

Proszki metali — wytwarzanie i możliwości zastosowania

1. WSTĘP

Rozwój metalurgii proszków w skali technicznej liczy sobie na świecie przeszło 60 lat. W Polsce przed 1939 r. istniały 4 zakłady przemysłowe wytwarzające proszki metali: Huta Baildon, Zakłady Starachowickie, Fabryka Kabli w Ożarowie i Zakłady w Żąbkowicach. Obecnie ilość zakładów i placówek naukowo-badawczych wytwarzających proszki metalu uległa znacznemu zwiększeniu. Istnieje kilkadziesiąt metod wytwarzania proszków, które dzielą się na dwie duże klasy; metody fizykochemiczne i metody mechaniczne. W zakres naszych zainteresowań wchodzi metody mechaniczne, a z nich — rozpylanie metalu gazem z fazy ciekłej. Choć metoda ta jest znana od 1882 r., gdy po raz pierwszy rozpylano ołów, бурzliwy jej rozwój przypada na ostatnie dziesięciolecie. Metodą rozpylania z fazy ciekłej można uzyskać proszki metali i stopów o temperaturach topnienia do 1600°C , kształcie sferoidalnym nieutlenione /zawartość $\text{O}_2 < 0,05\%$ / o ziarnistości od podmikrometrycznej do 1 mm.

Zastosowania tak otrzymanych proszków są bardzo różnorodne. Główne to: pasty lutownicze twarde i miękkie, spoiwa twarde i miękkie, metalizacja gazowa, plazmowa i katodowa, napawanie oraz wytwarzanie różnorodnych wyrobów metodami prasowania i spiekania. Tak np. w elektronice szerokie zainteresowanie znalazły pasty lutownicze miękkie do nakładania sitodrukiem, ręcznie i zautomatyzowanymi podajnikami, a ostatnio, zwłaszcza w procesach montażu powierzchniowego, wielokrotnie zwiększającego wydajność.

Szwedzka firma Högans uruchomiła w 1976 r. automatyczną linię do wyrobu elementów z proszków metali o wydajności 450 kg/h [1]. Podobną zautomatyzowaną i skomputeryzowaną linię do wyrobu elementów elektronicznych z proszków o wydajności 6 mln elementów /rok uruchomiono w ZSRR [2]. Ogromny rozwój na świecie obserwuje się w dziedzinie proszkowych pokryć ochronnych na metalach. Pokrycia te spełniają

różnorodne zadania: ochrona przed korozją, zwiększenie żaroodporności, odporności na zużycie, wytrzymałości, przedłużenie żywotności elementów maszyn, prowadzenie regeneracji drogich deficytowych elementów maszyn, pracujących w ekstremalnych warunkach, zastępowanie wysokostopowych stali i stopów specjalnych, ochronne pokrycia na plastyku i tkaninach [3], [4].

W kraju proszki z fazy ciekłej metodą rozpylania wytwarza się w ITME, IS w Gliwicach, Politechnice Wrocławskiej, ZM w Trzebinii i w POM w Jaworze.

2. WYTWARZANIE PROSZKÓW METALI W ITME

2.1. Proszki metali o temperaturze topnienia do 623 K

Początek otrzymywania proszków metali w ITME związany jest z wprowadzaniem w przemyśle krajowym past lutowniczych miękkich.

Proszki spoiw Pb-Sn produkowane są w ITME od połowy lat 70-tych metodą rozpylania ciekłego metalu, w strumieniu gazu obojętnego. Asortyment proszków obejmuje spoiwa Pb-Sn o zawartości Sn od 20 do 63% produkowane w ilości ok. 3 t/rok oraz proszki na bazie Pb z dodatkami Sn, Ag, Sb, Bi, In wytwarzane na skalę laboratoryjną w kilku i kilkunastokilogramowych, partiach na doraźne zamówienia. Schemat przedstawiający działanie urządzenia do rozpylania spoiw miękkich oraz urządzenie przedstawiają rysunki 1 i 2.

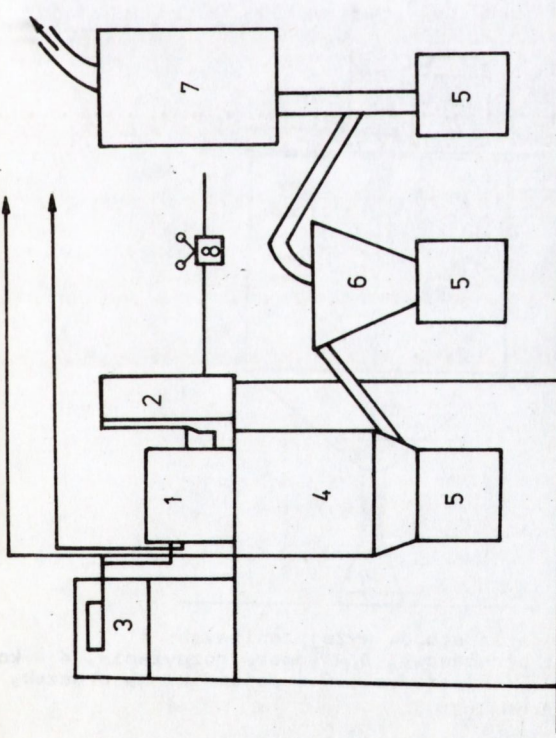
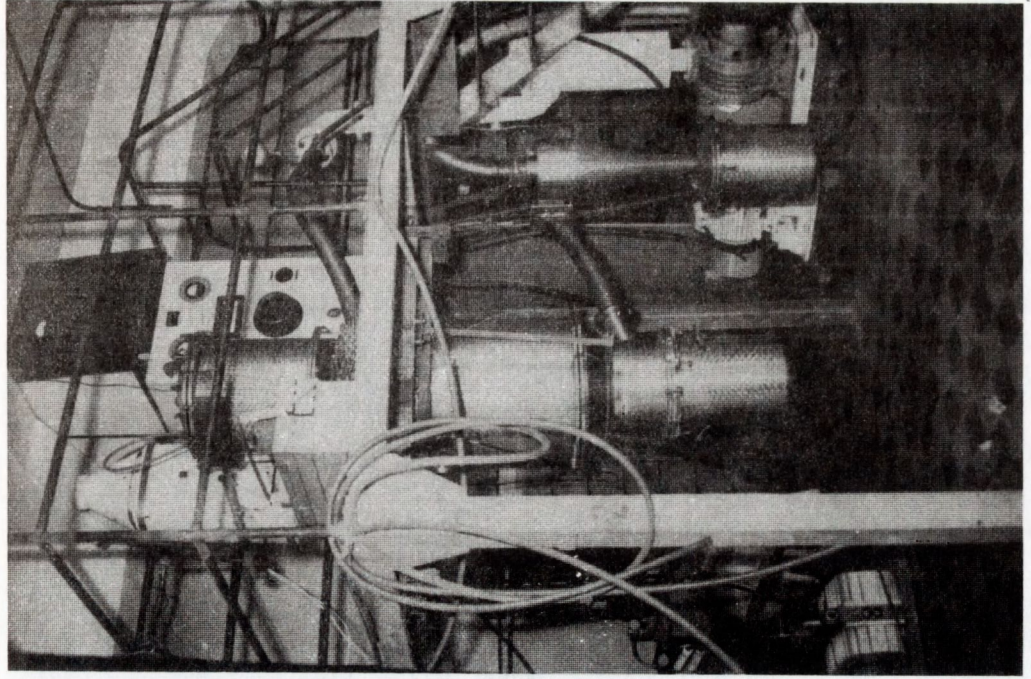
W celu otrzymania proszku należy w piecu /1/ stopić odpowiedni wsad /do 70 kg LC63/ spoiwa. Podgrzany w nagrzewnicy /2/ gaz obojętny zasysa ciekły metal, poprzez układ syfonowy, a następnie rozbija go na drobne cząstki w komorze rozpylania /4/. Proszek jest chłodzony powietrzem w komorze rozpylania i opada do odbieralnika /5/.

Najdrobniejsze frakcje proszku są wychwytywane w cyklonie /6/ i filtrze końcowym /7/.

Wydajność procesu wynosi 0,8+1,2 kg proszku/min, przy zużyciu azotu 0,6+0,8 m³/kg proszku.

Parametry rozpylania eutektycznego stopu LC63 są następujące:

- temperatura metalu w piecu - 503 +10 K,
- temperatura azotu rozpylającego - 473 +10 K,
- temperatura powietrza chłodzącego - ok. 300 K,
- ciśnienie azotu rozpylającego - 1 +0,01 MPa,
- ciśnienie powietrza chłodzącego - 0,01 MPa,
- ciśnienie w komorze pieca - 0,03 MPa,
- średnica wewnętrzna dyszy - 4 mm,
- średnica wewnętrzna rurki doprowadzającej metal - 1 mm.



Rys. 1. Schemat urządzenia do rozpylania spoiw niskotopliwych
 1 - piec oporowy do topienia spoiwa, 2 - nagrzewnica gazu rozpylającego, 3 - blok sterowania, 4 - komora rozpylania, 5 - odbieralniki proszku, 6 - cyklon, 7 - filtr końcowy, 8 - reduktor gazu rozpylającego

Rys. 2. Stanowisko rozpylania stopów niskotopliwych

2.2. Proszki metali o temperaturze topnienia powyżej 723 K

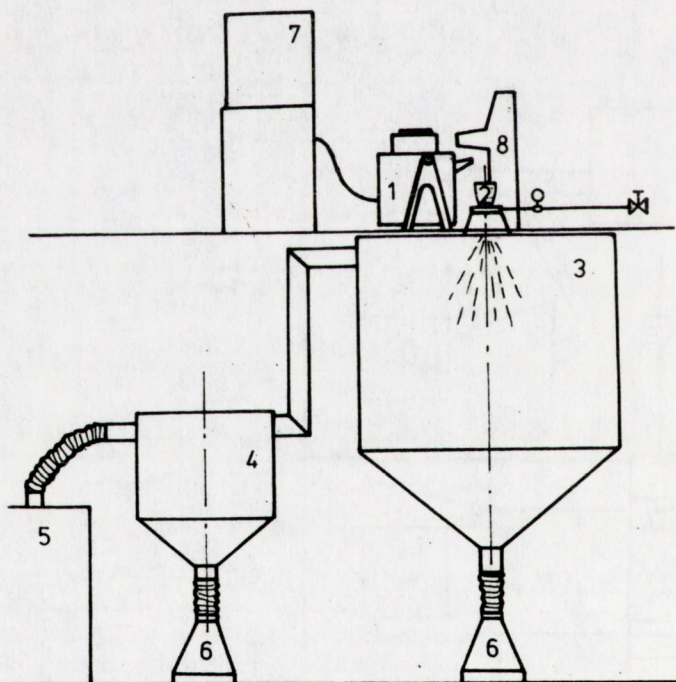
Prace nad rozpylaniem metali o temperaturze topnienia powyżej 723 K prowadzone są w ITME od kilku lat.

Efektom tych prac było zbudowanie urządzenia laboratoryjnego do rozpylania metali oraz wytwarzania w niewielkich ilościach spoiw twardych w postaci proszku na bazie Cu-P, CuAg-Zn i in. W związku z wieloma ograniczeniami z którymi należało liczyć się w pracy na urządzeniu laboratoryjnym /małe ilości rozpylanego metalu, duże straty; duża uciążliwość pracy/ zbudowano, wg projektu Instytutu Technologii Budowy Maszyn Politechniki Wrocławskiej urządzenie o wydajności ok. 30 t proszku/rok przy pracy jednozmianowej.

W skład zespołu rozpylającego wchodzi:

- piec indukcyjny średniej częstotliwości PIT-25S /4000 Hz/,
- komora rozpylania,
- zestaw dyszowy z tygłem przelewowym,
- komora wstępnego odpylania,
- filtr typu "Miniaerodyn",
- przesiewacz wibracyjny.

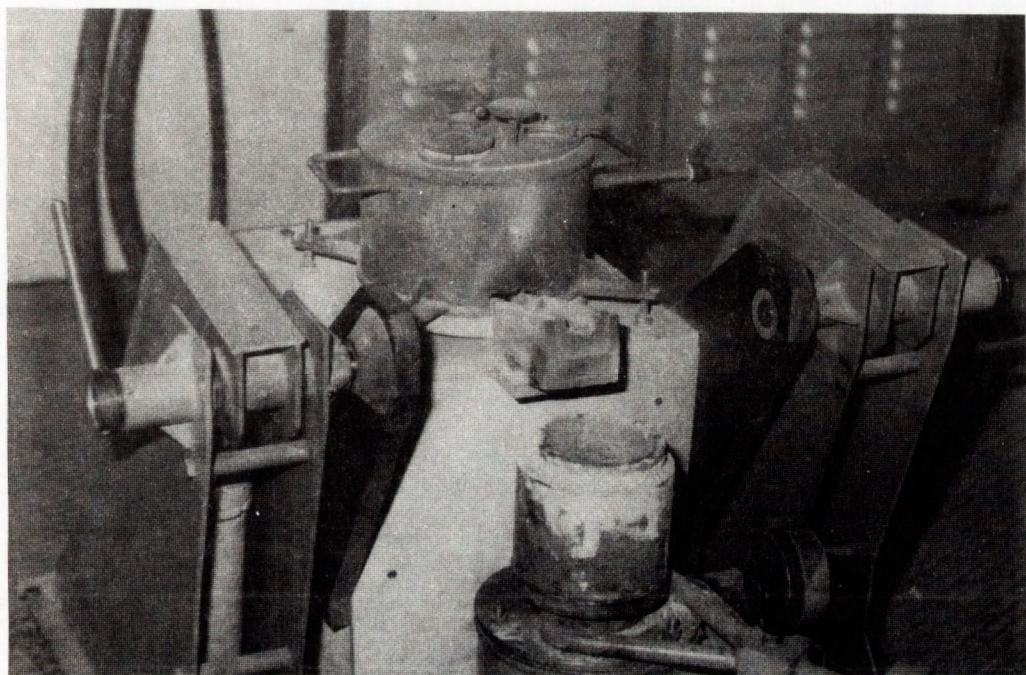
Piec /rys. 3/ posiada dwa wymienne moduły tyglowe - do topienia miedzi i jej stopów /z tygłem grafitowym o pojemności 25 kg Cu/ oraz



Rys. 3. Schemat urządzenia do rozpylania stopów wyżej topliwych
1 - moduł tyglowy pieca, 2 - tygiel przelewowy, 3 - komora rozpylania, 4 - komora wstępnego odpylania, 5 - filtr "Miniaerodyn", 6 - pojemniki na proszek, 7 - generator pieca, 8 - pulpit sterowniczy

do topienia metali reagujących z grafitem /z tygłem ceramicznym o pojemności ok. 10 kg stali/. Topienie metali odbywa się w atmosferze gazu obojętnego.

Komorę rozpylania stanowi walec z blachy 1H18N9T o średnicy 2000 mm i wysokości 4000 mm.



Rys. 4. Piec PIT-25S i tygiel przelewowy

Zasadę działania urządzenia przedstawia schemat /patrz rys. 4/. Stopiony w piecu /1/ metal, po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, przelewany jest do tygla przelewowego /2/ skąd grawitacyjnie wpływa przez rurkę grafitową do komory rozpylania /3/. Wokół rurki umieszczone jest sześć dysz De Laval'a przez które wypływa sprężony gaz i rozbijają strugę ciekłego metalu na drobne cząstki /rys. 5/.

Grubsze frakcje proszku opadają na dno komory rozpylania i schładzane są w atmosferze gazu obojętnego, drobne zbierają się w komorze wstępnego odpylania /4/, gdzie dostają się wraz z odprowadzonym w stronę filtra /5/ gazem.

Otrzymany proszek odbiera się w pojemnikach /6/ i frakcjonuje na przesiewaczu wibracyjnym. Przedstawioną metodą można wytwarzać proszki metali, praktycznie do 1500-1600 K. W celu rozszerzenia możliwości otrzymywania proszków metali i stopów wężej topliwych do wychwytywania i chłodzenia proszku zastosowano kąpiel wodna. Pozwoliło to rozpylać metale i stopy o temperaturze topnienia 1800-1900 K oraz zmniejszyć straty najdrobniejszych frakcji proszku.

Prowadzone w Zakładzie Metalurgii i Spoiw ITME prace doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania proszków: srebrnego, miedzianego oraz ze spoiw do lutowania twardego: LMF8, CuP7Ni10Sn6, CuP6Sn5Sb2.

Następną grupą proszków, które będą przedmiotem zainteresowania ITME w najbliższym czasie są proszki do pokrywania elementów maszyn narażonych na ścieranie na bazie Ni-Cr-Fe, Co-Ni-Cr, zastępujące importowane proszki takich firm jak Degussa, Metco i Ami Amdry Powders.

3. ZASTOSOWANIE PROSZKÓW WYTWARZANYCH W ITME

Wytwarzane w ITME proszki znalazły głównie zastosowanie w pastach lutowniczych. Proszki ze stopów PbSn63, PbSn40, PbSn20 używa się do produkcji past, które przeznaczone są m.in. do lutowania miedzi, niklu i powierzchni cynowanych /pasty LC63ka-1 i LC40kwa-1/, podzespołów i elementów w sprzęcie elektronicznym i elektrotechnicznym na podłożach Ag i Pd-Ag /pasta PbSn62Ag2-ka-2/, do lutowania elementów miedzianych ze stalowymi typu 1H18N9T /pasta LC40wa-2/. Inny zakres zastosowań to pobielanie powierzchni stalowych /m.in. karoserii samochodowych/ i miedzianych /pasty LC20wa-3, LC63wa-5/. Produkowane są również w niewielkich ilościach pasty o specjalnych własnościach, zgodnie z indywidualnymi wymaganiami odbiorców. Powyższe pasty nanoszone są na punkty lutownicze w zależności od wymagań przy pomocy sitodruku, szablonu, stempla, strzykawki, pędzla.

Proszki ze spoiw do lutowania twardego znalazły zastosowanie w pastach przeznaczonych do lutowania miedzi, mosiądzów /PT-MF6, PT-MF5/, nowego srebra /PT-MF7/ stali /PT-MF3, FT-MM15/ i in.

Przyczyną opracowania past do lutowania twardego, w zdecydowanej większości przypadków była:

- oszczędność lub eliminacja srebra oraz importu i względy technologiczne związane z niepoddawaniem się spoiw miedziano-fosforowych obróbce plastycznej na zimno.

W tym ostatnim przypadku zastosowanie past było często jedyną możliwością wprowadzenia spoiwa na punkt lutowniczy. Dozowanie past do lutowania twardego odbywa się najczęściej przy pomocy łopatki lub dozowników pneumatycznych.

Inną dziedziną zastosowania proszków produkowanych w ITME są procesy napyłania i napawania przy nanoszeniu warstw regeneracyjnych, antykorozyjnych, ochronnych itp. Próby przeprowadzone w Wojskowym Instytucie Techniki Uzbrojenia i Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Technicznej Obsługi Rolnictwa wykazały przydatność kilku z wykonywanych w ITME proszków w ww. procesach. Udało się otrzymać m.in. warstwy przewodzące na materiałach metalowych, ceramicznych, szkła, tworzywach sztucznych przy pomocy proszku miedzianego w procesie napyłania

plazmowego. Proszek CuP7Ni10Sn6 został wykorzystany z bardzo dobrym skutkiem przy nanoszeniu metodą natrysku plazmowego warstw o dużej odporności na ścieranie i na korozję. Uzyskano "ścisle" o drobnoziarnistej strukturze warstwy, których twardość wynosiła 263 HV5. Również próby z proszkiem AlSi12 dały pozytywne rezultaty i stwierdzono możliwość zastosowania go do otrzymywania warstw regeneracyjnych na aluminium i antykorozyjnych na stali. W związku z coraz większym zainteresowaniem w kraju regeneracją różnego typu części oraz rozwojem procesów nanoszenia warstw metalicznych sądzimy, że w najbliższej przyszłości należy prowadzić badanie również z innymi proszkami.

Rezultatem ostatnich prac prowadzonych w Zakładzie Metalurgii i Spoiw jest proszek z pseudostopu Ag-Ni, który może w znacznym stopniu wpłynąć na usprawnienie procesu wytwarzania i poprawienia własności materiałów stykowych.

Na podstawie danych o osiągnięciach metalurgii proszków na świecie sądzimy, że również w Polsce zainteresowanie tą dziedziną techniki i technologii musi w najbliższym czasie wzrosnąć, a to stworzy zapotrzebowanie na inne materiały w postaci proszków, do wytwarzania których jesteśmy przygotowani.

4. WŁASNOŚCI OTRZYMYWANYCH PROSZKÓW I NIEKTÓRE WSKAŹNIKI TECHNICZNO-EKONOMICZNE ICH PRODUKCJI

4.1. Proszki stopów SnPb /spoiwa miękkie/

Własności i wskaźniki przedstawiono na przykładzie proszku stopu Sn63Pb /LC63 wg PN-78/M-69400/.

Podstawowe parametry proszków spoiw miękkich, przeznaczonych do wytwarzania past lutowniczych to kształt ziarna, ziarnistość proszku i stopień utleniania.

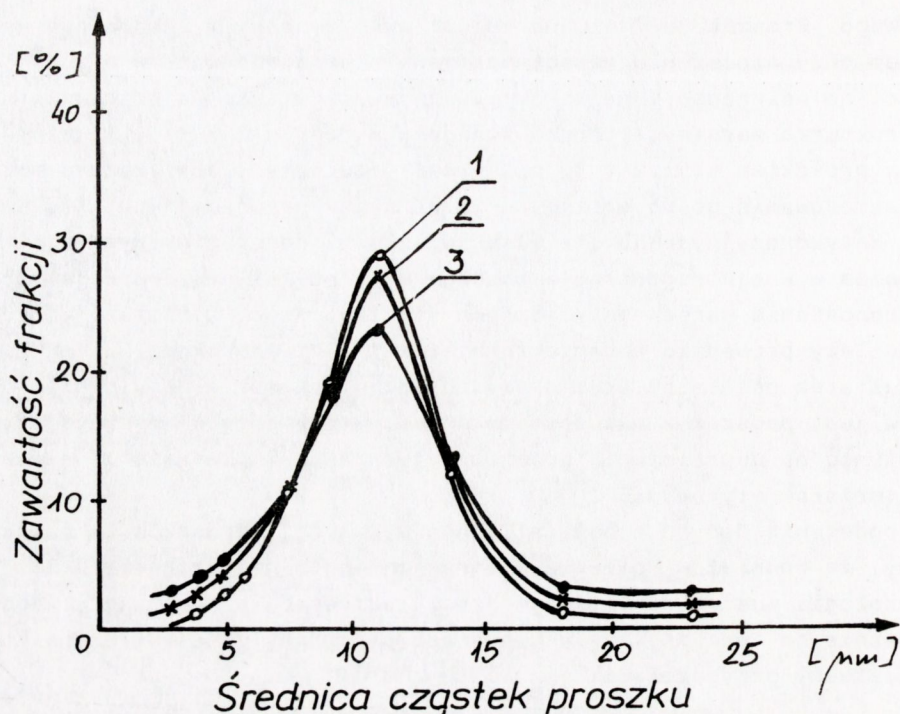
Ziarna powinny być maksymalnie kuliste, przeważająca większość frakcji powinna mieścić się między 10 a 15 μm , a zawartość tlenu nie powinna przekraczać 0,05% O_2 .

Kształt ziarn badano na mikroskopie skanningowym. Fotografia na rys. 6 przedstawia proszek spoiwa LC63.

Ziarnistość proszku mierzono na urządzeniu Coulter Counter typ TA-II, prod. USA.

Ziarnistość proszku w funkcji ciśnienia gazu rozpylającego przedstawiono na rys. 7.

Pomiar zawartości tlenu w rozpylanych azotem proszkach wykonano na urządzeniu Exhalograph EAO-202 firmy Balzers. Pomiary wykazały, że zawartość tlenu utrzymuje się na poziomie 0,02% O_2 .



Rys. 7. Zależność ziarnistości proszku od ciśnienia gazu rozpylającego;
1-0,6 MPa, 2-0,8 MPa, 3-1,0 MPa

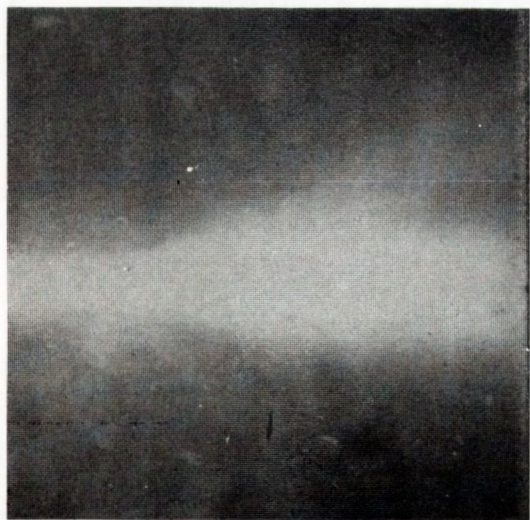
Podstawowe wskaźniki techniczno-ekonomiczne przy produkcji proszków są następujące:

- średnia wydajność dyszy - 1 kg/min,
- zużycie azotu - 0,8-1,0 m³/kg proszku,
- zużycie energii elektrycznej - 0,4 kWh/kg proszku.

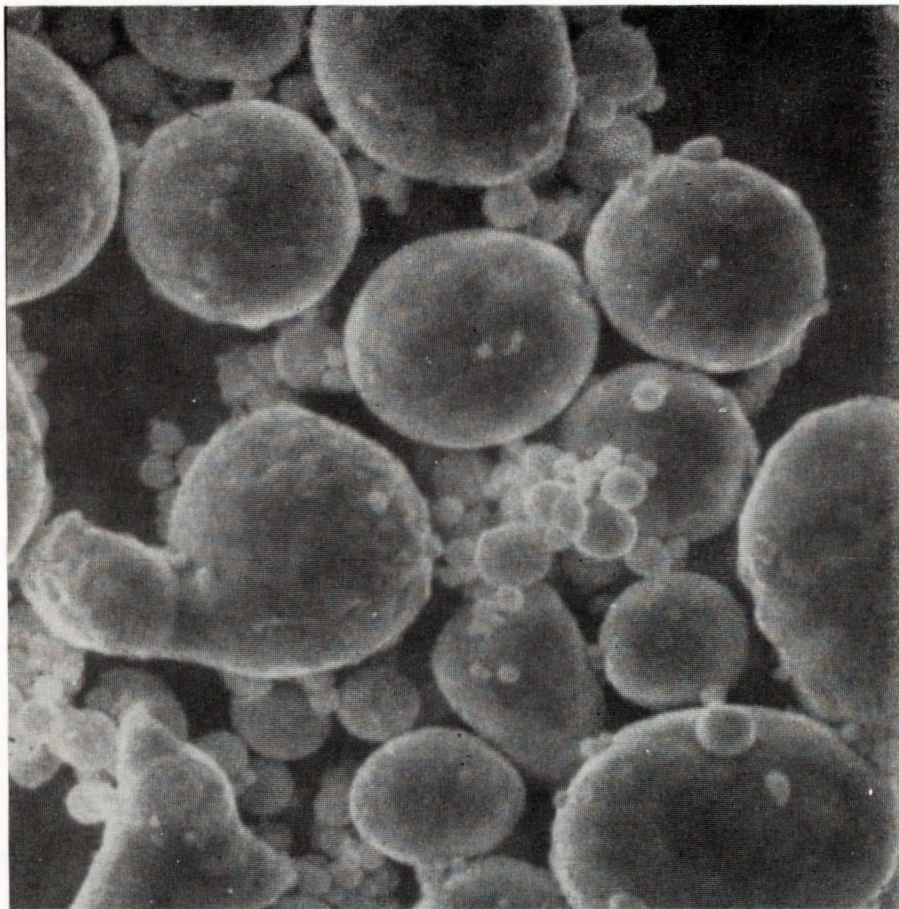
4.2. Proszki metali o temperaturze topnienia powyżej 723 K

Wymagania stawiane proszkom uzależnione są od ich zastosowania. Najczęściej badanymi parametrami proszków metali są kształt ziarna, ilość określonej frakcji, syropkość, gęstość nasypowa, zawartość węgla i tlenu. Większość otrzymanych metodą rozpylania proszków ma kształt kulisty lub zbliżony do niego i jest to korzystne w wielu zastosowaniach lecz nie zawsze jest warunkiem koniecznym dobrej jakości proszku. Często podstawowym parametrem jest maksymalna średnica ziarna i ilość określonej frakcji. Wyniki analizy sitowej wybranych proszków przedstawiono w tabeli 1.

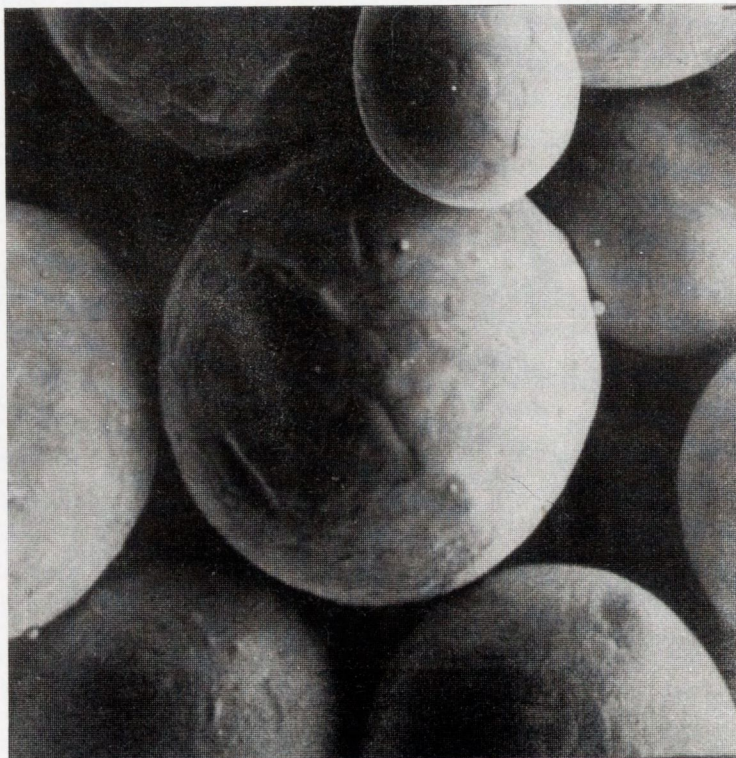
Należy podkreślić, że ilość poszczególnych frakcji można zmieniać stosując odpowiednie parametry rozpylania, a zastosowanie kąpielii wodnej do wychwytywania proszku pozwala na zmniejszenie strat najdrobniejszych frakcji.



Rys. 5. Strumień ciekłego metalu
w czasie rozpylania



Rys. 6. Proszek LC63; pow. 12000x
mikroskop skaningowy



Rys. 8. Proszek miedzi; pow. 600x, mikroskop skaningowy

Tabela 1. Wyniki analizy sitowej wybranych proszków

| Lp. | Cecha proszku | Średnia ilość proszku frakcji /%/ | | | | |
|-----|---------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| | | 75 μm | 75-120 μm | 120-200 μm | 200-500 μm | 500 μm |
| 1 | Cu | 18,5 | 5,5 | 48,5 | 13,5 | 14,0 |
| 2 | Ag | 12,0 | 16,0 | 36,0 | 28,0 | 8,0 |
| 3 | CuP6Sn5Sb2 | 23,0 | 10,0 | 33,0 | 12,0 | 22,0 |
| 4 | CuP7Ni10Sn6 | 31,0 | 16,0 | 27,0 | 7,0 | 19,0 |
| 5 | AgNi20 | 23,2 | 20,8 | 29,7 | 14,3 | 12,0 |
| 6 | LMF8 | 14,0 | 10,5 | 40,5 | 10,0 | 25,0 |

Tabela 2. Sypkość i gęstość nasypowa wybranych proszków

| Lp. | Cecha proszku | Sypkość /S/ | Gęstość nasypowa | |
|-----|---------------|------------------|------------------|------|
| 1 | Cu | 40 μm | 2,98 | 3,92 |
| | | 75 | 2,34 | 4,18 |
| | | 120-200 | 2,55 | 4,17 |
| 2 | AgNi20 | 75 μm | 11,16 | 5,21 |
| | | 75-120 | 11,16 | 4,59 |
| | | 120-200 | 17,11 | 4,07 |
| | | 200-300 | 24,55 | 3,38 |
| 3 | LMF8 | 75 μm | 4,85 | 3,48 |
| | | 75-120 | 2,51 | 3,76 |
| | | 120-200 | 2,62 | 3,73 |

Tabela 3. Zawartość C i O₂ w wybranych proszkach

| Lp. | Cecha proszku | C /%/ | O ₂ /%/ |
|-----|---------------|-------|--------------------|
| 1 | Cu | x | 0,428 |
| 2 | CuP6Sn5Sb2 | x | 0,025 |
| 3 | CuP7Ni10Sn6 | x | 0,012 |
| 4 | AgNi20 | 0,18 | 0,330 |
| 5 | LMF8 | x | 0,016 |

x - nie badano

Przydatnymi w metalurgii proszków parametrami są sypkość i gęstość nasypowa.

Wyniki pomiarów sypkości - na przepływomierzu Halla /PN-82/H-04935/ i gęstości nasypowej na wolumetrze Scotta /PN-75/H-04930/ przedstawiono w tabeli 2.

Analizę proszków na zawartość C i O₂ wykonywano na urządzeniu Leco. Zawartość tlenu waha się /tab. 3/ od dziesiątych do setnych części

procenta i zależna jest od własności metalu /przydatności na utlenianie, rozpuszczalności tlenu w metalu/ oraz warunków rozpylania i chłodzenia proszku. W stopach zawierających aktywny odtleniacz zawartości O_2 nie przekracza 0,03% O_2 .

Zawartość węgla uzależniona jest od materiału twgla.

Podstawowe wskaźniki techniczno-ekonomiczne przy produkcji proszków są następujące:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| - wydajność dyszy | - 30 kg/min, |
| - zużycie azotu | - 0,6-1,0 m ³ /kg proszku, |
| → zużycie energii elektrycznej | - 0,8 kWh/kg proszku, |
| - uzysk | - 95%. |

Wskaźniki te powinny ulec poprawie, zwłaszcza zużycie azotu i energii elektrycznej, przy podjęciu produkcji większych partii proszku, rzędu kilkudziesięciu kg jednego rodzaju proszku.

Tekst dostarczono 1988.03.08

LITERATURA

1. Bockstiegel, G. Strömberg M.: Höganäs automatic PM-forging system, concept and application. SAE Techn. Pap. Ser. 1979, N 790191, P1-1.
2. Petunin Ju.A. Ivanov W.A.: Avtomatizacija izgotovljenia detalej izdelli elektronnoj tehniki metodom proškovej metallurgii.
3. Termisk spruting -en expansiv metod med manga anvandningsomraden, Svetsen, 1980, 39, nr 3.
4. Eschnaner H.: Hard material powders and hard alloy powders for plasma surface coating. Tin Solid Films. 1980, 73, nr 1.