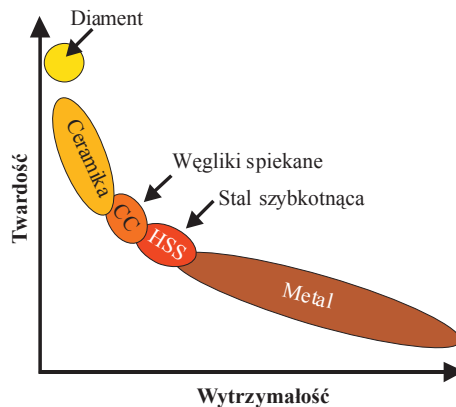


2. Rola materiałów narzędziowych i wybrane kierunki ich rozwoju

2.1. Ogólny wpływ metalurgii proszków na rozwój i kształtowanie materiałów narzędziowych

Zapotrzebowanie na nowoczesne materiały narzędziowe charakteryzujące się wysokimi własnościami użytkowymi, a także na technologie umożliwiające ich wytwarzanie wynika z szeroko stosowanej obróbki skrawaniem oraz obróbki plastycznej. Grupa tych materiałów określana jest jako materiały narzędziowe. Mimo ich względnie niskiego udziału w ogólnej skali produkcyjnej materiałów inżynierskich pełnią one kluczową rolę w procesie wytwarzania gotowych produktów lub półproduktów. Postępująca automatyzacja i robotyzacja procesów technologicznych w szczególności obróbki skrawaniem wymusza konieczność unifikacji narzędzi, zwiększenia ich niezawodności podczas pracy i ograniczenia przestojów technologicznych [179]. Ze względów ekonomicznych stosuje się obróbkę z dużą prędkością skrawania – HSC (ang. High Speed Cutting), obróbkę wysokowydajną – HPC (ang. High Performance Cutting) oraz obróbkę na sucho lub z ograniczeniem stosowania cieczy chłodząco-smarującej [86]. Obróbka na sucho podyktowana jest również względami ekologicznymi, ponieważ ciecze chłodzące są szkodliwe dla środowiska i trudne do utylizacji, stąd ograniczenie zużycia może obniżyć koszt produkcji od około 7 do 17%. Zatem poszukiwanie narzędzi zachowujących wysokie własności podczas pracy bez konieczności ich chłodzenia jest jak najbardziej uzasadnione. Niewątpliwie do supertwardych materiałów narzędziowych zaliczany jest regularny azotek boru (CBN) oraz diament. Ten ostatni charakteryzuje się najwyższą twardością, jednak dopiero jego synteza w latach 50-tych a później spiekanie proszków diamentu w osnowie metalicznej w latach 70-tych ubiegłego stulecia dały możliwość jego szerszego zastosowania jako materiału narzędziowego. Obecnie możliwość wytwarzania powłok diamentowych z fazy gazowej pozwala na powszechne zastosowanie tego typu narzędzi do obróbki materiałów twardych z wyjątkiem stali i stopów niklu. Obróbka tych materiałów diamentem w wysokiej temperaturze powoduje szybkie zużycie dyfuzyjne ostrza. Do obróbki stopów żelaza nadaje się natomiast ceramika narzędziowa i CBN, który zachowuje swoją twardość w wysokiej temperaturze pracy [46, 86, 94, 135, 136, 173, 176, 208]. Biorąc pod uwagę wszystkie grupy materiałów narzędziowych nadal główną rolę odgrywają cermetale (w tym węgliki spiekane) oraz stale

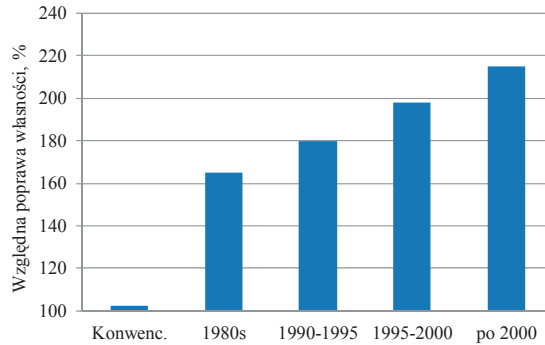


Rysunek 2.1. Udział stosowanych grup materiałów narzędziowych [206]

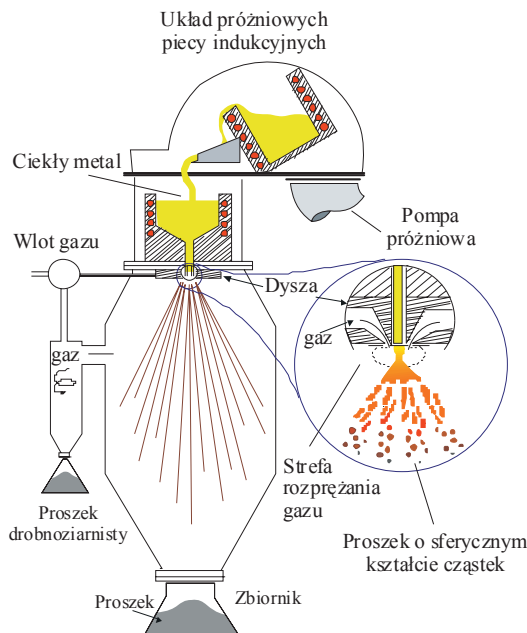
szybko tnące. W roku 2000 węgliki spiekane i stale szybko tnące stanowiły odpowiednio 49 i 44% wszystkich stosowanych w przemyśle materiałów narzędziowych [86]. Duże zainteresowanie tymi narzędziami związane jest z ich względnie wysoką twardością w porównaniu do metali oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną w stosunku do ceramiki (rys. 2.1).

Z uwagi na drogie pierwiastki takie jak Co i W, stosowane w węglkach spiekanych próbuje się je zastąpić tańszymi. Ponadto kobalt znany jest jako pierwiastek kancerogenny i wywołujący alergię, stąd duże jest zainteresowanie cermetami lub węglkostalami. Jako osnowę tych materiałów często stosuje się Fe [63, 68-70, 209], stal odporną na korozję zawierającą duże stężenie chromu, ułatwiającego proces spiekania [1, 2, 4, 71, 171, 198] oraz stal szybko tnącą [32, 64-66, 81, 82, 103, 113, 114, 116, 134, 181, 185, 196, 197, 209]. Wysoki udział narzędzi wytwarzanych ze stali szybko tnącej oraz liczne prace badawcze dotyczące optymalizacji składu chemicznego i obróbki cieplnej świadczą o ciągłym zainteresowaniu jakie budzi ten materiał narzędziowy [172]. Stale szybko tnące nadal cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno ze strony użytkowników, jak również ośrodków badawczych z uwagi na ich najwyższą spośród materiałów narzędziowych wytrzymałość na zginanie [21, 43, 46, 50, 80, 115, 205, 208]. Niestety możliwość pracy tych narzędzi z dużą szybkością skrawania jest dość ograniczona ze względu na spadek twardości w wyniku wysokiego odpuszczania w temperaturze powyżej 600°C. Rozwój metod wytwórczych stali szybko tnących począwszy od stali odlewanej, opracowanej przez F.W. Tylora, a skończywszy na stalach spiekanych, stworzył możliwość doskonalenia jakości wytworzonych z nich narzędzi przez kontrolę jednorodności struktury decydującej o wysokich własnościach użytkowych wytwarzanych narzędzi [25-27, 46, 80, 202, 205, 208].

Pierwsze spiekane narzędzia powstały w latach dwudziestych ubiegłego stulecia. Idea wprowadzona przez K. Schrötera i realizowana przez firmę Krupp, aby zastosować kobalt jako metal wiążący twarde fazy WC podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej, okazała się wyjątkowo interesująca i osiągnęła wielki sukces, którego dowodem jest fakt, że węgliki spiekane cieszą się do dnia dzisiejszego wielką popularnością [189]. Oczywiście w ciągu 90-ciu lat struktura tych materiałów dość mocno się zmieniła. Dalszy ich rozwój związany jest z obniżeniem wielkości ziarna do wielkości nanometrycznych oraz wytwarzaniu narzędzi o strukturze gradientowej. Równoległe z pojawieniem się węglików spiekanych w ośrodku badawczym w Plansee powstaje pierwszy cermetal narzędziowy o osnowie niklowej wzmocnianej cząstkami TiC oraz Mo₂C. Rozwój tych materiałów polegał na wprowadzaniu coraz innych i bardziej złożonych faz w postaci węglików, azotków i węglikoazotków oraz modyfikacji osnowy bazującej głównie na pierwiastkach Ni, Co i Fe. Jednym z kolejnych zastosowań metalurgii proszków do wytwarzania materiałów narzędziowych były spiekane stale szybko tnące wprowadzone w latach 70-tych [25-27, 46, 50, 51, 80, 202, 205, 208]. Dzięki temu własności najbardziej popularnego materiału narzędziowego uległy zdecydowanemu wzrostowi, który nastąpił w wyniku homogenizacji struktury. Stale konwencjonalnie odlewane wykazują niższe własności plastyczne w porównaniu z własnościami jednorodnych spiekanych stali szybko tnących o tym samym składzie chemicznym, ponieważ cechuje je nierównomierne, pasmowe rozmieszczenie węglików pierwotnych. Mimo obróbki plastycznej stali odlewanych trudno jest uzyskać jednorodną strukturę bez segregacji węglikowej. W przypadku stali spiekanej obróbka plastyczna najczęściej nie jest wymagana. Ich jednorodna struktura w stanie spiekaniem i obrobionym cieplnie w postaci drobnych, równomiernie rozmieszczonych węglików w osnowie martenzytu powoduje, że stale te charakteryzują się większą odpornością na zużycie w porównaniu ze stalami konwencjonalnie odlewanyymi [25-27, 46, 50, 51, 80, 182, 202, 205, 208]. Również wytrzymałość na zginanie stali spiekanych jest wyższa w stosunku do konwencjonalnych. Na rysunku 2.2. przedstawiono wzrost wytrzymałości na zginanie spiekanych stali szybko tnących wytwarzanych przez Crucible Industries LLC w stosunku do stali konwencjonalnych [202, 205]. Korzyści ze stosowania spiekanych stali szybko tnących są związane również z wysokim wykorzystywaniem materiałów wyjściowych. Udział materiałów wsadowych wynosi 85-95% w przypadku technologii prasowania i spiekania, 40-70% w przypadku technologii prasowania izostatycznego i 20-50% przy stosowaniu stali konwencjonalnie odlewanych.



Rysunek 2.2. Wzrost wytrzymałości na zginanie spiekanych stali szybkoznących Crucible CPM w stosunku do stali odlewanych [205]



Rysunek 2.3. Schemat urządzenia do rozpylania proszków metali gazem [60]

Największe korzyści około 50-70 % otrzymuje się podczas wytwarzania spieków o skomplikowanych kształtach [3, 28, 128, 131, 154, 208]. Rozwój metalurgii proszków doprowadził do wyrównania cen stali spiekanych i konwencjonalnych pod koniec ubiegłego wieku [208]. Znaczący spadek cen spiekanej stali szybkoznącej jest związany z opanowaniem i rozpowszechnieniem techniki wytwarzania proszku przez rozpylanie ciekłej strugi stali szybkoznącej. Rozpylanie z fazy ciekłej jest stosowane do różnych metali i ich stopów o relatywnie niskiej

temperaturze topnienia [98]. Przykład takiego rozpylania przedstawiono na rysunku 2.3. Rozpylanie ciekłego metalu lub stopu jest metodą bardziej efektywną niż np. mielenie i służy do produkcji proszku na skalę masową. Ciekła stal szybkoznająca rozpylana jest wodą lub gazami obojętymi. Samo medium rozpylające ma istotny wpływ na kształt i własności proszku [25, 43, 60, 190, 178]. Rozpylanie gazem przeprowadza się w komorach poziomych lub pionowych. Wysokość komór pionowych powinna być na tyle duża, żeby cząstki rozpylonego metalu zdążyły zakrzepnąć i ochłodzić się przed zetknięciem z dnem komory lub cząstkami proszku rozpylonymi wcześniej, tak by nie doszło do ich zgrzewania. Występowanie atmosfery obojętnej zapobiega utlenianiu się proszku. Krople ciekłego metalu stygnąc przyjmują kształt kulisty w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego cieczy. Rozpylanie w komorach poziomych występuje rzadziej i odbywa się przy poziomym nadmuchu gazu chłodzącego, a profil komory dostosowany jest do trajektorii lotu cząstek proszku. Proszek zbiera się na tacy wibracyjnej, skąd strącany jest do zbiorników [178]. Ze względu na wolniejszy przebieg chłodzenia, cząstki powstałe w wyniku rozpylania gazami nie tylko przyjmują kształt kulisty, lecz wykazują również skłonność do tworzenia aglomeratów i często obserwuje się kuliste pory w budowie wewnętrznej cząstek. Wielkość cząstek proszku stali szybkoznającej zależy w głównej mierze od ciśnienia gazu rozpylającego i decyduje o wielkości ziarna w strukturze pojedynczej cząstki proszku. Spowodowane to jest różnicami w szybkości krzepnięcia cząstek o różnych średnicach. Masa cząstki o średnicy 0,6 mm jest tysiącrotnie większa od cząstki o średnicy 0,06 mm, a szybkość chłodzenia wynosi odpowiednio 10^2 i 10^5 °C/s. Z uwagi na kulisty kształt proszku rozpylonego gazem, jego gęstość nasypowa jest bardzo wysoka, a cząstki są twarde i trudno prasowalne. Stężenie tlenu nie przekracza 0,02% i rośnie wraz ze wzrostem powierzchni właściwej proszku [25, 178]. W proszku rozpylanym wodą stężenie tlenu wynosi od 0,1 do 0,3%. Źródłami warstwy tlenków pokrywających cząstki proszku jest tlen zawarty w kąpieli metalowej, w atmosferze i we wnętrzu instalacji w chwili rozpoczęcia procesu. Stężenie tlenu zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia rozpylania i mniejszym przegrzaniem kąpieli metalowej. Ciekły metal jest rozbijany strumieniem wody pod ciśnieniem do 20 MPa. Woda, jako medium rozpylające, jest znacznie intensywniejszym ośrodkiem chłodzącym niż gaz, czego efektem jest bardziej rozbudowana powierzchnia proszku. W wyniku przemiany martenzytycznej zachodzącej podczas szybkiego chłodzenia, proszki charakteryzują się wysoką twardością i niską formowalnością, stąd konieczne jest wyżarzanie w temperaturze poniżej 1000°C w atmosferze zapewniającej jednocześnie redukcję tlenków [3]. Do proszków wyżarzanych w atmosferze

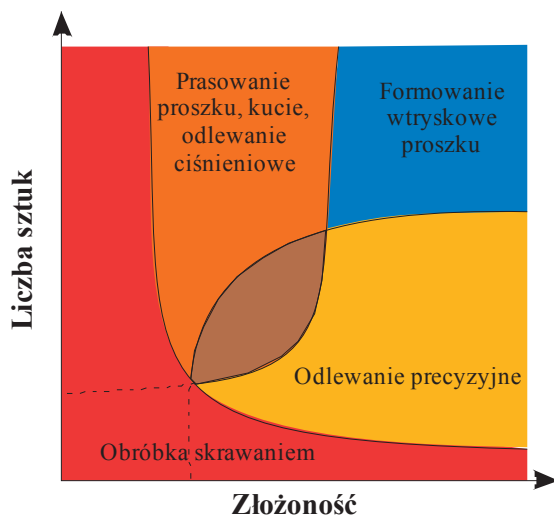
próżni dodawany jest grafit w celu ograniczenia ubytków węgla. Z wysokiej temperatury wyżarzania redukcyjnego proszki chłodzone są wolno do temperatury poniżej 600°C, tak by nie nastąpiła przemiana martenzytyczna. Zapewnia to dużą plastyczność proszku. Wyżarzone proszki cechują się dobrą formowalnością i niskim stężeniem tlenu na powierzchni cząstek, który jest odpowiedzialny za straty węgla występujące podczas spiekania. Ponadto niezredukowane tlenki hamują proces spiekania i zwiększają porowatość spieku. Jedną z metod obniżenia udziału tlenków na powierzchni cząstek było zastosowanie oleju jako medium rozpylającego strumień ciekłej stali szybko tnącej przez firmę Sumitomo [190].

Szczególną rolę odegrały stale wytwarzane metodą HIP do produkcji których stosuje się proszek rozpylany gazem. Wytrzymałość na zginanie tych stali w zależności od gatunku dochodzi do wartości ok. 4000 MPa, co dwukrotnie przewyższa wytrzymałość na zginanie stali wytwarzanych przez konwencjonalne odlewanie. Wysokie własności tej stali wynikają z relatywnie niskiej temperatury spiekania 1150°C, w której nie dochodzi do rozrostu węglików pierwotnych oraz ziaren austenitu. Jednoczesne prasowanie izostatyczne zapewnia wysoką gęstość wynoszącą 99,9% gęstości teoretycznej [25-27, 46, 202, 205, 208].

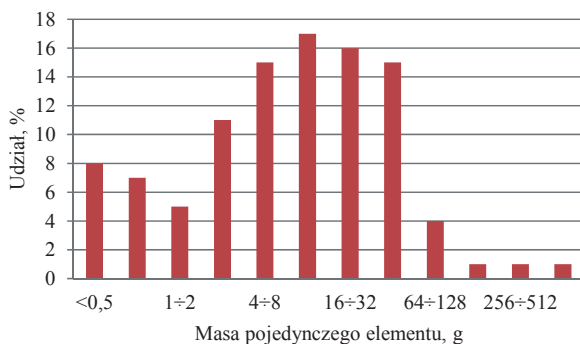
Technologia zastosowana przez firmę ASEA-STORA wymusza konieczność obróbki plastycznej spiekanych przez około 3 h bloków o masie 1,5 tony, co znacznie podwyższa koszty produkcji. Formowanie wyprasek z proszków stali szybko tnącej o kształcie zbliżonym do narzędzia i spiekanie swobodne w celu wyeliminowania obróbki plastycznej wydaje się być bardziej korzystne. W latach 90-tych wiele prac naukowych podejmuje ten problem [35, 80, 84, 85, 102, 105, 178, 185]. Formowanie wyprasek z proszków stali szybko tnących i spiekanie w postaci np. nakładek na noże tokarskie i frezy nie znalazło większego zastosowania w technice, czego powodem są niższa twardość tych materiałów w stosunku do węglików spiekanych, konieczność obróbki cieplnej oraz wąski zakres temperatury spiekania, który w przypadku wielu gatunków wynosi jedynie kilka stopni. Tak dokładna kontrola temperatury w urządzeniach grzewczych jest możliwa w warunkach laboratoryjnych lecz trudna w warunkach przemysłowych. W ostatnich latach nowoczesne technologie formowania i spiekania proszków spowodowały, że stale szybko tnące ponownie cieszą się dużym zainteresowaniem. Nowoczesne technologie formowania wtryskowego proszku lub odlewania gęstwy polimerowo-proszkowej wykorzystują proszki stali szybko tnących do formowania i spiekania elementów ze stali szybko tnącej lub kompozytów w których wymieniony proszek pełni rolę osnowy [24, 56, 70, 84, 100, 101-104, 118, 124, 127, 164, 194, 195].

2.2. Technologie formowania gęstw polimerowo-proszkowych i spiekania

Najbardziej znaną i dynamicznie rozwijającą się metodą formowania proszków z użyciem lepszycy jest formowanie wtryskowe PIM. Jest to technologia zgodna z nowoczesnymi trendami wytwarzania materiałów „na gotowo” i ma coraz szersze zastosowania, również w produkcji materiałów narzędziowych [17-20, 36, 37, 43, 49, 56-61, 76-79, 106-108, 110-113, 122-127, 145, 167, 191, 192, 195, 199, 201, 204]. Na rysunku 2.4. przedstawiono zakres zastosowań technologii PIM oraz innych technologii w zależności od skali produkcyjnej i złożoności produktu.



Rysunek 2.4. Dobór technologii wytwarzania w zależności od skali produkcyjnej i złożoności produktu [191]



Rysunek 2.5. Wpływ masy produkowanych elementów na udział w ogólnej liczbie produktów wytwarzanych metodą PIM [61]

Najczęściej metoda ta jest stosowana do wytwarzania produktów w skali masowej, które dodatkowo cechują się dużą złożonością oraz elementów trudnych do wytworzenia innymi technikami. Metoda jest stosowana głównie do produkcji małych elementów, co jest związane z jej ograniczeniami. Rysunek 2.5 przedstawia podział na grupy kilkuset elementów wytworzonych techniką PIM w zależności od masy produktu. Elementy o masie do 0,5 g to zaczepy ortodontyczne [61]. Podstawowe zalety metody PIM w porównaniu do innych technik wytwarzania elementów o kształtach i wymiarach zbliżonych do końcowych przedstawiono w tabelicy 2.1. Porównanie to jest dość ogólne i jak sam autor (R.M. German) określa „półilościowe” [61]. Również niektóre podane wartości wydają się zaniżone, np. gęstość i wytrzymałość materiałów klasycznie prasowanych i spiekanych (PM) jest większa niż odpowiednio 90% gęstości teoretycznej i 70% wytrzymałości materiałów litych. Mimo to informacje zawarte w tabelicy w sposób ogólny przedstawiają zakres stosowania wybranych technologii. Dynamiczny rozwój formowania wtryskowego związany jest z opanowaniem technologii przetwórstwa polimerów, do formowania których pierwotnie stosowano wtryskarki tłokowe skonstruowane w USA i Niemczech w roku 1929. Istnieje opinia, że technika formowania wtryskowego została wprowadzona przez Sturgesa w 1849, która umożliwia odlewanie ciśnieniowe stopów nieżelaznych [37, 152]. Niewątpliwie można się tu doszukać pewnych podobieństw, jednakże to rozwój przetwórstwa polimerów, ich zastosowanie w postaci lepiszcza oraz opracowanie metod jego degradacji umożliwił szerszy rozwój metody PIM.

Tablica 2.1. Wybrane cechy elementów produkowanych różnymi technologiami [61]

| Wybrane cechy | Technologia | | | |
|---|--------------------------|----------------------|-----------------|------------------------|
| | PIM | PM | Odlewanie | Obróbka skrawaniem |
| Gęstość | 98% | 90% | 95-99% | 100% |
| Wytrzymałość w stosunku do materiału litego | 100% | 70% | 98% | 100% |
| Złożoność | wysoka | niska | średnia | wysoka |
| Masa elementu | od 0,003 g do 17 kg | od 0,1 g do 10 kg | od 1 g | od 0,1 g |
| Grubość ścianki | 0,1 do 10 mm | 2 mm | 5 mm | 2 mm |
| Dokładność wykonania powierzchni | 0,4 do 0,8 μm | 2 μm | 2 μm | 0,4 do 2 μm |
| Skala produkcyjna | masowa | masowa | średnia/niska | średnia/niska |

Pierwsze publikacje i patenty dotyczące formowania wtryskowego proszku datuje się na lata 40-te ubiegłego stulecia. Historia PIM w Europie jest relatywnie krótka i ma około 30 lat. Pierwsze elementy wytwarzane tą metodą to zaczepy ortodontyczne produkowane w Niemczech w latach 80-tych [145]. W roku 2007 w Europie liczba przedsiębiorstw zajmujących się technologią MIM wynosi od 50 do 60, przy czym głównie to firmy niemieckie. Sprzedaż elementów wytwarzanych tą metodą przez firmy europejskie wynosi 30% w skali światowej. W tabelicy 2.2 przedstawiono bardziej szczegółowe dane dotyczące liczby producentów zajmujących się formowaniem wtryskowym proszków metali.

Jak można zauważyć, niestety nie ma w tym zestawieniu Polski, co jednak nie świadczy o tym, że nie stosowano technologii PIM w naszym kraju. Dowodem na to są elementy ceramiczne dla elektroniki, elementy ciągadeł tworzyw sztucznych, przewodniki nici, dysze spryskiwaczy dla rolnictwa, dysze spawalnicze oraz końcówki czujników tlenowych [37, 152]. Niewątpliwie koszty inwestycyjne związane z uruchomieniem tej technologii przerastają możliwości finansowe wielu polskich firm. Z drugiej strony należy żałować, że polskie przedsiębiorstwa nie podejmują działań w kierunku wdrożenia technologii PIM na szerszą skalę.

Światowej sławy lider, który przyczynił się do rozwoju technologii formowania wtryskowego proszku, profesor Randall M. German w swoim artykule „Alternativ to PIM: variant on almost the same theme” publikowanym w czerwcu 2010 roku, wyróżnia kilka technik formowania proszku z zastosowaniem lepiszczy [59], które można zaliczyć ogólnie do formowania bezciśnieniowego, ponieważ nie stosuje się w nich wysokiego ciśnienia charakterystycznego dla wtryskarek [166, 169]. Niezależnie od metod formowania przedstawionych w artykule tj. formowania bezciśnieniowego, wyciskania oraz formowania wtryskowego, całkowity proces składa się z mieszania proszku i lepiszcza, formowania, degradacji lepiszcza i spiekania.

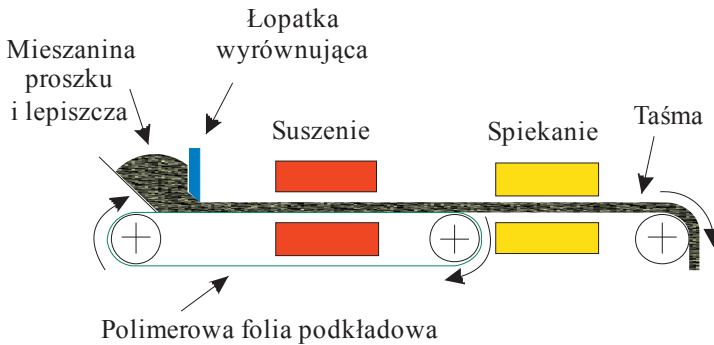
Do formowania bezciśnieniowego autor artykułu zalicza:

- metodę zanurzeniową w której udział lepiszcza wynosi około 50%. Technikę tę zastosowano do produkcji rur ze stali odpornej na korozję pokrywanej zewnętrzną warstwą tytanu i wewnętrzną molibdenu. Jako lepiszcze zastosowano alkohol winylowy,

Tablica 2.2. Liczba producentów zajmujących się technologią MIM w krajach Europy [145]

| Niemcy | Holandia | Szwajcaria | Hiszpania | Wielka Brytania | Francja | Włochy | Austria | Węgry | Portugalia | Turcja | Izrael |
|--------|----------|------------|-----------|-----------------|---------|--------|---------|-------|------------|--------|--------|
| > 10 | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 |

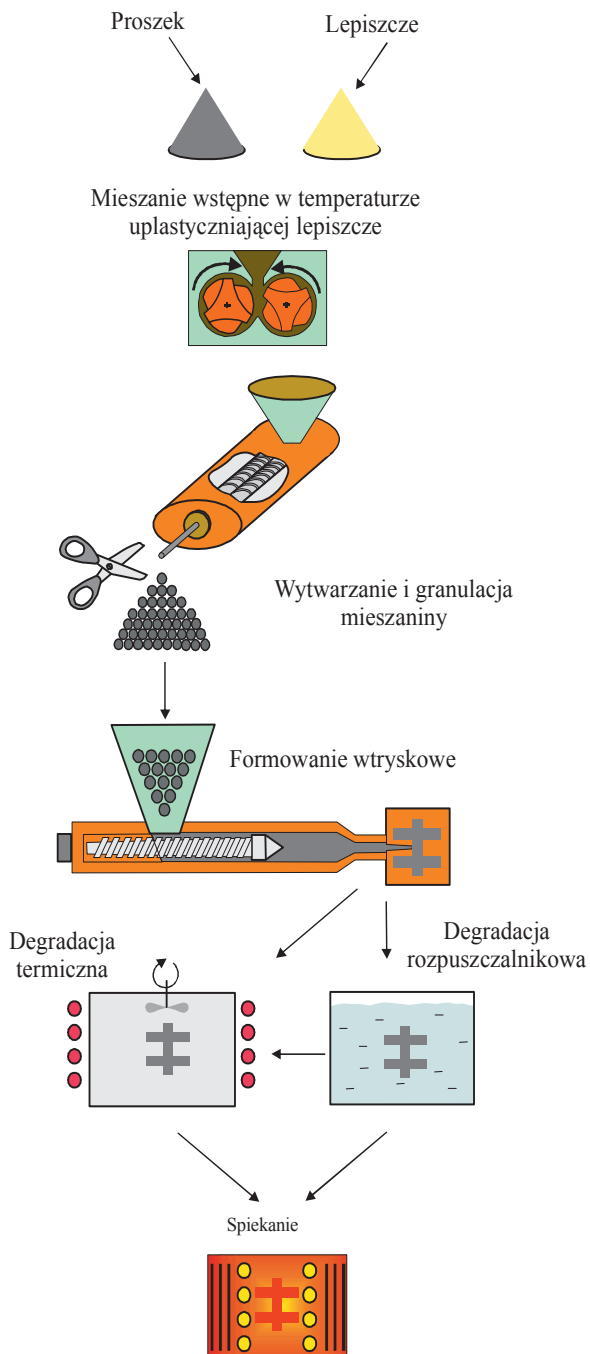
- odlewnie gęstwy polimerowo-proszkowej do form gumowych, w której stosuje się lepiszcze na bazie parafiny. Kształtki po ochłodzeniu wyjmuje się i poddaje degradacji lepiszcza a następnie spiekaniu,
- obsypywanie polegające na pokryciu powierzchni lepiszczem a następnie obsypanie go proszkiem, który przylepia się do uplastycznionego lepiszcza,
- elektroforezę, odlewanie taśm (rys. 2.6), laminowanie powierzchni cienkimi powłokami wytwarzanymi w procesie odlewania taśmy, drukowanie strumieniowe na powierzchni elementu, stereo litografia przy użyciu lasera, wyciskanie gęstwy przez kapilarne dysze w układzie x-y, zraszanie powierzchni.



Rysunek 2.6. Formowanie taśm z gęstwy polimerowo-proszkowej [59]

Klasyczny proces formowania wtryskowego we wtryskarkach, którego schemat przedstawiono na rys. 2.7 nie odbiega niczym od formowania polimerów termoplastycznych, przy czym wtryskiwane kształtki należy poddać degradacji lepiszcza i spiekaniu w celu uzyskania wysokich własności użytkowych [22, 37, 48-54, 145, 148, 152, 204]. Zastosowanie polimerów termoplastycznych jako lepiszcza wiążącego proszek metalowy lub ceramiczny umożliwia ponadto jego transport i formowanie w gnieździe wtryskarki. Najczęściej stosuje się dwa rodzaje lepiszcza zaproponowane przez Wiecha lub Riversa oparte odpowiednio na parafinie i polimerach oraz wodnym roztworze metylocelulozy [37, 152].

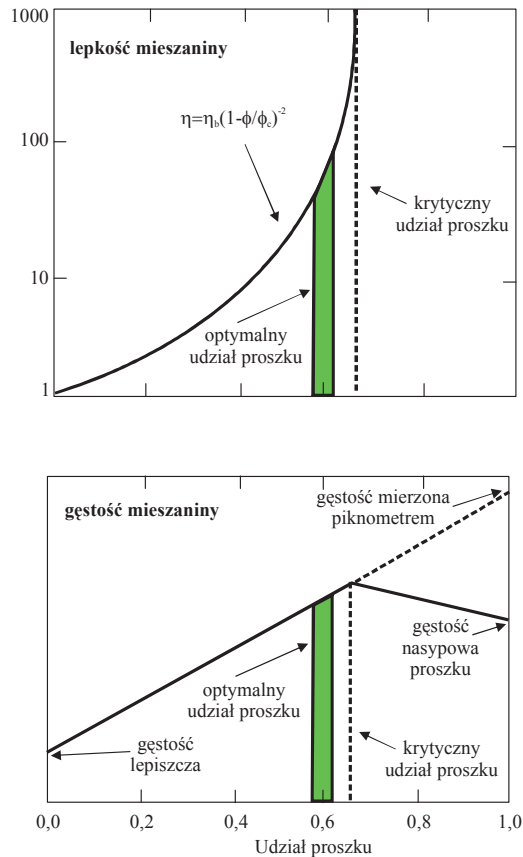
Elementy wytwarzane tą metodą charakteryzują się grubością ścianek nie przekraczającą 10 mm, skomplikowanymi kształtami oraz wysoką precyzją wykonania i niskimi kosztami produkcji [37, 56-61, 152]. Możliwość automatyzacji produkcji, duża szybkość i powtarzalność wymiarowa oraz duże koszty wtryskarek i urządzeń grzewczych sprawiają, że technologia



Rysunek. 2.7. Schemat procesu technologicznego formowania wtryskowego proszku [59]

ta przewidziana jest do produkcji wielkoseryjnej lub masowej. Dzięki głównej zalecie tej metody polegającej na wytwarzaniu gotowych elementów bez konieczności stosowania dodatkowej obróbki jest ona coraz częściej wykorzystywana do wytwarzania twardych materiałów w tym narzędziowych, których obróbka ubytkowa jest wyjątkowo trudna i kosztowna. Świadczą o tym liczne publikacje naukowe [37, 76, 78, 79, 99-101, 113, 152, 156, 180].

Możliwość formowania proszków metalowych, ceramicznych lub ich mieszanin pozwala na wytwarzanie narzędzi metalowych o relatywnie wysokiej ciągliwości, ceramicznych o wysokiej twardości lub kompozytów o osnowie metalowej MMC (ang. Metal Matrix Composite) oraz ceramicznej CMC (ang. Ceramic Matrix Composite), które łączą wysokie własności charakterystyczne dla metali i ceramiki [212].



Rysunek 2.8. Wpływ udziału proszku na lepkość oraz gęstość mieszaniny [59]

Udział proszku w stosunku do lepiszcza jest ściśle zależny od kształtu, wielkości cząstek proszku, jego zwilżalności przez lepiszcze oraz własności samego lepiszcza i warunków wytwarzania mieszaniny. Na rysunku 2.8 przedstawiono wpływ udziału proszku na krzywą lepkości oraz gęstość mieszaniny.

Mimo licznych zalet, proces formowania wtryskowego nie nadaje się do produkcji dużych elementów. Największy wymiar nie przekracza najczęściej 100 mm. Jest to związane z koniecznością usuwania lepiszcza przed spiekaniem, ponieważ polimery zawarte w lepiszczu podczas degradacji cieplnej ulegają zgazowaniu, a gwałtowne nagrzewanie do temperatury spiekania powoduje wzrost ciśnienia gazu zamkniętego w porach. Lepiszczce musi zostać usunięte w taki sposób, aby nie doszło do pęknięć, wyrzuseń, deformacji kształtu, pęcherzy gazowych lub rozwarstwień półproduktu, zatem należy go usunąć odpowiednio wcześniej zachowując kształt wytwarzanego elementu. Proces usuwania lepiszcza (ang. binder removal) często określany jest jako degradacja, odparafinowanie lub depolimeryzacja, zależnie od występujących w tym procesie mechanizmów np. pirolizy lub utleniania. Aktualna norma zaleca jednak stosowanie pojęcia „usuwanie lepiszcza” określającego proces cieplny lub chemiczny, w którym lepiszcze jest usuwane z elementu formowanego wtryskowo [149]. Ogólnie składnikami lepiszczy stosowanych do formowania wtryskowego proszku są polimery, których degradację można podzielić na cieplną, hydrolityczną, mechaniczną, środowiskową, biodegradację lub fotodegradację [157]. Do usuwania polimerów służących jako lepiszcze w metodzie PIM, głównie stosuje się degradację cieplną. Dla początkowo stosowanych lepiszczy jej czas wynosił około trzystu godzin [58, 152]. Sposobem na szybkie usuwanie substancji wiążącej jest użycie wieloskładnikowego lepiszcza oraz zastosowanie dwu lub więcej technik jego degradacji [164]. Obecnie stosuje się lepiszcza złożone z co najmniej dwóch składników, tak aby jeden z nich tj. polimer szkieletowy utrzymywał kształt kompozytu do wysokiej temperatury, w której zachodzi spiekanie. Celem tego jest uniemożliwienie obspływania się proszku lub zapadania kształtki. Temperatura degradacji cieplnej tego polimeru powinna być możliwie jak najwyższa. Drugi składnik lepiszcza powinien być usuwany w niskiej temperaturze albo podczas degradacji rozpuszczalnikowej lub katalitycznej. Przykładem tego może być parafina [18, 58, 76]. Składnik, który ulega degradacji jako pierwszy powinien stanowić od 30 do 98% udziału lepiszcza. Niską temperaturą topnienia charakteryzują się oleje i wosk, stąd skład lepiszcza poddawanego degradacji cieplnej stał się oczywisty. Olej lub wosk mogą być usuwane metodą odsączenia tj. zasysane przez porowate

podkładki [37]. Zасыsaniu substancji wiążącej poddawane są duże kształtki. W metodzie tej istnieje możliwość stosowania recyklingu. Proces ten jest szeroko stosowany dla stali, węglaków, ceramiki oraz wielu komponentów metalicznych. Kształtka i podłoże są podgrzewane z szybkością od 5 do 250°C/min. Degradacja lepiszcza jest etapem dość kosztownym co wpływa na końcową cenę materiałów wytwarzanych tą metodą. Wysoki koszt tej operacji związany jest głównie z energią elektryczną, długim czasem procesu i koniecznością utylizacji produktów rozpadu. Powstające produkty gazowe często są szkodliwe dla środowiska i cechują się przykrym zapachem, co wymusza konieczność stosowania filtrów i katalizatorów.

Często usuwanie lepiszcza dokonywane jest rozpuszczalnikiem i ciepłnie [60]. Rozpuszczalnik usuwa jeden ze składników lepiszcza otwierając pory w całej objętości kształtki, co umożliwia szybką degradację cieplną kolejnego składnika lepiszcza. W przypadku stosowania jedynie degradacji cieplnej, proces ten zaczyna się od powierzchni i postępuje w głąb materiału wraz ze wzrostem temperatury. Pod wpływem otwierania porów tworzą się kanały, którymi wydobywają się gazy zdegradowanego spoiwa o niższej temperaturze rozkładu i tym samym dochodzi do dalszego otwierania porów pozwalając na wydostawanie się produktów gazowych składnika spoiwa z coraz to głębszych części materiału i o wyższej temperaturze degradacji. Wielkość porów powstających w wyniku degradacji cieplnej jest zależna od rozmiaru cząstek proszku. Powstające kręte kanały powodują, że droga jaką pokonują wydobywające się z próbki produkty gazowe jest dłuższa niż jej grubość, co wydłuża czas degradacji. We wszystkich typach degradacji spoiwa, większa szybkość jest możliwa przy użyciu wyższej temperatury, co jednak zwiększa prawdopodobieństwo występowania uszkodzeń lub zniekształceń kształtki. Większą szybkość degradacji pomaga osiągnąć również atmosfera przepływającego gazu, który odprowadza produkty degradacji i jest stale uzupełniany. Początkowo degradacja cieplna powinna się charakteryzować bardzo wolnym przyrostem temperatury, by otworzyć pory i uformować ciekło-parową strukturę lepiszcza w porach. Gwałtowne podgrzewanie topi lepiszcze wypełniające pory, co zwiększa ciśnienie występujące w porach i prowadzi do pęknięć.

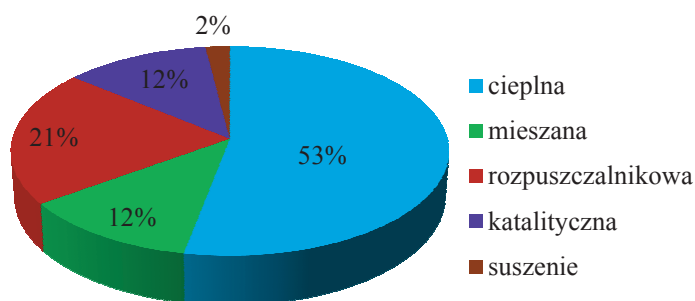
Kombinacją degradacji cieplnej i rozpuszczalnikowej jest degradacja katalityczna, gdzie szybkość jest określona przez temperaturę i stężenie katalizatora. Polimer szkieletowy, na który nie wpływa katalizator, utrzymuje kształt elementu aż do temperatury spiekania [152]. Ponieważ degradacja występuje w strefie styku pomiędzy polimerem a atmosferą katalityczną, prawie płaski front degradacji przesuwa się przez całą wypraskę. Szybkość degradacji jest prawie stała i wynosi 2 mm/h. Katalityczna degradacja doskonale zachowuje kształt i wymiary

oraz nie wywołuje uszkodzeń i zniekształceń ponieważ por powstaje gdy lepiszcze jest ciałem stałym a czasy trwania procesu wynoszą zaledwie kilka godzin [199].

Degradacja katalityczna jest przeprowadzana w specjalnych reaktorach gdzie koordynowane są starannie warunki procesu zapewniające właściwą szybkość podawania kwasu oraz właściwą szybkość przepływu azotu przy temperaturze bliskiej 120°C. Końcowy rozpad substancji wiążącej realizowany jest przez degradację cieplną i wymaga wolnego nagrzewania zapobiegającego powstawaniu defektów [58, 152, 199].

Poszukiwania lepszych rozwiązań procesu degradacji wiąże się z czasem usuwania lepiszcza. Degradacja rozpuszczalnikowa jest relatywnie szybka, lecz wiąże się z koniecznością stosowania rozpuszczalników, które są często agresywne i nieprzyjazne dla środowiska. W tym celu zalecane jest stosowanie lepiszczy wodorozcieńczalnych.

Innym rozwiązaniem jest użycie wody jako substancji wiążącej, wraz ze skrobią, solą lub cukrem [73]. Po formowaniu kształtki jest ona suszona lub mrożona, a woda jest usuwana przez suszenie sublimacyjne [37, 58, 152, 158-160]. Konstrukcja spoiwa i dobór techniki degradacji są ze sobą ściśle powiązane. Metody rozpuszczalnikowe i katalityczne powodują mniejsze zniekształcenie w stosunku do degradacji cieplnej wykonanej w tym samym czasie, lecz wymagają one dwóch operacji, z przenoszeniem pomiędzy początkową ekstrakcją i następnym usuwaniem szkieletu w procesie cieplnym. Na rysunku 2.9 przedstawiającym różne sposoby usuwania lepiszcza stosowane w metodzie PIM, można zauważyć, że najbardziej popularnym jest degradacja cieplna oraz rozpuszczalnikowa. Metoda mieszana dotyczy połączonych technik degradacji np. rozpuszczalnikowej i cieplnej. Obecnie dla wyjątkowo małych kształtek, formowanych np. w procesie μ PIM degradacja spoiwa jest



Rysunek 2.9. Metody usuwania lepiszcza oraz ich udział w zastosowaniu do technologii PIM [61]

powiązana z podgrzewaniem do temperatury spiekania [19, 214]. Niezależnie od wielkości półproduktu usunięcie lepiszcza powoduje, że kształtka jest bardzo krucha. Atmosfery redukujące, składające się z wodoru przy dużym stężeniu azotu (85%) dają najwyższą wytrzymałość, a tym samym zwiększają stężenie węgla w kształtce po spiekanii.

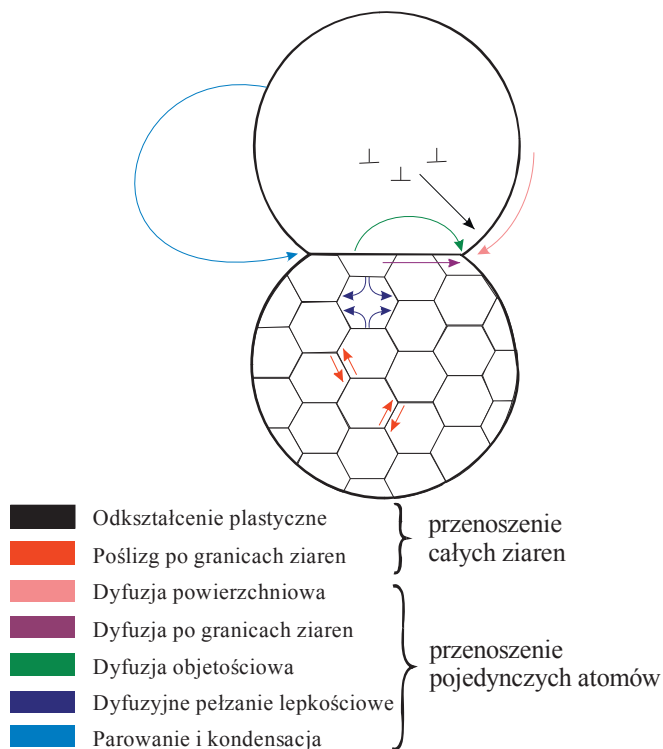
Wyniki badań z ostatnich lat pokazują wzrost głównych własności spieków, zwłaszcza materiałów narzędziowych osiągany przez powstawanie węglikoazotków, tworzących się w wyniku oddziaływania atmosfery zawierającej azot podczas degradacji i spiekania [79]. Wzrost stężenia węgla wynikający z degradacji lepiszcza inicjuje procesy spiekania, jednak w przypadku niektórych materiałów takich jak stale odporne na korozję lub stale szybko tnące, stężenie węgla musi być ściśle kontrolowane z uwagi na ich własności lub wpływ na obróbkę cieplną. Na końcowe stężenie węgla wpływa rodzaj zastosowanego lepiszcza [58].

Gęstość kształtki po całkowitym usunięciu lepiszcza wynosi około 60% gęstości teoretycznej. Jest oczywiste, że gęstość ta zależy od udziału lepiszcza, a udział ten od rodzaju formowanego proszku. Najczęściej proszki metali dobierane są tak, aby charakteryzowały się kulistym kształtem o dobrej zwilżalności, co pozwala na obniżenie udziału lepiszcza do minimalnej wartości wynoszącej zaledwie 30%. W przypadku proszków ceramicznych udział lepiszcza może dochodzić do 55%. Niezależnie od gęstości kształtki w wyniku procesu spiekania ulega ona zagęszczeniu i skurczowi. Jest to naturalne zjawisko występujące podczas spiekania i niezależne od sposobu formowania kształtki, jednak w wyniku dużej porowatości skurcz jest bardzo duży i może dochodzić do niekontrolowanej zmiany kształtu spiekanych elementów. Ponieważ zmiana objętości spiekane go materiału jest odwrotnie proporcjonalna do jego gęstości po formowaniu, zatem wzrost gęstości kształtki zmniejsza ryzyko powstawania wad kształtowych spieku. Na zwiększenie gęstości kształtki wpływa ciśnienie wtrysku, wielkość cząstek proszku i wymieniony wcześniej udział lepiszcza.

Spiekanie jest najczęściej ostatnim etapem procesu technologicznego, który decyduje o gęstości i własnościach gotowego produktu [58, 109]. Jeśli gotowy element powinien charakteryzować się wysokimi własnościami mechanicznymi przewidziana jest końcowa obróbka cieplna i często ubytkowa nadająca dokładne wymiary produkowanym spiekom. Procesy spiekania proszków formowanych wtryskowo lub bezciśnieniowo nie różnią się znacznie od spiekania proszków formowanych innymi metodami.

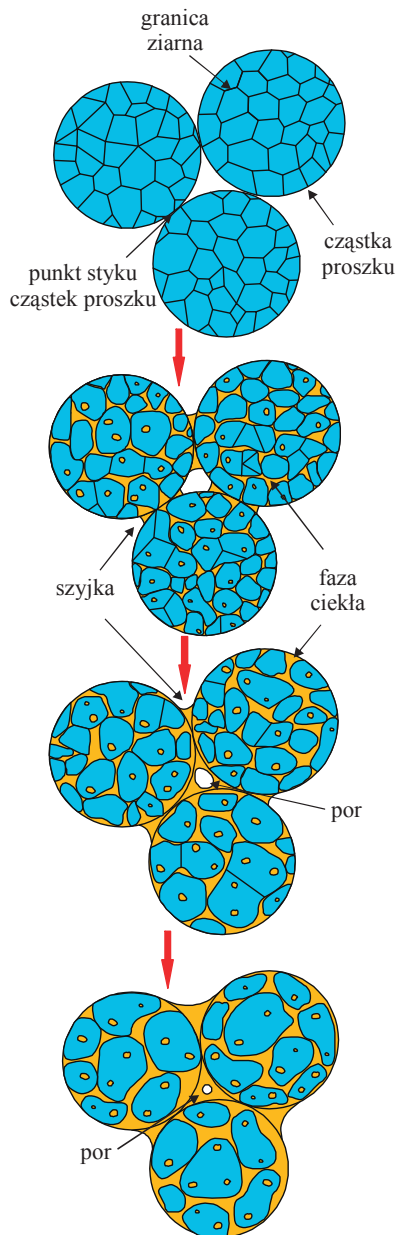
Ogólnie możemy wyróżnić spiekanie w fazie stałej lub z udziałem fazy ciekłej [109, 128, 131, 133, 165]. Charakterystycznym zwłaszcza dla stali wysokowęglowych, szybko tnących

oraz nadstopów na bazie niklu jest trzeci rodzaj „spiekanie supersolidus”, które jest odmianą spiekania w fazie ciekłej [80, 95, 190]. Spiekaniu towarzyszy skurcz kształtki oraz wzrost własności fizycznych i mechanicznych. W niektórych przypadkach, spiekając dwuskładnikowe mieszaniny proszków A i B, gdzie szybkość dyfuzji składnika A do B jest wielokrotnie większa od dyfuzji B do A, spieki ulegają pęcznieniu, a ich duża porowatość określana jako dyfuzyjna może być przydatna w procesie produkcji szkieletów przeznaczonych do infiltracji. Podstawową siłą napędową podczas spiekania w fazie stałej jest nadwyżka energii układu cząstek proszku w postaci energii powierzchniowej [3, 109]. Spiekany układ dążąc do minimalizacji energii, zmierza do zmniejszenia obszaru swobodnych powierzchni przez tworzenie szybek, wygładzanie powierzchni, sferoidyzację i eliminację porów. Spiekanie w fazie stałej zachodzi w temperaturze niższej od temperatury topnienia materiału, w wyniku czego nie dochodzi nawet do przejściowego tworzenia się fazy ciekłej, a spiek osiąga swoje wysokie własności dzięki różnym mechanizmom transportu materii przedstawionym na rysunku 2.10.



Rysunek. 2.10. Mechanizmy transportu materii podczas spiekania [109]

Spiekanie materiałów z udziałem fazy ciekłej zachodzi wtedy, gdy w mieszaninie proszków występują co najmniej dwa składniki, a spiekanie przebiega powyżej temperatury topnienia najniższej topliwego składnika. Ważną cechą fazy ciekłej występującej podczas spiekania jest jej zdolność zwilżania stałych cząstek nierozpuszczonych, co określane jest skrajnym (φ) lub dwuściennym (Ψ) kątem zwilżania. Przykładowo dla $\varphi < 90^\circ$, faza ciekła zwilża fazę stałą i w wyniku ciśnienia Laplace'a przyciąga cząstki, natomiast dla $\varphi > 90^\circ$ zjawisko zwilżania nie występuje [92, 109, 165]. Zdolność zwilżania przez fazę ciekłą zależna od energii powierzchniowej może być modyfikowana przez stosowanie dodatków stopowych o dużej aktywności powierzchniowej oraz wzrost temperatury układu, zwiększając w ten sposób intensywność spiekania. Jednak zbyt duży udział fazy ciekłej może doprowadzić do utraty kształtu spiekanelementu. Dla kąta $\varphi=0$ występuje maksymalne zwilżanie, a faza ciekła całkowicie rozdziela cząstki stałe. W wyniku występowania fazy ciekłej o dużej zwilżalności, penetrującej granice pomiędzy cząstkami stałymi, dochodzi do ich przegrupowania i skurczu spiekanelementu [23, 28, 60, 128, 131, 143 165, 177, 189, 190]. Podobny mechanizm przegrupowania cząstek występuje podczas spiekania stali szybko tnącej w temperaturze nieznacznie powyżej linii solidus, nazywany spiekaniem „supersolidus”, który przedstawiono na rysunku 2.11. Temperatura układu cząstek stali szybko tnącej jest utrzymywana powyżej linii solidus. Dochodzi wtedy do nadtopień drobnych cząstek oraz częściowego rozpuszczania się dużych cząstek stali [80, 94, 105, 167, 190]. Często do proszków żelaza i jego stopów dodaje się aktywatory spiekania w postaci proszku boru, miedzi, miedzi fosforowej, węgla, molibdenu, tantalu, tytanu, wanadu i wolframu, a sam proces nazywany jest spiekaniem aktywowanym [92, 131]. W zależności od wprowadzonego dodatku podczas spiekania dochodzi do powstawania ciekłej fazy bogatej w miedź lub fazy o składzie eutektyki fosforowej. W przypadku grafitu, jeśli nie został zużyty jako reduktor tlenków znajdujących się na powierzchni cząstek proszku, powoduje obniżenie temperatury solidus w spiekanych stalach szybko tnących. Przykładowo wzrost stężenia węgla o 0,1% może obniżyć temperaturę spiekania o 9°C , co jest głównie zależne od gatunku stali [190]. Generalnie jednak wzrost udziału węgla powoduje obniżenie temperatury spiekania, rozszerzenie zakresu temperatury spiekania, tzw. „okna spiekania”, obniżenie udziału porów oraz pozwala uzyskać jednorodną strukturę z drobnymi wydzieleniami węglików. Stężenie węgla w niektórych gatunkach spiekanych stali szybko tnących może dochodzić do ponad 2% [131]. Niewątpliwie proszki stali szybko tnących formowane wtryskowo, najczęściej pokryte są węglem pochodzącym z degradacji lepiszcza,



Rysunek 2.11. Schemat spiekania „supersolidus” [59]

który inicjuje proces spiekania w wyniku nadtapiania cząstek stali [49, 78, 111, 192]. Wzrost stężenia węgla musi być ściśle kontrolowany, a jego wartość nie powinna przekraczać 0,1-0,2% obowiązującego dla stali szybkotnących współczynnika ekwiwalentu węgla C_E (1). Tak dobrane

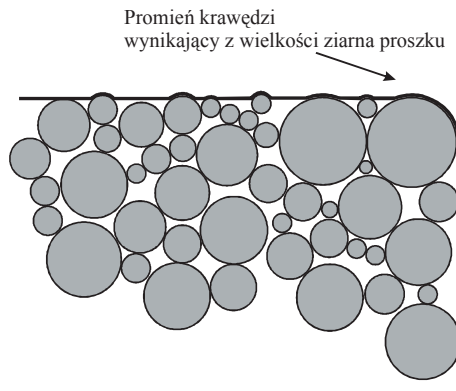
stężenie węgla zapewnia najbardziej ekonomiczne wykorzystanie dodatków stopowych oraz zapewnia udział austenitu szczałkowego po hartowaniu na poziomie 20-30%.

$$C_E = (W + 1,9 \cdot Mo + 6,3 \cdot V) / 30 \quad (1)$$

gdzie: W, Mo, V – odpowiednio stężenie masowe tych pierwiastków w stali w % [46, 172].

O procesie spiekania decyduje również wielkość cząstek. Proszki drobnoziarniste o większej powierzchni właściwej, formowane wtryskowo bardziej wypełniają objętość spiekanej kształtki i szybciej ulegają nadtopieniom. Ponadto wielkość cząstek proszku decyduje również o chropowatości powierzchni oraz wielkości promienia krawędzi materiału spiekane, co przedstawiono na rysunku 2.12. W przypadku klasycznego prasowania, proszek drobnoziarnisty gorzej wypełnia gniazdo matrycy z uwagi na jego niską sypkość.

Istotnym czynnikiem warunkującym spiekanie jest atmosfera wypełniająca komorę pieca. Dla proszków stali szybko tnącej wybór gazu obojętnego np. argonu nie jest odpowiedni ze względu na jego brak rozpuszczalności w stali i możliwość tworzenia się pęcherzy gazowych. Atmosfera podczas spiekania powinna być również dobrana z uwagi na koszty, jakie generują zastosowane gazy. Pomimo, że próżnia nie wiąże się z bezpośrednimi kosztami gazu, wyposażenie pieców w układy próżniowe i ich obsługa sprawia, że spiekanie próżniowe jest kosztowną alternatywą. Mimo to próżnia jest często stosowana do spiekania stali szybko tnących, zwłaszcza prasowanych w matrycy lub izostatycznie. Spiekanie stali szybko tnących formowanych wtryskowo w wysokiej próżni jest dość trudne z uwagi na wydzielające się produkty gazowe pochodzące z degradacji cieplnej resztek polimeru szkieletowego. Produkty gazowe



Rysunek 2.12. Wpływ wielkości proszku na promień krawędzi kształtki [60]

zanieczyszczają pompy próżniowe, stąd lepszym rozwiązaniem jest atmosfera przepływającego gazu lub mieszaniny gazowej najczęściej $N_2-5\%H_2$ lub $N_2-10\%H_2$ o odpowiedniej temperaturze punktu rosy. Wodór zapewnia redukcyjny charakter atmosfery natomiast azot powoduje tworzenie się twardych węglikoazotków, które korzystnie wpływają na strukturę i własności stali szybko tnącej [84, 85].

Spiekanie jest procesem nieodwracalnym, wobec czego niemożliwe jest naprawienie błędów powstałych podczas mieszania i formowania proszków, przy czym wiele uszkodzeń jest bardziej zauważalnych po spiekaniu i są często niepoprawnie interpretowane jako błędy spiekania.