzaniu, w typowy dla spoiw termoplastycznych sposób.
2. Roztwór wodny wyjściowego spoiwa polisacharydowego powinien cechować się niską lepkością w temperaturze pokojowej, poniżej 0.1 Pa.s, z uwagi na znaczny wzrost lepkości układu w momencie wprowadzenia do niego proszku ceramicznego (10 - 20 razy), a potem w trakcie podgrzewania go do temperatury wtrysku (10 - 100 razy).
3. Wyroby ceramiczne zaformowane wtryskowo z mieszanin wodnych z udziałem spoiw polisacharydowych mogą być suszone w sposób tradycyjny lub sposobem kombinowanym, mikrofalowo-tradycyjnym. Organiczne składniki spoiwa, znajdujące się w ilości od 1 do 2 % w wyrobie, są usuwane w trakcie procesu wypalania wyrobów. Zaproponowany zestaw mieszanek formierskich jest absolutnie bezpieczny dla obsługującego personelu i dla środowiska naturalnego.
4. W celu podwyższenia wytrzymałości półfabrykatów w stanie wilgotnym niezbędne jest maksymalne zwiększenie udziału fazy stałej w mieszaninie, poprzez zastosowanie proszków ceramicznych o bimodalnej charakterystyce ziarnowej. W przypadku zawiesin wodnych przygotowanych na osnowie tlenku glinu użycie proszków bimodalnych pozwala podwyższyć koncentrację fazy stałej w zawiesinie z 40 do 50 - 54 % obj., co ma pozytywny wpływ na obniżenie skurczliwości suszenia wyrobów i ich stabilność wymiarową.
5. Stosowalność spoiw polisacharydowych do przygotowywania mieszanek wtryskowych z tlenków ceramicznych typu Y-TZP, ZTA i HAP została w pełni wykazana w niniejszej pracy. Ceramika tlenkowa wytwarzana przy użyciu tej metody może być stosowana jako biomateriał w medycynie, z uwagi na znikomą zawartość zanieczyszczeń tlenkami metali ciężkich przedostających się do tworzywa w trakcie procesu produkcyjnego. Badania implantów z hydroksyapatytu wykazały, że stopień koncentracji tlenków metali ciężkich po procesie produkcyjnym był niższy od 3 do 100 razy od wymaganego minimum.
6. Metoda wtrysku niskociśnieniowego z zawiesin wodnych wykazuje szereg zalet w stosunku do metody formowania wtryskowego wysokociśnieniowego z udziałem



tem spoiw termoplastycznych, a mianowicie:

- a) jest absolutnie bezpieczna dla otoczenia,
- b) może być stosowana do wytwarzania zarówno krótkich jak i długich serii wyrobów,
- c) unika się tworzenia naprężeń w zaformowanym wyrobie z uwagi na powolny, laminarny wpływ zawiesiny wodnej do formy wtryskowej.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] High technology materials. Recent Materials, STI Review, 1989, 6, 7-72
- [2] Kobayashi K.: Current progress in Japan of advanced ceramics for high-temperature application. Mater.Des. 11, 1990, 59-70
- [3] Wada S. et al.: Fine ceramics for future creation. Annual Report of Japan Fine Ceram.Assoc. 1993
- [4] Carlsson R.: The shaping of engineering ceramics. Mater.Des.,10, 1989, 10-14
- [5] Edirisinghe M.J.: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. Ceram.Bull., 70, 1991, 5, 824-828
- [6] Zhang J.G., Edirisinghe M.J., Evans J.R.: The use of modulated pressure in ceramic injection moulding. J. Europ.Ceram.Soc. 5, 1989, 63-72
- [7] Zhang T., Evans J.R.G.: Calculation of temperature distribution during the solidification stage in ceramic injection moulding. J.Am.Ceram.Soc. 75, 1992, 8, 2260-67
- [8] Zhang T., Evans J.R.G., Computation of volume flow in modulated-pressure ceramic injection moulding. Ceram.Int., 19, 1993, 367-373
- [9] Stedman S.J., Evans J.R.G., Brook R.J., Hoffman M.J.: Anisotropic sintering shrinkage in injection moulding composite ceramics. J. Europ.Ceram.Soc. 11, 1993, 523-532
- [10] Zhang T., Evans J.R.G., The use of a heated sprue in the injection moulding of large ceramic sections. Brit.Ceram.Trans. 92, 1993, 4, 146-151
- [11] Zhang T., Evans J.R.G.: Relaxation effects in large injection moulded ceramic bodies. J. Europ.Ceram.Soc. 12, 1993, 51-59
- [12] German R.M.: Powder injection moulding. Metal Ind. Fed. USA, 1990
- [13] Noqueira R.E.F.Q.: Injection mouldable ceramic-polymer blends: The effect of some powder characteristics on the binder removal process. New Materials and their Applications, Conf. Series no III, ed. D. Holland 1990, 43- 52
- [14] Hunt K.N., Evans J.R.G., Woodthorpe J.: The influence of mixing route on the properties of ceramic injection moulding blends. Br.Ceram.Trans. J. 87, 1988, 17-21
- [15] Zhang J.G., Edirisinghe M.J., Evans J.R.: The control of sprue solidification time in ceramic injection moulding. J.Mat.Sci. 24, 1989, 840-45
- [16] Wholen T.J., Johnson C.F.: Injection moulding of ceramics. Am.Ceram.Soc.Bull. 60, 1981, 216-20



## 8. Bibliografia

- [17] Zhang J.G., Edirisinghe M.J., Evans J.R.G.: The use of silane coupling agents in ceramic injection moulding. *J.Mat.Sci.* 23,1988, 2115-20
- [18] Edirisinghe M.J., The use of silane coupling agents in ceramic injection moulding. Effect of polymer removal. *J.Mat.Sci.Lett.* 9, 1990, 1039-41
- [19] Kumar S.C., Balagopol N., Pai B.C., Damodaran A.D., Warner K.G.K.: Injection moulding of ceria-zirconia powder mixtures using an aqueous HPMC - PVA binder system. *Brit.Ceram.Trans.* 9, 1994, 2, 53-56
- [20] Edirisinghe M.J., Evans J.R.G.: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding: I. Materials selection. *Int.J.High.Techn.Ceram.* 2, 1986, 1, 1-30
- [21] Edirisinghe M.J., Evans J.R.G.: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding: II.Techniques. *Int.J.High.Techn.Ceram.* 2, 1986, 4, 249-278
- [22] Czechowski J.: Stan obecny i perspektywy formowania wtryskowego ceramiki. *Mat.Ogn.* 26, 1989, 5, 122-125
- [23] Peltsman I., Peltsman M.: Low pressure moulding of ceramic materials. *Interceram*, 1984, 4, 56-57
- [24] Mangels J.A.: Low-pressure injection molding. *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 73, 1994, 5, 37-41
- [25] Informator f-my Peltsman Co., 1994
- [26] Curry J.D.: Apparatus and method of manufacture of articles containing controlled amounts of binder. Patent USA nr 4 011 291 z 8.03.1977
- [27] Kosmac T., Novak S., Janssen R.: Injection moulding of RBSN-based ceramics. *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 1, 1993, 443-448
- [28] Bandyopadhyay G., French K.W.: Effects of powder characteristics on injection molding and burnout cracking. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 73, 1994, 3, 107-114
- [29] Nyce A.C.: Global business assesment and opportunities for metal, ceramic cemented carbide injection moulding. *Proc. of the First Europ.Conf. on Metal, Ceram. and Cem.Carb.Inj.Mould.* London 5 - 6, 12, 1988
- [30] German R.M., Heus K.F., Lin S-T.: Key issues in powder injection molding. *Ceram.Bull.* 70, 1991, 1294-1302
- [31] Schueltz J.E.: Methylcellulose polymers as binders for extrusion of ceramics. *Ceram.Bull.* 65, 1986, 12, 1556-58
- [32] Sarker N., Greminger G.R.: Methylcellulose polymers as multifunctional processing aids in ceramics. *Ceram.Bull.* 62, 1983, 11, 1280-88
- [33] Davies J., Binner J., Sambrook R.: A novel processing route for the fabrication of complex shaped advanced ceramic components. *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez. 1, 1993, 431-437
- [34] Fanelli A.J. et al.: Process for injection molding ceramic composition employing on agaroid gel-forming material to add green strength to a preform. Patent USA nr 4 334 237 z 29.03.1988
- [35] Fanelli A.J. et al.: New aqueous injection molding process for ceramic powders. *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 1989, 10, 833-36

- [36] Rak Z.S., van Tilborg P.J.: Aqueous injection moulding process, Second Euro-Ceramics. ed. P. Ziegler 1, 1991, 409-413
- [37] Rak Z.S., Beckers G.J.J., van't Veen W.H.: Aqueous injection moulding of HAP ceramics. Proc. of the 1-st Int.Conf. on HAP, Mishima, 1991
- [38] Rak Z.S., van Tilborg P.J.: Fabrication of alumina ceramics. Praca niepubl. ECN, Aug. 1992
- [39] Rak Z.S., van Tilborg P.J.: Fabrication of zirconia ceramics by LPIM, Praca niepubl. ECN, Oct.1992
- [40] Rak Z.S., van Tilborg P.J.: Fabrication of zirconia toughening alumina ceramics by LPIM. Praca niepubl. ECN, April 1993
- [41] Rak Z.S., van Tilborg P.J.: Manufacturing of alumina products by low and high pressure injection moulding. Proc. of the 8th Int.Symp. on Ceramics, Rimini, 10-12. 11. 1992
- [42] Omatete O.O. et al.: Gelcasting - a new ceramic forming process. Ceram.Bull., 70, 1991, 10, 1641-49
- [43] Youg A.C. et al.: Gelcasting of alumina. J.Am.Ceram.Soc., 74, 1991, 3, 612-18
- [44] Lange F.F.: Forming a ceramic by flocculation and centrifugal casting. Patent USA nr 4 626 808 z 25.11.1986
- [45] Beylier F., Pober R.L., Cima M.J.: Centrifugal casting of ceramic components. Ceram.Pow.Sci., III, Ceram.Trans., 12, Westerville, 1990, 529-536
- [46] Huisman W., Graule T.J., Gauhler L.J.: Centrifugal slip casting of zirconia (TZP). J. Europ. Ceram.Soc. 13, 1994, 33-39
- [47] Pujar V.V., Cawley J.W., Hu P., Lee L.J.: Reaction injection moulding of silica-alumina mixtures using heterocoagulation. Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 249, 1992, 317-323
- [48] Lange F.F., Velamakanni B.V.: Method for preparation of dense ceramic products. Patent USA nr 5 188 780 z 23.02.1993
- [49] Graule T.J., Baader F.H., Gauchler L.J.: Shaping of ceramic green compacts direct from suspensions by enzyme catalyzes reaction. Ber. DKG, 71, 1994, 6, 317-323
- [50] Greil P.: Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer-filler mixtures, CFJ/Ber. DKG, 71, 1994, 5, 304-309
- [51] Ranganathan K., Kim M.H., Kamel I.L., Lawley A.: Reactive binder metal injection molding of iron-base powders. Advances in Powder Met.&Part. Mat.Comp.,ed. A. Lawley, A. Swanson, 5, 1993, 205-208
- [52] German R.M., Technological barriers and opportunities in powder injection molding. PMI, 25, 1993, 4, 165-169
- [53] Hans K.F., Lee D., Lin S-T., German R.M.: Integrity of complex shape products. PIM 23, 1991, 1, 15-21
- [54] Stedman S.J., Evans J.R.G., A method for selecting organic materials for ceramic injection moulding. Ceram.Int. 16, 1990, 107-113
- [55] Informator f-my Hochst, 1982
- [56] Rapid debinding process. Techn.Ceram.Int., Techn.Ceram.Bull., 9, 1991, 10, 5



## 8. Bibliografia

- [57] Ter Maat J.H.H., Ebenhock J.: Feedstocks for ceramic injection moulding using catalytic debinding process. *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 1, 1993, 437-442
- [58] Ter Maat J.H.H., Ebenhock J., Sterzel H.J.: Catalytic debinding for ceramic injection moulding. *Ceram.Techn.Int.*, 1993, 191-192
- [59] Granulates for ceramic injection moulding. *Interceram*, 42, 1993, 4, 247
- [60] Katalog f-my DuPont, 1992
- [61] Zhang T., Evans J.R.G., The properties of a ceramic injection moulding suspension based on a preceramic polymer. *J. Europ.Ceram.Soc.*, 7, 1991, 405-412
- [62] Thomas M.S., Evans J.R.G.: Non-uniform shrinkage in ceramic injection moulding. *Br.Ceram.Trans.J.*, 87, 1988, 22-26
- [63] Lindquist K., Carlstrom E, Persson M., Carlsson R.: Organic silanes and titanates as processing additives for injection molding of ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.* 72,1989,1, 99-103
- [64] Woordthorpe J., Edirisinghe M.J., Evans J.R.: Properties of ceramic injection moulded formulations. III. Polymer removal. *J. of Mat.Sci.* 24, 1989, 1038-48
- [65] Show H.M., Edirisinghe M.J.: Removal of binder from ceramic bodies fabrication using plastic forming method. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 72, 1993, 9, 94-99
- [66] Ferrato M. et al.: Binder removal with supercritical CO<sub>2</sub>. *Third Euro-Ceramics*. ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 1, 1993, 479-484
- [67] Miyamoto A.: New slip injection molding process. *Ind.Ceram.* 11, 1991, 1, 34
- [68] Arahida Y.; Injection molding of advanced ceramics. *Interceram* 1987, 2, 64-66
- [69] Angermunn H.H, van der Biest O.: Progress in conventional thermal debinding with a novel thermoplastic-based binder formulation. *Introduction to MIM, Delft 1992*
- [70] De With G., Witbreuk P.N.M.: Injection moulding of zirconia (Y-TZP) ceramics. *J. Europ.Ceram.Soc.* 12, 1993, 343-351
- [71] Lograsso B.K., German R.M.: Thermal debinding of injection molded powder compacts, *PMI* 22, 1990, 1, 17-22
- [72] Bao Y., Evans J.R.G.: Kinetics of capillary extraction of organic vehicle from ceramic bodies. I. Flow in porous media. *J. Europ.Ceram.Soc.* 8, 1991, 81-93
- [73] Bao Y., Evans J.R.G.: Kinetics of capillary extraction of organic vehicle from ceramic bodies. II. Partitioning between porous media. *J. Europ.Ceram.Soc.* 8, 1991, 95-105
- [74] Lin S.T., German R.M.: Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent. *PMI* 21, 1989, 5, 19-24
- [75] Bezzel E., Dalshow N.P., Nielsen K.A.: Injection molding of silicon nitride. *Key Eng.Mat.* 89-91, 1994, 689-692
- [76] Rheinlander J., Andersen A.L., Sommerlund L.,Grahl-Hadsen L.: Engell J.: X-Ray radiographical non-destructive evaluation of slip casting alumina and alumina- zirconia ceramics. *Proc. of 8th Int.Symp. on Ceramics*. Rimini Nov.10-12, 1992

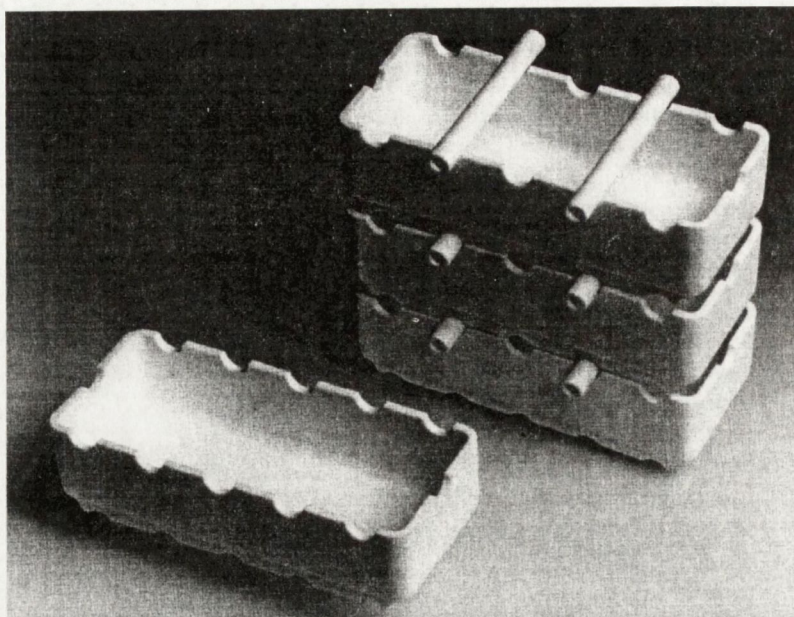
- [77] Ellingson W.A., Wang P.S., Diechman S.L., Ackerman J.L., Garrido L.: Magnetic resonance imaging: A new characterization technique for advanced ceramics. *Ceram.Bull.* 68, 1989, 6, 1180-86
- [78] Zhang T., Evans J.R.G.: Predicting the incidence of voids in the injection molding of thick ceramic sections. *J.Am.Ceram.Soc.* 76, 1993, 2, 481-486
- [79] Lemeitre P., Lahestani F., Steen M., Ultrasonic characterization of two ceramic/ceramic composites. *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 3, 1993, 839-84
- [80] Piekarczyk J., Stobierski L., Lis J., Pampuch R., Haberko K.: Non-destructive control of green and sintered compacts of silica carbide. *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, J.F. Fernandez, 3, 1993, 889-894
- [81] De Smet B.J., Bach P.W., Scholten H.F.S., Dortmans L.J.H.G., de With G.: Weakest-link failure predictions for ceramics. III. Uniaxial and biaxial bend tests of alumina. *J. Europ. Ceram.Soc.* 10, 1992, 101-107
- [82] De Smet B.J., Bach P.W.: Fracture toughness testing of ceramics. *Spraw. ECN nr I-91-070*, 1991
- [83] Jong M.: Direct crack measurement of black and white zirconia knives fabricated by injection moulding. *Spraw. ECN nr 6055-02*, 1993
- [84] Hens K.F., German R.M.: Effects of powder characteristics on PIM, *Introd. to metal injection moulding. Delft 28-30.09.1992*
- [85] Kulkarni K.M., Eberl G.: Extrusion plastometer testing of MIM feedstock. *Powder Injection Moulding*, 5, 1993, 23-29
- [86] Lin S.T., German R.M.: Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. *J. of Mat.Science.* 29, 1994, 5207-12
- [87] Reh H.: High Performance Ceramics. II. The Materials. *Interceram*, 6, 1986, 56-61
- [88] Ingo G.M.: Origin of darkening in 8 wt% yttria - zirconia plasma-sprayed thermal barrier coatings. *J.Am.Ceram.Soc.* 74, 1991, 2, 381-86
- [89] Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G.: The lower phase boundary of  $ZrO_{2-x}$ . *J.Am.Ceram.Soc.*, 61, 1988, 5-6, 175-76
- [90] Pai Vernerher V.R., Nagle D.: *J.Mat.Sci.Lett.*, 9, 1990, 192-93
- [91] Rak Z.S.: Fabrication of zirconia knives. *Praca niepubl. ECN, Petten*, 1993
- [92] Haberko K., Pyda W., Piekarczyk J., Bućko M.M.: Effect of carbon reduction on the properties of 13 mol %  $TiO_2$  - 3 mol %  $Y_2O_3$  - 84 mol %  $ZrO_2$ . *J.Am.Ceram.Soc.* 75, 1992, 5, 1272-75
- [93] Haberko K., Pędzich Z., Piekarczyk J., Bućko M.M.: Tetragonal zirconia polycrystals under reduction conditions. *Third Euro-Ceramics*, ed. P. Duran, F. Fernandez, 1, 1993, 969-71
- [94] Hey A.W.: Low pressure injection moulding of advanced ceramics using water based binder. *Brite EuRam projekt nr BE9S - 1660. Bruksela 1995*



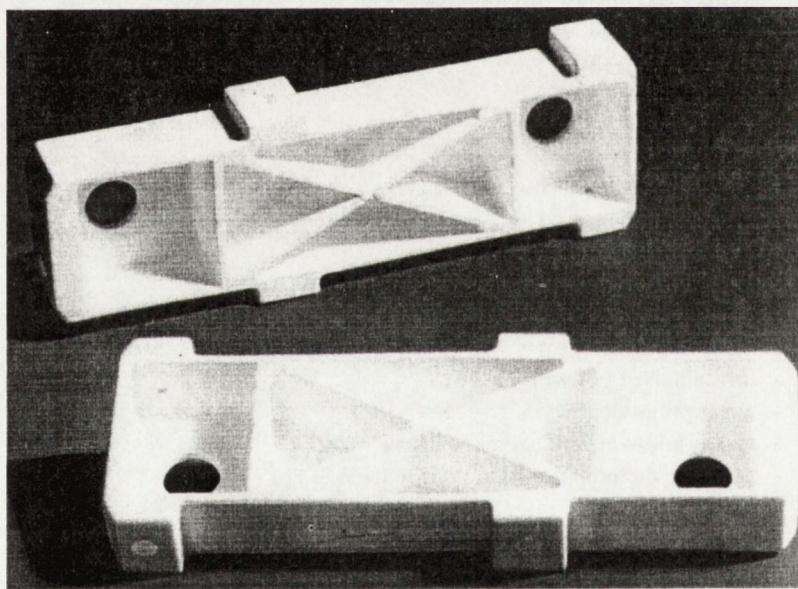
## WYKAZ SKRÓTÓW

- 4PBT - zginanie czteropunktowe  
 BET - metoda oznaczania powierzchni właściwej proszków  
 CMC - kompozyty ceramika-ceramika  
 CIP - prasowanie izostatyczne na zimno  
 CUP - prasowanie jednoosiowe  
 CVNB -  $K_{Ic}$  oznaczona metodą zginania 4-punktowego na belkach z nacięciem daszkowatym  
 CW - воск Carnuba  
 DCC - odlewanie z zastosowaniem koagulacji  
 DEGDA - dimetakrylan glikolu dietylenowego  
 EDMA - dimetakrylan etylenowy  
 GPS - piec do spiekania w gazie o podwyższonym ciśnieniu  
 HAP - hydroksyapatyt  
 HEMA - metakrylan 2-hydroksyetylu  
 HIP - prasowanie izostatyczne na gorąco  
 HPIM - formowanie wtryskowe wysokociśnieniowe  
 $H_v$  - mikrotwardość wg Vickersa  
 $K_{Ic}$  - odporność na pękanie  
 LPIM - formowanie wtryskowe niskociśnieniowe  
 LWM PP - polipropylen o niskim ciężarze molekularnym  
 MA - kwas metakrylowy  
 MC - metyloceluloza  
 MMC - kompozyty metalowo-ceramiczne  
 MW - moduł Weibula  
 NVP - N-winylopirolidon  
 PAA - kwas poliakrylowy  
 PCS - polikrzemek węgla  
 PE - polietylen  
 PIM - formowanie wtryskowe z proszków  
 PMMA - polimetakrylan metylu  
 POM - polioctan (polimer polioctanowy)  
 PP - polipropylen  
 PS - polistyren  
 PVA - alkohol poliwinylowy  
 PVD - formaldehyd poliwinylu  
 PW - воск polietylenowy  
 RBSN - reakcyjnie wiązany azotek krzemu  
 ROR - zginanie metodą pierścień na pierścień  
 r.w. - roztwór wodny  
 SA - kwas stearynowy  
 $\sigma_o$  - wytrzymałość mechaniczna na zginanie  
 TGA - analiza termogravimetryczna  
 t.t. - temperatura topnienia  
 ZTA - tlenek glinu ulepszony tlenkiem cyrkonu

## ZAŁĄCZNIKI

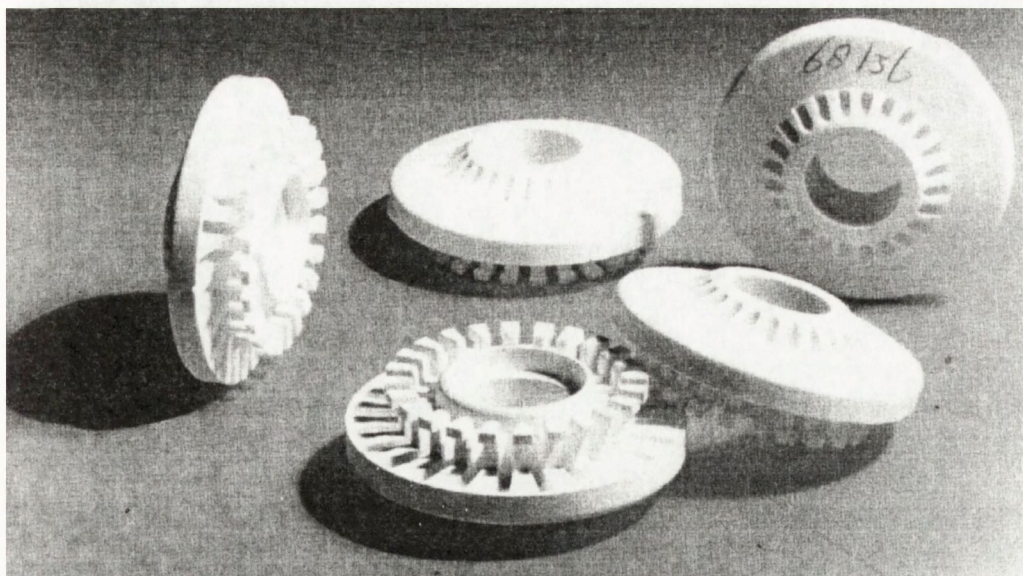


Rys. Z1. Widok ogólny pudełek z tlenku glinu stosowanych do wypalania ceramiki elektronicznej (HPIM). Wymiary 135 x 55 x 40 mm<sup>3</sup>.

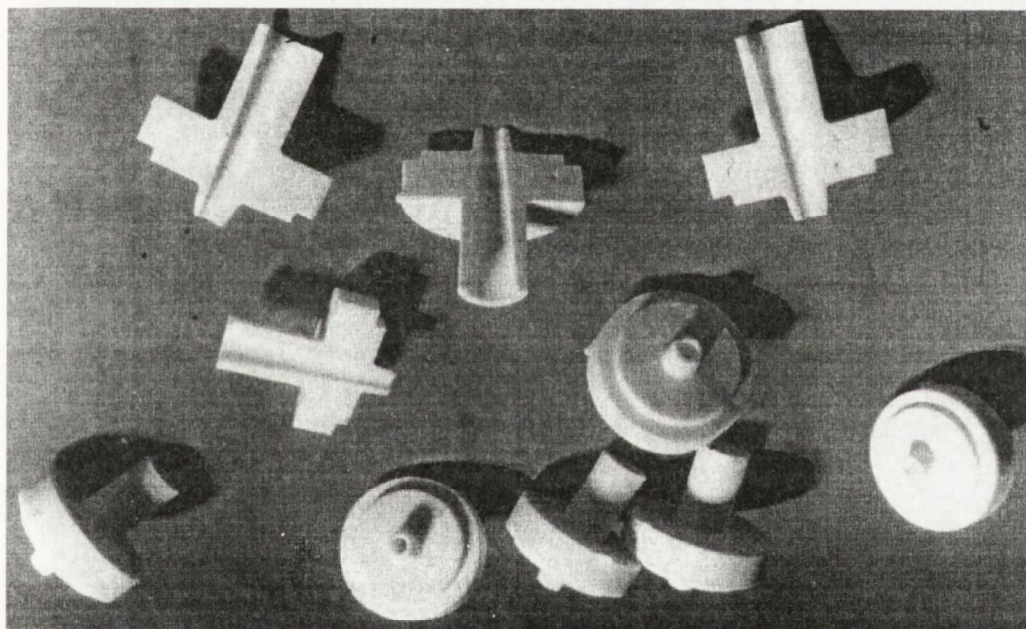


Rys. Z2. Elementy konstrukcyjne z tlenku glinu stosowane do urządzeń sterujących (HPIM). Wymiary: 135 x 35 x 15 mm<sup>3</sup>.



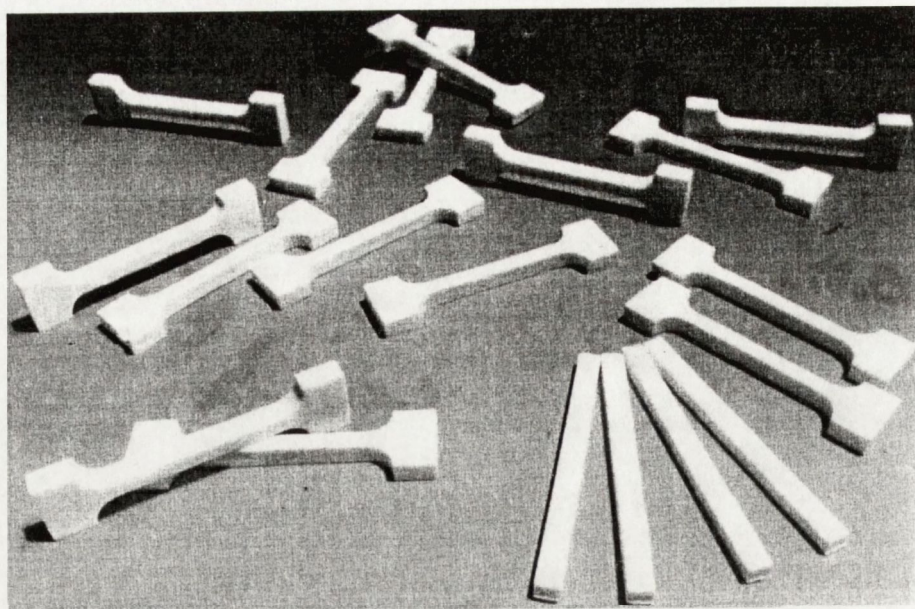


Rys. Z3. Dysza rozdzielająco-sterująca z tlenku glinu (HPIM) o średnicy 60 mm.

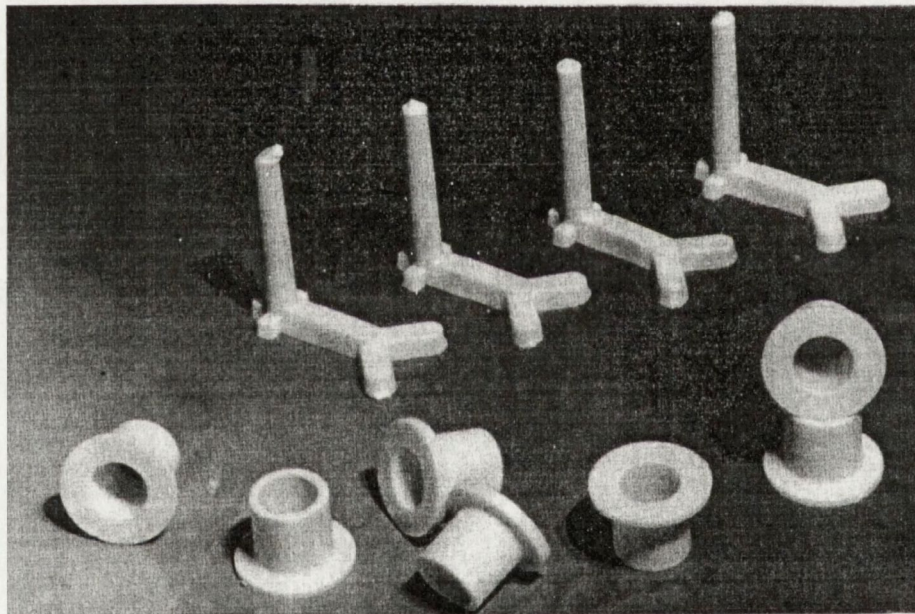


Rys. Z4. Końcówka dyszy przepływowej z tlenku glinu (HPIM). Wymiar:  $h = 30$  mm, średnica 25 mm.



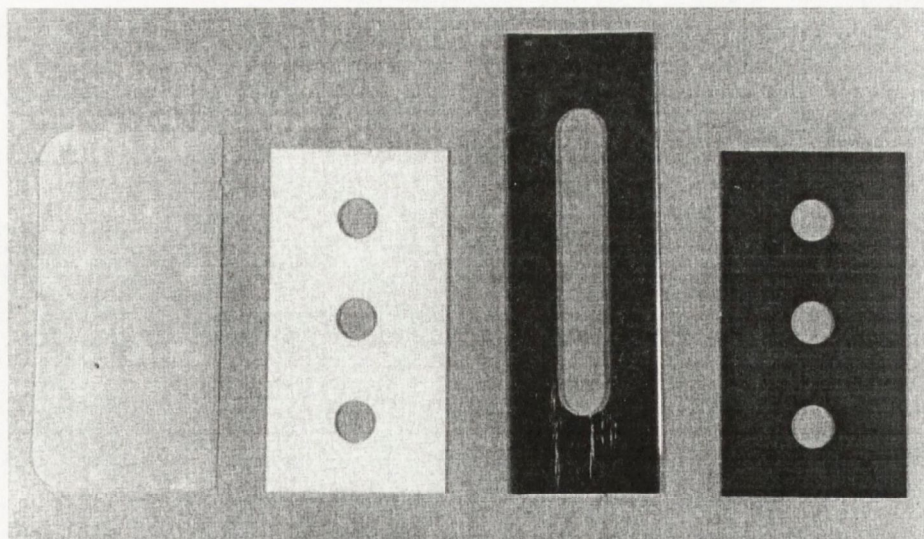


Rys. Z5. Belki do badań wytrzymałości mechanicznej (HPIM). Wymiary: 50.0 x 4.5 x 3.5 mm<sup>3</sup>.

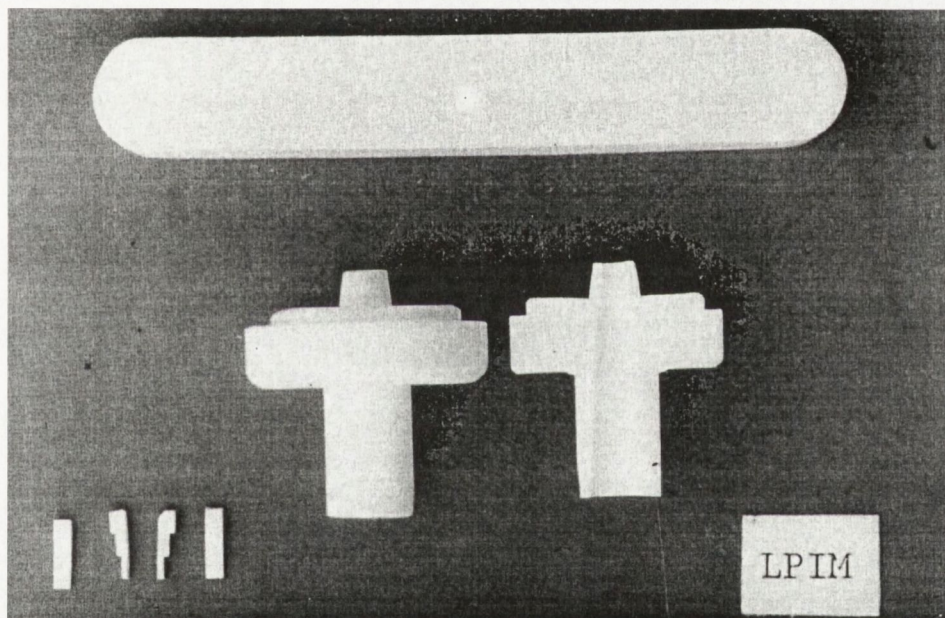


Rys. Z6. Końcówki z tlenku cyrkonu (HPIM). Wymiary: średnica 15 mm.

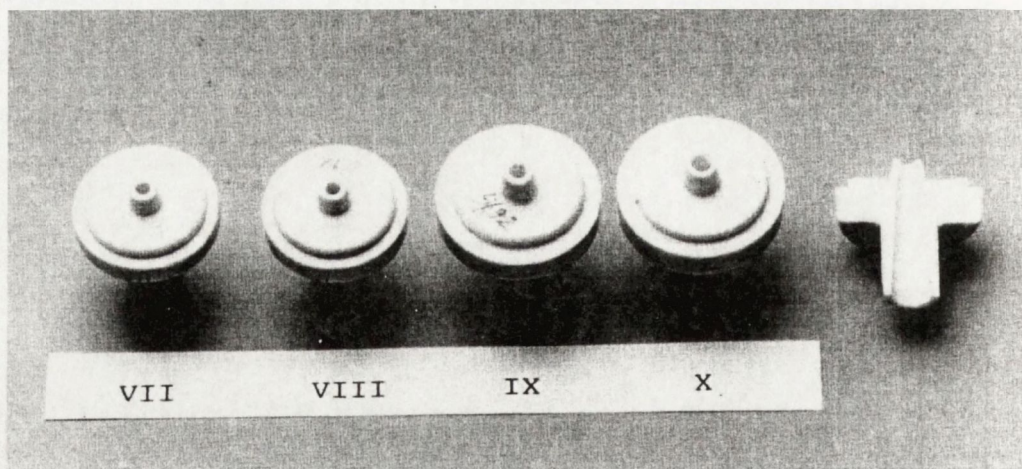




**Rys. Z7.** Noże cyrkonowe; od lewej: żółty z proszku f-my Unitec, biały z TZ-3YS, czarny z TZ-3YS (HIP), czarny z TZ-3YS (GPS). Wymiary: 43 x 22 x 0.4 mm<sup>3</sup>.



**Rys. Z8.** Wyroby formowane metodą LPIM z tlenku glinu: belka do badań wytrzymałości mechanicznej o wym. 90 x 12 x 8 mm<sup>3</sup>, końcówka dyszy o wysokości 25 mm, średnicy 30 mm i proteza ucha środkowego o wym. 5.8 x 1.45 x 1.40 mm<sup>3</sup>.



Rys. Z9. Końcówki dysz wykonanych metodą LPIM z:

- VII ,  $ZrO_2$ ,
- VIII, ZTA,
- IX ,  $Al_2O_3$  (A16 SG),
- X ,  $Al_2O_3$  (A15 SG),
- przekrój próbki z ZTA.



## CONDITIONS AND POSSIBILITIES OF THE DEVELOPMENT OF THE POWDER INJECTION MOULDING TECHNIQUE BASED ON THE SPECIFIC BINDER FORMULATIONS

### Summary

The literature review on the high and low pressure injection moulding techniques using organic polymers and water based binders was made in the first part of the present monograph. The intention was to distil, from a somewhat diverse literature, guidelines for the proper selection of materials, with the aim of facilitating the development of the defect-free moulding of ceramic components. The development of injection moulding techniques and their application to ceramic suspensions was described, with particular attention being paid to different formulations of binders and procedures for removal of the organic vehicle prior to sintering.

In the experimental part of the work two novel techniques of injection moulding were presented. The first technique based on the polyacetate binder formulations, the second on the water based suspension with polysacharydes binder. In the former case the removal of polyacetate binder prior to sintering was made by the so call "catalytic or chemical" debinding method. In this process the polyacetate polymers were gradually attacked from the outside to the inside of the product at a temperature lower than the melting point of waxes. The advantages of this method are: a dramatic reduction of debinding time, the low temperature of debinding, being between 110 - 140° C, a defect free product after debinding process and no requirements for a special debinding curve.

Parallel with the HPIM research program, a low pressure injection moulding experiments was done. The process was based on water soluble binders, which have to be removed by evaporation prior to sintering. The quantity of employed binder was limited to 1 - 2 wt %. The process of debing is absolutely environmentally friendly.

By the use both of above mentioned binder formulations and binder removal techniques a number of ceramic products from alumina, zirconia, ZTA and HAP was made. The high level of material densification and good mechanical properties of manufactured elements confirmed the full applicability of developed techniques to manufacture small, complex shape, ceramic products i.e. nozzles, knives, implants, thread guide and others. The properties of ceramic products made by PIM was compared to the properties of ceramics shaped by other techniques: CIP, CUP and slip casting. At the end of the paper the critical appreciation of both techniques to manufacture ceramic components, presently and in the future, was drawn.



## УСЛОВИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВИТИЯ МЕТОДА ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СМАЗОЧНО-ВЯЖУЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Краткое содержание

В работе сделан обзор различных вариантов получения керамических изделий методом впрыскивания. Рассмотрен, как метод впрыскивания под высоким давлением с использованием термопластичных и термоукрепляющих связующих веществ, так и метод впрыскивания при низком давлении из термопластических смесей и водных взвесей. Показаны важнейшие технико-технологические свойства использованных в этом методе полимеров и смазочно-вяжущих веществ и определено их возможное использование. На базе существующих в этой области техник показана новаторская идея удаления органических спаев из формовочных полупродуктов при помощи каталитического разложения. Главным компонентом полученной связующей смеси является полиоктановая смола. Эта связующая смесь характеризуется замечательными формовочными свойствами. В сильно кислой среде она разлагается до летучих альдегидо-мономеров при температурах 110 - 140 °С. Распад полимера главного компонента происходит ниже температуры плавления, что позволяет избежать недостатков и деформаций типичных для процесса удаления связующих веществ методом термического разложения. Кроме того, эта методика ускорила время процесса с суток до часов и не требует наличия специальных кривых термообработки.

Поскольку, в процессе удаления связующих веществ по отработанной методике образуются вредные газы параллельно была изучена другая методика формования методом впрыскивания под низким давлением, основанная на водных растворах полисахаридов. Эта методика совершенно безвредна для окружающей среды, т.к. главным компонентом является вода, а количество органического полимера было обнижено до 1-2 %вес.

При помощи обеих методик получен ряд изделий из оксидной керамики ( $Al_2O_3$ , ZTA, НАР,  $ZrO_2$ ). Хорошие технологические свойства продуктов формованных методом РИМ показали пригодность приведенных выше методик для производства керамических изделий сложных форм. Изделия полученные при помощи описанных выше методик характеризуется высокой степенью загустения после отжига и очень хорошими механическими свойствами. Механическо-потребительские свойства полученных изделий сравнены со свойствами аналогичных изделий, полученных иными методами. Представлена оценка преимуществ и недостатков, а также перспективы применения методики формования при помощи впрыскивания в производстве керамических изделий.







<http://rcin.org.pl>