

Dobór lepiszcza oraz warunków formowania wtryskowego i spiekania proszku stali odpornej na korozję

P. Majdecka ^a, G. Matula ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład
email: grzegorzmatula@polsl.pl

Streszczenie: Rozwój formowania wtryskowego proszków stali odpornych na korozję jest dość dobrze opisany w literaturze, jednak celem było zbadanie wpływu kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA), który charakteryzuje się niską temperaturą przetwórstwa i relatywnie niską lepkością na strukturę i własności gotowych spieków. W artykule przedstawiono wyniki badań dwóch mieszanin polimerowo-proszkowych zawierających polipropylen jako polimer szkieletowy i kopolimer EVA oraz mieszaninę nie zawierającą PP. Pozostałe składniki mieszaniny były podobne. Jako proszek zastosowano stal 316L, a jako polimer silnie obniżający lepkość parafinę. Głównym problemem technologicznym w metodzie formowania wtryskowego proszków stali odpornych na korozję oraz stali szybkoctnych jest wzrost stężenia węgla. Wynika to z powstającego po degradacji lepiszcza tzw. węgla reszkowego. Udział tego węgla jest zależny od warunków degradacji i rodzaju lepiszcza, w szczególności polimeru szkieletowego, którego zadaniem jest zapewnienie sztywności elementu do wysokiej temperatury, bliskiej temperatury spiekania. Wzrost stężenia węgla w stalach odpornych na korozję powoduje wydzielanie się węglików chromu i w dalszym etapie korozję międzykrystaliczną. W przypadku stali szybkoctnych powoduje wzrost udziału austenitu szczątkowego po hartowaniu, co często wymusza stosowanie trzykrotnego odpuszczania tej stali. Wyniki wstępnych badań spieków ujawniły, że zastosowanie kopolimeru EVA nie zwiększa stężenia węgla w badanym materiale tak jak PP czy HDPE, co jest kolejną zaletą tego polimeru jako składnika lepiszcza.

Abstract: The development of injection molding of corrosion-resistant steel powders is quite well described in the literature, but the point was to investigate the impact of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer, which is characterized by low processing temperature and relatively low viscosity on the structure and properties of finished sinters. The article presents test results of two polymer-powder mixtures containing polypropylene as a framework polymer with PP and EVA copolymer and a mixture containing no PP. The other components in the mixture were similar. 316L steel was used as a powder and paraffin was used as a highly viscous polymer. The main technological problem in the method of injection

molding of corrosion-resistant and high-speed steel powders is the increase in the concentration of carbon. This is due to the "residual carbon" arising after the degradation. The proportion of this carbon depends on the degradation conditions and the type of binder, in particular skeleton polymer, whose task is to ensure the rigidity of the element to a high temperature, close to the sintering temperature. The increase of carbon concentration in corrosion resistant steels causes the release of chromium carbides and in the next stage intergranular corrosion. The results of the initial sintering tests revealed that the use of EVA copolymer doesn't increase the carbon concentration in the material under investigation as PP or HDPE, which is another advantage of this polymer as an adhesive component.

Słowa kluczowe: formowanie wtryskowe proszków, stal odporna na korozję

1. WSTĘP

Jedną z dość popularnych metod wytwarzania stali spiekanych jest formowanie wtryskowe proszku (Powder Injection Moulding – PIM), które początki miało już na początku XXw. Jest to proces polegający na wtrysku uplastycznionego materiału do formy pod zadaniem ciśnieniem, w której zastyga dając żądany kształt wytwarzanemu elementowi [1]. Jedną z trudności podczas procesu formowania wtryskowego stanowi dobranie odpowiednich parametrów wtrysku, które mogą być różne w zależności od rodzaju użytego materiału, kształtu i wielkości elementu oraz rodzaju użytej matrycy [2].

Technologia formowania wtryskowego głównie przeznaczona jest do przetwórstwa tworzyw sztucznych, jednak wraz z dynamicznym rozwojem technologicznym, zaczęto przystosowywać ją również do wytwarzania kompozytów oraz metali i ceramiki, dzięki mieszanemu odpowiednich proszków z tzw. lepiszczem na bazie polimerów termoplastycznych. W celu otrzymania elementu z proszku stali metodą formowania wtryskowego należy we wspomnianym lepiszczu, uwzględnić główny składnik jakim jest odpowiedni polimer szkieletowy, który zapewni sztywność elementu do wysokiej temperatury, bliskiej temperatury spiekania. Zastosowanie lepiszcza umożliwi wtrysk materiału do formy, a jednocześnie stanowi środek porotwórczy [1, 3, 8].

Zasadniczą różnicą między tradycyjnym formowaniem materiałów termoplastycznych, a proszków metalu jest konieczność degradacji polimerowego lepiszcza oraz spiekanie kształtek [1, 3]. Najczęściej stosowaną jest degradacja termiczna, która wymaga stosowania długiego czasu wygrzewania, nagrzewania i licznych przystanków izotermicznych zależnych od składników lepiszcza i temperatury ich rozkładu. Istnieje możliwość skrócenia czasu degradacji termicznej przez poprzedzającą ją degradację rozpuszczalnikową. Wtedy należy stosować co najmniej dwa składniki lepiszcza. Jeden z nich jest rozpuszczany, a drugi szkieletowy, utrzymuje kształt elementu do temperatury bliskiej temperaturze spiekania i ulega degradacji termicznej [1].

Stale nierdzewne, takie jak 316L charakteryzują się bardzo dużą odpornością na działanie wszelkich czynników atmosferycznych oraz kwasów i roztworów alkaicznych – jest to najbardziej odporny na korozję gatunek stali. Stosowana jest niemal w każdym przemyśle, począwszy od farmaceutyki, poprzez przemysł chemiczny i zbrojeniowy, a nawet jubilerstwo. Znaczącym problemem technologicznym w metodzie formowania wtryskowego proszków stali nierdzewnych jest wzrost stężenia węgla, które nie jest pożądane w stali 316L, gdyż obniża jej odporność korozyjną [4-7].

Celem wykonanych badań był dobór lepiszcza na bazie kopolimeru EVA oraz warunków formowania wtryskowego i spiekania kształtek formowanych wtryskowo z proszku stali odpornej na korozję.

2. MATERIAŁ DO BADANIA ORAZ METODYKA BADAŃ

W celu zbadania wpływu lepiszcza na własności technologiczne gęstwy polimerowo-proszkowej, warunków formowania wtryskowego oraz degradacji termicznej i spiekania na strukturę i własności gotowych spieków, jako proszek zastosowano austenityczną stal 316L (1.4404), której skład chemiczny przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Skład chemiczny stali 316L

Table 1. Chemical composition of 316L steel

Stężenie pierwiastków w stali 316L					
<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>inne</i>
≤0,03	17,5	11,5	≤2	2,3	N ≤0,11

Jako główny składnik lepiszcza zastosowano kopolimer EVA, który jest materiałem szeroko stosowanym. Jego własności pozwalają na wykorzystanie go do produkcji podeszw obuwia, torebek foliowych, a nawet mat podłogowych dla dzieci, gdyż dobrze amortyzuje upadki. Jest materiałem odpornym na czynniki atmosferyczne oraz działanie promieni UV. Dodatkowo jest bardzo elastyczny i posiada dobrą wytrzymałość na naprężenia rozciągające. [8]. Z uwagi na niską temperaturę mięknięcia kopolimeru EVA stosownie go jako polimer szkieletowy sprawia trudności technologiczne i w drugim wariantcie zastosowano jego mieszaninę z polipropylenem. W obydwu przypadkach stosowano parafinę obniżającą lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej.

Gęstwy polimerowo-proszkowe, których skład fazowy oraz gęstość przedstawiono w tablicy 2, były wytwarzane w wyciarkarce dwuślimakowej współbieżnej firmy Zamak-Merkator (rys.1). Podczas wytłaczania pierwszej mieszaniny znaczonej jako M1, cylinder zasypywano w kolejności: kopolimer EVA, proszek, parafina. Całość trzykrotnie przetłoczono w celu uzyskania jednorodnego materiału. Wstępnie ustawiona prędkość obrotowa wynosiła 10 obr/min, jednak po wstępnej homogenizacji zwiększono prędkość obrotową do 30 i następnie 60-ciu obr/min. Tak dobrane obroty miały na celu skrócenie czasu homogenizacji, podczas którego może dochodzić do częściowej degradacji termicznej. Podczas wytwarzania drugiej mieszaniny (M2) cylinder zasypywany był w kolejności: EVA, proszek, polipropyleń, parafina. Prędkość obrotowa podczas wytwarzania mieszaniny M2 również wynosiła 60 obr/min, a temperatura homogenizacji w obydwu przypadkach wynosiła 150°C. Kształt próbek został uformowany na wtryskarce tłokowej firmy Zamak-Merkator.

Wtryskarka umożliwia dobór takich parametrów jak ciśnienie i czas wtrysku oraz temperaturę cylindra i matrycy. Zastosowane parametry przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 2. Skład fazowy mieszanin polimerowo-proszkowych oraz ich gęstość

Table 2. Phase composition of polymer-powder mixtures

Składniki i mieszaniny	Proszek stali 316L	PW	EVA	PP	M1	M2
Gęstość, g/cm ³	7,94	0,91	0,94	0,94	4,45	4,98
Udział objętościowy składników, %	55	10	35	0	-	-
	60	10	15	15	-	-

Wtryskarka posiada trzy rodzaje wymiennych form, które umożliwiają wytwarzanie wiosełek do rozciągania, belek do zginania oraz krążków do badań odporności na zużycie ścierną metodą pin-on-disc. Duży udział objętościowy proszku powoduje że próbki po formowaniu wtryskowym nie kurczą się w matrycy i szczelnie ją wypełniają. Ponadto są kruche co uniemożliwia ich wyjmowanie bez uszkodzenia. W tym celu, do formowania wtryskowego proszku zaprojektowano i wykonano matryce trójdzielne z których w łatwy sposób można wyjąć próbki. W przypadku badanych materiałów, zastosowanie kopolimeru EVA oraz relatywnie niski udział proszku powoduje, że bezpośrednio po formowaniu, próbki są elastyczne i można je wyjąć z gniazda matrycy dwudzielnej. Do formowania wykorzystano matrycę umożliwiającą wytwarzanie próbek w kształcie wiosełek (rys.3)

Tablica 3. Parametry wtrysku

Table 3. Injection parameters

Oznaczenie mieszaniny	Temperatura mieszaniny [°C]	Temperatura matrycy [°C]	Ciśnienie [bar]	Czas [s]
M1	135	35	5	5
M2	185	35	4	3

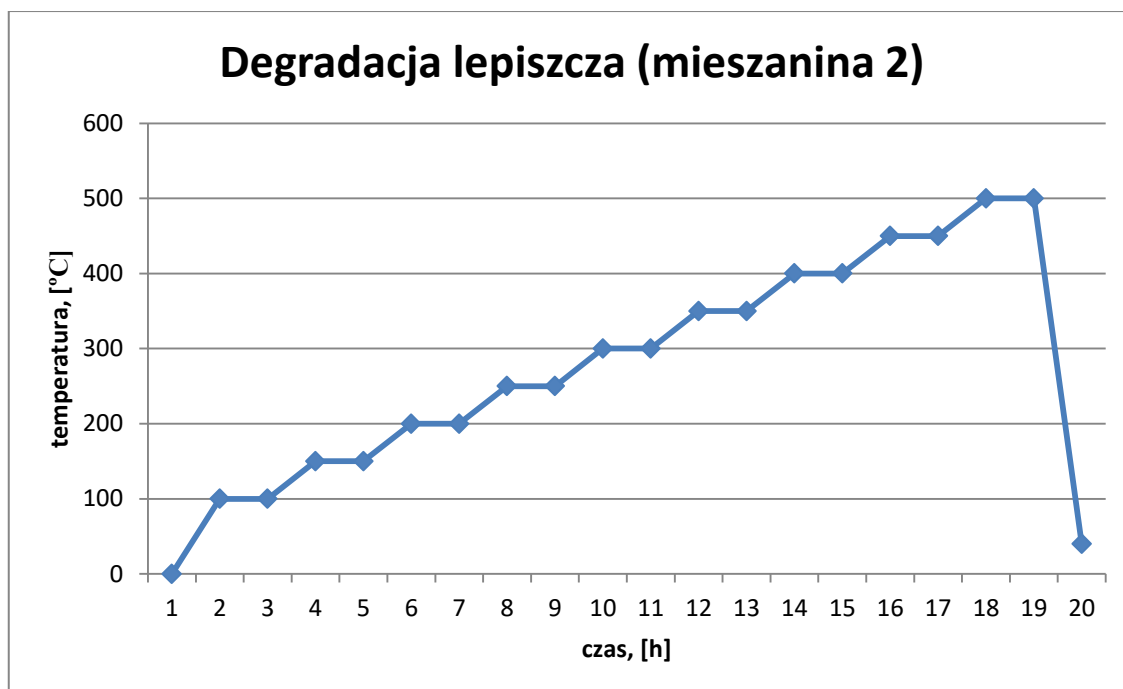


Rysunek 3. Widok wioselka z mieszaniny M2

Figure 3. A sample from mixture M2

Wioselka poddano jedynie degradacji termicznej. Nie stosowano degradacji rozpuszczalnikowej, która generalnie ułatwia proces ale stosowane rozpuszczalniki są szkodliwe dla środowiska. Maksymalna temperatura degradacji wynosiła 500°C i została dobrana na podstawie danych literaturowych oraz wcześniejszych wyników badań [13]. Z krzywych termogravimetrycznych dla kopolimeru EVA wynika, że końcowa temperatura degradacji cieplnej wynosi ponad 500°C, jednak zastosowanie tak wysokiej temperatury podczas degradacji termicznej lepsza wytworzonych wiosełek powoduje, że próbki są

bardzo kruche i ulegają pękaniu podczas przenoszenia z pieca do degradacji do reaktora pieca w którym odbywa się spiekanie. W tym celu dla mieszaniny M1 zastosowano niższą temperaturę końcowej degradacji wynoszącą 400°C. Cykl degradacji termicznej dla mieszaniny M2 został przedstawiony na rysunku 4. Cykl degradacji lepiszcza mieszaniny M1 jest podobny przy czym kończy się w temperaturze 400°C, po czym następuje chłodzenie. Proces degradacji termicznej był prowadzony w atmosferze przepływającego azotu w celu zabezpieczenia materiału przed utlenieniem. Przepływający gaz ma na celu usuwać gazowe produkty degradacji lepiszcza. Próbkę układano na podłożu z papieru ceramicznego które



Rysunek 4. Cykl degradacji termicznej dla mieszaniny M2

Figure 4. Thermal debinding cycle of M2 mixture.

dotychczas dodatkowo obsypywano gruboziarnistym proszkiem ceramicznym aby zabezpieczyć próbki przed przyklejaniem się do podłoża. Podczas spiekania zastosowano mieszaninę N_2 -5% H_2 , co redukuje ewentualnie powstające tlenki. Wstępne próby degradacji wiosełek wykonanych z mieszaniny M1 wykazały, że lepiszcze w postaci parafiny i kopolimeru EVA topi się zanim ulega degradacji, co skutkuje dystorsją próbek (rys. 5). Aby ograniczyć deformację próbek, zostały one obsypane proszkiem korundowym który tworzy podporę dla wiosełek. Niestety, to rozwiązanie nie pozwala na całkowite usunięcie problemu. Wytworzone próbki zostały spiekane w temperaturze 1300 i 1350°C (rys. 6). Zastosowana mieszanina gazów ochronnych skutecznie zabezpieczyła powierzchnie próbek przed utlenieniem. Próbki charakteryzują się metalicznym połyskiem, ponadto ich kształt jest zachowany i nie uległ dystorsji. Próbki w których zastosowano lepiszcze w postaci PW/EVA/PP nie było obsypywane proszkiem korundu. Mimo to próbki nie uległy dystorsji, co jest istotne w procesie produkcji ponieważ ułatwia proces technologiczny i obniża koszty.



Rysunek 5. Widok próbek wykonanych z mieszanki M1 po degradacji termicznej
 Figure 5. View of samples manufactured from mixture M1 after thermal debinding



Rysunek 6. Próbkki po spiekaniu, I-1350°C, II-1300°
 Figure 6. Samples after sintering, I-1350°C, II-1300°

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wytworzone materiały poddano statycznej próbie rozciągania na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick-Roell. Do badań wykorzystano 4 próbki wykonane z mieszanki M2. Dwie z nich spiekane były w temperaturze 1300°C, dwie kolejne w 1350°C. Wymiary próbek przedstawiono w tabelicy 4, a wyniki próby rozciągania w tabelicy 5. Próbek z Mieszanki M1 w dalszym etapie nie badano z uwagi na ich dystorsje po degradacji i spiekaniu.

Tablica 4. Wymiary próbek do badania
 Table 4. Dimensions of samples for test

Wymiary próbek do badań				
	1/1300	2/1300	3/1350	4/1350
Grubość	2mm	2mm	2mm	2mm
Szerokość	4,6	4,6	4,4	4,4

Tablica 5. Wyniki próby rozciągania

Table 5. Results of a tensile test

Wytrzymałość na rozciąganie poszczególnych próbek			
1/1300	2/1300	3/1350	4/1350
559MPa	545MPa	621MPa	644MPa

Wykonano również badanie gęstości spieków metodą hydrostatyczną poprzez dwukrotny pomiar masy kształtek – raz w powietrzu i za drugim razem w wodzie. Spieki nie były pokryte lakierem w celu zabezpieczenia przed dostawaniem się wody do porów otwartych. Wyniki badania przedstawiono w tablicy 6. Porównując je do materiału litego to próbki spiekane w temperaturze 1350°C osiągnęły około 83% gęstości teoretycznej, a próbki spiekane w temperaturze 1300°C ok. 78%.

Wykonano również pomiar twardości metodą Rockwella na urządzeniu Zwick/ZHR Rockwell hardness testers. Jako wgłębnik użyto stalową kulkę. Obciążenie wynosiło 100kg. Podobnie jak podczas poprzednich badań wykorzystano spieki wykonane z mieszanki M2, które spiekane były w temperaturze 1300°C oraz 1350°C. Wykonano po 5 pomiarów dla każdego rodzaju próbek. Wyniki pomiaru twardości przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 6. Wyniki pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną

Table 6. Results of density measurements by hydrostatic method

Wyniki pomiarów gęstości dla mieszanki 2			
Temperatura spiekania, [°C]	Masa, [g] pomiar w powietrzu	Masa, [g] pomiar w cieczy	Gęstość, [g/cm ³]
1350	8,2095	6,9823	6,6896
1300	7,5775	6,3722	6,2868

Tablica 7. Wyniki pomiaru twardości

Table 7. Hardness test results

Wyniki pomiaru twardości						
Temperatura spiekania, [°C]	Pomiar I, [HRB]	Pomiar II, [HRB]	Pomiar III, [HRB]	Pomiar IV, [HRB]	Pomiar V, [HRB]	Średnia twardość, [HRB]
1300	81,5	81,5	80,3	82	80,4	81,14
1350	90,6	88,3	88,5	88,5	89	88,98

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wykorzystanie kopolimeru EVA jako głównego składnika lepiszcza umożliwia formowanie wtryskowe w niższej temperaturze, co jest ekonomicznie uzasadnione, lecz wymaga również prowadzenia degradacji termicznej w niższej temperaturze w stosunku do takich polimerów jak PP. Wynika to z niższej temperatury mięknięcia kopolimeru EVA. Niestety wytworzone próbki ulegają dystorsji podczas degradacji termicznej i dalsze ich spiekanie nie ma sensu. Rozwiązaniem tego problemu jest wolniejsza degradacja termiczna oraz obsypywanie próbek proszkiem ceramicznym. Próbki wytworzone z mieszanki M1 zawierające jedynie parafinę i kopolimer EVA ponadto muszą być ułożone na sztywnym i płaskim podłożu ponieważ przekroczenie temperatury mięknięcia lepiszcza powoduje, że

badany materiał odwzorowuje powierzchnię podłoża oraz wszelkie jej nierówności. Zastosowanie mieszaniny EVA/PP jest lepszym rozwiązaniem pod względem technologicznym. W przypadku mieszaniny M2 nie jest wymagane obsypywanie kształtki proszkiem korundu ani wydłużenie czasu degradacji termicznej. Wioselka zarówno po degradacji jak i spiekaniu nie wykazują dystorsji. Spieki z tej mieszaniny mimo relatywnie niskiej gęstości wykazują wysoką twardość i wytrzymałość na rozciąganie. Wytrzymałość na rozciąganie mieści się w zakresie wytrzymałości stali komercyjnych natomiast twardość stali doświadczalnych jest wyższa niż dla stali komercyjnych. Doświadczalne spieki osiągają wysokie własności mechaniczne, wyższe bądź porównywalne ze stalą komercyjną po spiekaniu zarówno w temperaturze 1300 jak i 1350°C. Należy jednak zauważyć, że stal spiekana w wyższej temperaturze osiąga wyższą gęstość, twardość i wytrzymałość na rozciąganie. Wyższe własności stali doświadczalnej mogą być spowodowane dużą ilością węgla reszkowego, powstającego po degradacji termicznej, który tworzy węgliki i umacnia wytworzoną stal. Aby to potwierdzić należy wykonać badania strukturalne oraz składu chemicznego spieków.

LITERATURA

1. R.M. German, Powder metallurgy & particulate materials processing. The process, materials, product, properties and applications, Metal Powder Industry Federation, Princeton, New Jersey 08540-6692 USA, 2005.
2. J. González-Gutiérrez, G. B. Stringari, I. Emri, Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts, Some Critical Issues for Injection Molding, pages 65-80
3. Dobrzański L.A, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2002
4. Z. Brytan, Vademecum stali nierdzewnej, Stowarzyszenie Stal Nierdzewna, 2018
5. A. Mróz, D. Garbiec, T. Wiśniwski, M. Gierzyńska-Dolna, J. Magda, Wpływ temperatury spiekania na zużycie tribologiczne spieków 316L i 316L-HAp otrzymanych metodą iskrowego spiekania plazmowego,
6. C.Quinard, J.Song, T.Barriere, J.C.Gelin, Elaboration of PIM feedstocks with 316L fine stainless steel powders for the processing of micro-components, Powder Technology, Volume 208, Issue 2, March 2011, pages 383, 389
7. Dobrzański L.A, Matula G, Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane, Open Access Librart, 2012, vol.8 (14)
8. H. A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, American Journal of Polymer Science, 2016, 6(1):1-11
9. <http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/polipropylen> [dostęp 12.11.2018]
10. <https://termoplastik.pl/konstrukcyjne-tworzywa-sztuczne/polipropylen-pp/> [dostęp 12.11.2018]
11. Konowalski K, Statyczna próba rozciągania metali, Zachodniomorski Uniwersytet techniczny w Szczecinie, Szczecin, 2015
12. Filipiak J., Statyczna próba rozciągania, Mechanika i wytrzymałość materiałów - instrukcja do ćwiczenia laboratoryjnego
13. Matula G., Tomiczek B., Król M., Szatkowska A., Sotomayor M.E., Application of thermal analysis in the selection of polymer components used as a binder for metal injection moulding of Co–Cr–Mo alloy powder, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2018) 134:391–399