

4. Spiekanie

W technologii metalurgii proszków spiekanie jest jednym z podstawowych procesów technologicznych, któremu może zostać poddany zarówno luźno zasypyany proszek jak i wypraska. W procesie tym, mechaniczne połączenia między cząstkami proszku wytworzone podczas prasowania, a także lokalne, punktowe zgrzeiny cząstek proszku, powstałe w wyniku odkształcenia plastycznego i podwyższenia temperatury umożliwiającej procesy dyfuzji, zostają przekształcone w połączenia metaliczne o większej wytrzymałości. W tym samym czasie w strukturze spiekanego materiału zachodzą zmiany porowatości i wielkości ziarna, a w mieszkach proszków elementarnych następuje zmniejszenie niejednorodności składu chemicznego. Jakość kształtek po spiekaniu zależy od początkowej struktury i własności wypraski oraz także od parametrów spiekania, tj. od temperatury i czasu spiekania oraz składu chemicznego atmosfery. Ponadto o praktycznym wykorzystaniu spieku decyduje również szybkość chłodzenia od temperatury spiekania oraz możliwa do ewentualnego zastosowania końcowa obróbka cieplna i cieplno-chemiczna.

Technologicznie proces spiekania można scharakteryzować jako zabieg cieplny składający się z nagrzania, wygrzania w temperaturze od 0,8 do 0,9 bezwzględnej temperatury topnienia podstawowego składnika i chłodzenia. Z powodu braku definicji teoretycznej, tłumaczącej zjawiska zachodzące w spieku, spiekanie można zdefiniować jako proces, w którym następują ilościowe i jakościowe zmiany styków między cząstkami, na skutek zwiększonej ruchliwości atomów, wywołane podwyższeniem temperatury. Następujący na ogół w wyniku procesu spiekania wzrost gęstości materiału, przyczynia się do zwiększenia własności wytrzymałościowych spiekanego wyrobu.

W rezultacie właściwie prowadzonego procesu spiekania, w materiale zachodzą zmiany, w wyniku których własności spieku są zbliżone do własności materiału litego.

4.1. Siły napędowe procesu spiekania

Analizując proces spiekania od strony teoretycznej, należy uwzględnić siły napędowe oraz mechanizmy transportu materii.

Podstawową siłą napędową procesu spiekania jest energia swobodnych powierzchni zbioru cząstek. Powierzchnia właściwa będąca sumaryczną powierzchnią cząstek proszku przypadającą na jednostkę masy, określa stopień rozdrobnienia proszku. Dla danego materiału można parametr ten skorelować z aktywnością proszku podczas spiekania. W materiale porowatym powierzchnia zbioru cząstek wynosi od setek cm^2/g do m^2/g w zależności od rodzaju i wielkości cząstek proszku. Energia powierzchniowa jest proporcjonalna do powierzchni właściwej proszku i sięga 1000 mJ/m^2 . W przypadku spiekania układów jednoskładnikowych dążność układu do minimalizacji energii polega na zmniejszeniu obszaru swobodnych powierzchni cząstek proszku poprzez tworzenie szyjek, sferoidyzację porów oraz ich eliminowanie. Do sił napędowych procesu spiekania zaliczyć można również, oprócz dążności układu do obniżenia energii, procesy związane ze zdrowieniem i rekrytalizacją materiału. Zjawiska te przebiegać mogą jedynie przy wysokiej ruchliwości atomów, tzn. w odpowiednio wysokiej temperaturze.

Zmiany energii swobodnej układu związane są ze zmianami entalpii, które mogą być spowodowane reakcjami chemicznymi pomiędzy składnikami i atmosferą, a także przemianami fazowymi zachodzącymi w spiekany materiał. Zgniot, który powoduje wzrost koncentracji defektów oraz następująca po nim rekrytalizacja, wiążą się ze zmianami energii wewnętrznej. Zmiany energii powierzchniowej mogą być związane ze zmianami powierzchni granicznej cząstka - gaz, a także ze zmianami na granicy ziarn i na granicy pomiędzy fazami układu. Szczególną formą energii związaną z powierzchnią rozdziału ciała stałe – gaz są siły napięcia powierzchniowego zwane inaczej ciśnieniem kapilarnym. Właściwie siły naprężenia powierzchniowego w ciele stałym w temperaturze bliskiej temperatury topnienia metalu, są równe liczbowo co do wartości napięciu powierzchniowemu. Dlatego też obie te wielkości mogą być utożsamiane ze sobą. Naprężenie powierzchniowe w ciele stałym związane jest z krzywizną powierzchni zgodnie z równaniem Laplace'a, wyrażonym zależnością (55):

$$\sigma = \omega * \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \quad (55)$$

gdzie: σ - naprężenie powierzchniowe, ω - jednostkowa energia powierzchniowa metalu, r_{k1}, r_{k2} - główne promienie krzywizny powierzchni zakrzywionej

Pod powierzchniami wypukłymi, rozpatrywanych od strony fazy skondensowanej, dla których krzywizna jest ujemna, istnieją naprężenia rozciągające. Natomiast na powierzchniach wklęsłych o dodatniej krzywiznie, występują naprężenia ściskające. W spiekającym materiale porowatym powstają siły skierowane do środka poru oraz naprężenia ściskające w miejscach kontaktu cząstek proszku. Naprężenie na granicy fazy stałej i ciekłej, jest równoznaczne z istnieniem różnicy ciśnień określonej wzorem (56):

$$\Delta p = \omega * \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \quad (56)$$

gdzie: Δp - ciśnienie kapilarne w metalu o powierzchni zakrzywionej z głównymi promieniami krzywizny r_{k1} i r_{k2} w dwóch do siebie prostopadłych kierunkach w porównaniu z powierzchnią płaską, ω - jednostkowa energia powierzchniowa metalu, r_{k1}, r_{k2} - główne promienie krzywizny powierzchni zakrzywionej

W przypadku istniejących w strukturze materiału porów kulistych, wzór (56) sprowadza się do postaci (57):

$$\Delta p = \frac{2\omega}{r_k} \quad (57)$$

gdzie: Δp - ciśnienie kapilarne w metalu, ω - jednostkowa energia powierzchniowa metalu, r_k - promień krzywizny, odpowiadający powierzchni wklęsłej; rozpatrując od strony fazy skondensowanej, powierzchni wklęsłej przypisuje się znak „-”, powierzchni wypukłej znak „+”

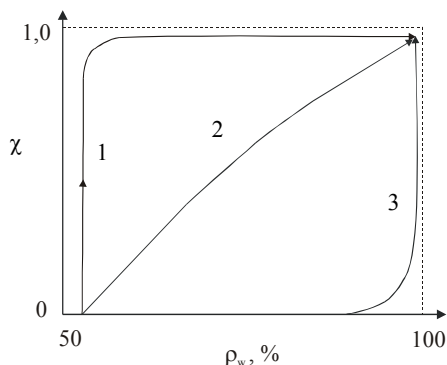
4.2. Mechanizmy transportu materii występujące podczas spiekania

Szczegóły dotyczące transportu materii podczas spiekania nie zostały jeszcze do końca wyjaśnione. Z uwagi na złożoność procesu, nie można opisać go uwzględniając tylko i wyłącznie jeden rodzaj transportu materii. Na podstawie badań modelowych, opracowanych zostało kilka teorii, których celem jest wyjaśnienie zagadnień związanych z powstawaniem i powiększaniem się szyjek między spiekanymi cząstkami oraz ze zmianami wymiarów spieków, które świadczyć mogą o obniżaniu porowatości spiekanego materiału w stosunku do porowatości luźno zasypanego proszku, bądź wypraski.

W czasie spiekania materiałów wieloskładnikowych oprócz procesów związanych z transportem materii do obszaru styku cząstek, mechanizmów przyczyniających się do zagęszczania oraz rekrytalizacji, występuje także zjawisko wyrównywania składu chemicznego. Siłę pędą stanowi tu gradient koncentracji. W zasadzie siły pędne wynikające z transportu masy są niezależne, a zmniejszenie niejednorodności i gęstości może zachodzić różnymi drogami, co przedstawione zostało schematycznie na rysunku 16.

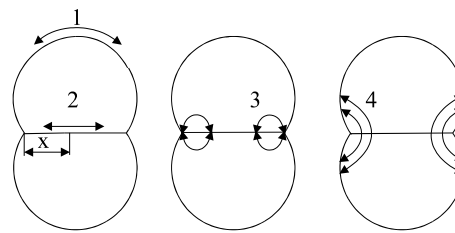
Do mechanizmów transportu materii podczas spiekania w fazie stałej należą: *mechanizmy dyfuzyjne, płynięcie plastyczne i lepkościowe*, a także *zdrowienie i rekrytalizacja* materiału wypraski oraz *parowanie i kondensacja par*.

Do mechanizmów dyfuzyjnych występujących w procesie spiekania można zaliczyć *dyfuzję powierzchniową, dyfuzję objętościową oraz dyfuzję wzdłuż granic ziarn* - rysunek 17. Udział poszczególnego rodzaju dyfuzji w procesie spiekania jest zależny od temperatury i wielkości cząstek spiekanego proszku. W niskich temperaturach i przy małych rozmiarach cząstek zachodzi dyfuzja powierzchniowa i wzdłuż granic ziarn.



Rysunek 16. Główne sposoby zmniejszenia niejednorodności χ i gęstości względnej ρ_w podczas spiekania.

gdzie: χ – ułamek niejednorodności, ρ_w – gęstość względna spieku, 1 – najczęściej występujący przebieg zmian niejednorodności i gęstości spieku, 2 – idealny sposób spiekania, 3 – rzadko występujący przebieg zmian niejednorodności i gęstości spieku



Rysunek 17.

Mechanizmy transportu masy:
1 - dyfuzja powierzchniowa, 2 - dyfuzja po granicach ziarn, 3 - dyfuzja objętościowa z uściem wakancji na granicy ziarn, 4 - dyfuzja objętościowa z uściem wakancji na wypukłych powierzchniach cząstek

Możliwy do osiągnięcia podczas spiekania skurcz jest wynikiem działania dyfuzji objętościowej, dyfuzji po granicach ziarn, dyfuzji powierzchniowej lub też plastycznego płynięcia spiekane go materiału. Kinetykę skurczu w początkowej fazie spiekania opisuje zależność (58):

$$\frac{\Delta l}{l_0} = B \tau^n \quad (58)$$

gdzie: $\frac{\Delta l}{l_0}$ - względne zmiany długości próbki podczas spiekania, τ - czas, B - stała temperaturowa, zależna od parametrów transportu materii, n - „wykładnik spiekania”; parametr ten uważany jest za identyfikator rodzaju transportu materii. W przypadku dyfuzji objętościowej przyjmuje on wartość z przedziału 0,4 - 0,5. Gdy w transport materii odbywa się na drodze dyfuzji po granicach ziarn, przyjmuje on wartość ok. 0,33. Podczas plastycznego płynięcia materiału wartość współczynnika n jest w przybliżeniu równa 1.

Aby przepływ wakancji zachodził nieprzerwanie, muszą one ulegać anihilacji następującej w wyniku dyfuzji do obszarów o mniejszym ich stężeniu. W przeciwnym razie różnica stężeń wakancji nie będzie mogła być utrzymana. Zanik wakancji ma miejsce na wypukłych powierzchniach cząstek, na granicach ziarn oraz na dyslokacjach krawędziowych i ich zgrupowaniach.

Dyfuzja powierzchniowa zachodzi już przy temperaturach wynoszących ok. 0,3 bezwzględnej temperatury topnienia materiału, z którego wykonano proszek, przy czym wzrost temperatury intensyfikuje proces dyfuzji. Ruch atomów w warstwie przypowierzchniowej, charakteryzujących się wyższą energią oraz zwiększoną ruchliwością w niskich temperaturach w porównaniu z atomami znajdującymi się we wnętrzu cząstek, od miejsc wypukłych do wklęsłych, jest związany z gradientem potencjału chemicznego, zależnego od krzywizny powierzchni. Wynikiem tego jest zmiana profilu powierzchni powodująca głównie koalescencję i sferoidyzację porów, zasadniczo bez zmiany ich objętości. Dyfuzję powierzchniową opisać można wzorem (59):

$$\frac{x^7}{r^3} = K_3 * \left(\frac{\omega D_s \Omega a_G}{kT} \right) * \tau \quad (59)$$

gdzie: x – promień wewnętrzny szyjki, r – promień cząstki, K_3 - stała, $K_3 = 28$, ω – jednostkowa energia powierzchniowa, D_s – współczynnik dyfuzji powierzchniowej, Ω – objętość atomowa, a_G – parametr sieci, k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej, τ – czas

W temperaturach 0,5 - 0,6 bezwzględnej temperatury topnienia metalu, z którego wykonany jest proszek, a także w przypadku cząstek o małych rozmiarach, dominującym mechanizmem transportu materii jest dyfuzja po granicach ziarn. Z uwagi na to, że w pobliżu granic ziarn występuje znacznie większa

liczba defektów niż we wnętrzach krystalitów, stają się one uprzywilejowaną drogą dla dyfuzji w porównaniu z dyfuzją zachodzącą w objętości struktury. Rozkład naprężeń na granicy ziarn warunkuje wystąpienie różnic koncentracji wakancji w tych obszarach. Maksymalne naprężenia rozciągające występują na styku granic kilku ziarn lub porów, natomiast na granicy ziarn występują maksymalne naprężenia ściskające. Między tymi obszarami występuje zatem gradient koncentracji wakancji, który wywołuje dyfuzyjny strumień wakancji skierowany do granicy dwóch ziarn, oraz strumień atomów w kierunku przeciwnym. Schatt wraz ze współpracownikami stwierdził, że źródła dyslokacji mogą być aktywowane podczas spiekania, powodując znaczny wzrost gęstości tych defektów. Możliwy jest wówczas poślizg po granicach ziarn w wyniku mechanizmu dyslokacyjno-lepkościowego, na skutek czego następuje zbliżenie się środków cząstek, a zatem skurcz spieku. Mechanizm ten opisać można równaniem (60):

$$\frac{x^6}{r^2} = K_4 * \left(\frac{\omega D_V d_z \Omega}{kT} \right) * \tau \quad (60)$$

gdzie: x – promień wewnętrzny szyjki, r – promień cząstki, K_4 – współczynnik, ω – jednostkowa energia powierzchniowa, D_V – współczynnik dyfuzji objętościowej, d_z – szerokość granicy ziaren, Ω – objętość atomowa, k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej, τ – czas

Dominującym mechanizmem dyfuzyjnego transportu materii w temperaturze spiekania oraz w przypadku dużych cząstek proszku jest *dyfuzja objętościowa*. W przypadku dyfuzji objętościowej wzrost szyjki można opisać wzorem (61):

$$\frac{x^5}{r^2} = K * \left(\frac{\omega D_V \Omega}{kT} \right) * \tau \quad (61)$$

gdzie: x – promień wewnętrzny szyjki, r – promień cząstki, K – stała, ω – jednostkowa energia powierzchniowa, D_V – współczynnik dyfuzji objętościowej, Ω – objętość atomowa, k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej, τ – czas

przy czym zależnie od struktury obszaru stykowego szyjki rozróżnia się dwa rodzaje dyfuzji objętościowej.

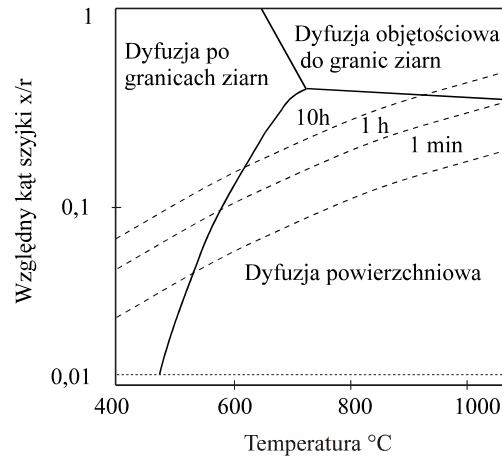
- 1) W szyjce brak jest powierzchni granicznych pomiędzy składnikami struktury mogącymi spełniać rolę źródła i ujścia wakancji; źródłem wakancji są wówczas wklęsłe powierzchnie cząstek, a ujście stanowią powierzchnie wypukłe. Strumień atomów ma kierunek przeciwny, tj. do obszaru szyjki. Następuje wzrost powierzchni styku pomiędzy cząstkami, który nie prowadzi do zbliżenia środków cząstek zgodnie z zależnością (62):

$$\text{skurcz} \quad \frac{\Delta l}{l_o} = 0 \quad \frac{x^5}{r^2} = 2\pi * \left(\frac{\omega D_V \Omega}{kT} \right) * \tau \quad (62)$$

- 2) Spiekane cząstki rozdzielone są granicą stanowiącą źródło lub ujście wakancji; na skutek dyfuzji następuje zmniejszenie grubości granicy, zwiększenie powierzchni styku cząstek oraz zbliżenie ich środków; wówczas zależność (61) przyjmuje postać (63):

$$\text{skurcz} \quad \frac{\Delta l}{l_o} \approx \tau^{\frac{2}{5}} \quad \frac{x^5}{r^2} = 80 * \left(\frac{\omega D_V \Omega}{kT} \right) * \tau \quad (63)$$

Udział poszczególnych rodzajów dyfuzji w procesie spiekania zależy od temperatury spiekania oraz od wielkości cząstek proszku. Do określenia udziału rodzaju dyfuzji służą diagramy Ashby'ego. Przykładowy diagram spiekania miedzi przedstawiono na rysunku 18.



Rysunek 18. Diagram Ashby'ego spiekania miedzi; x – promień wewnętrzny szyjki, r – promień cząstki

Przemieszczanie atomów w sieci odbywa się na zasadzie ich wymiany z wakancjami, przy czym współczynnik dyfuzji D zależny jest od koncentracji wakancji, zgodnie z zależnością (64):

$$D = C_w \cdot D_w \quad (64)$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji, C_w - koncentracja wakancji, D_w - współczynnik dyfuzji wakancji

Procesy dyfuzyjne związane są z ruchem wakancji, których koncentrację określić można za pomocą wzoru (65):

$$C_w = \exp\left(-\frac{Q_w}{RT}\right) \quad (65)$$

gdzie: C_w - koncentracja wakancji, Q_w - energia aktywacji tworzenia wakancji, R - stała gazowa, T - temperatura w skali bezwzględnej

Zależność współczynnika dyfuzji od temperatury opisać można zgodnie z równaniem (66) jako:

$$D_w = \exp\left(-\frac{Q_t}{RT}\right) \quad (66)$$

gdzie: D_w - współczynnik dyfuzji wakancji, Q_t - energia aktywacji ruchu wakancji, R - stała gazowa, T - temperatura w skali bezwzględnej

Wynika z tego, że temperaturową zależność współczynnika dyfuzji można przedstawić jako:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q_w + Q_t}{RT}\right) \quad (67)$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji, D_o - wielkość niezależna od temperatury, Q_w - energia aktywacji tworzenia wakancji, Q_t - energia aktywacji ruchu wakancji, R - stała gazowa, T - temperatura w skali bezwzględnej

W przypadku wakancyjnego mechanizmu dyfuzji, energia aktywacji tworzenia wakancji Q_w stanowi w przybliżeniu jedną trzecią energii Q , będącej sumą energii aktywacji ruchu wakancji Q_t oraz energii aktywacji tworzenia wakancji Q_w . Można przyjąć, że energia aktywacji ruchu wakancji Q_t równa jest energii aktywacji dyfuzji na granicach ziarn, gdyż istnieje tam wysoka koncentracja wakancji i $Q_w \approx 0$.

Przepływ lepkościowy polega na przemieszczaniu się warstw materiału względem siebie pod wpływem ciśnienia Laplace'a. Należy go odnosić jedynie do nieuporządkowanych grup atomów. Wówczas współczynnik lepkości i dyfuzji objętościowej łączy wzór (68):

$$\frac{1}{\eta_{bp}} = \frac{a_G D_V}{kT} . \quad (68)$$

gdzie: η_{bp} - współczynnik lepkości dla ciał bezpostaciowych, a_G - parametr sieci, D_V - współczynnik dyfuzji objętościowej, k - stała Boltzmanna, T - temperatura w skali bezwzględnej

Płynięcie lepkościowe występuje na początku spiekania z udziałem fazy ciekłej oraz podczas spiekania ciał bezpostaciowych, takich jak szkło czy termoplastyczne żywice syntetyczne. Proces ten polega na grupowym przemieszczaniu się atomów, a współczynnik lepkości η , jako stała materiałowa, określa szybkość tego procesu.

W przypadku ciał krystalicznych płynięcie materiału odbywa się zgodnie z *mechanizmem Herringa-Nabarro*, polegającym na ukierunkowanym przemieszczaniu się wakancji w wysokiej temperaturze od obszarów, gdzie panują naprężenia rozciągające do obszarów gdzie panują naprężenia ściskające lub do powierzchni swobodnych. Ruch ten jest związany z przepływem atomów w kierunku przeciwnym. W przypadku ciał krystalicznych zależność wiążąca współczynnik dyfuzji i współczynnik lepkości przyjmuje postać (69):

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D_V * a_G^3}{k * T * b^2} . \quad (69)$$

gdzie: η - współczynnik lepkości, D_V - współczynnik dyfuzji objętościowej, a_G - parametr sieci, k - stała Boltzmanna, T - temperatura w skali bezwzględnej, b - wielkość ziarna lub podziarna

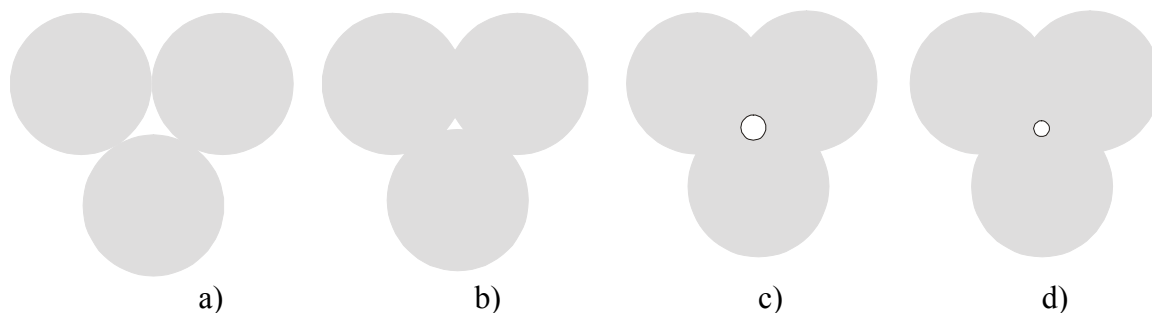
Innymi zjawiskami wpływającymi na proces spiekania jest *pełzanie dyslokacji* wokół przeszkód, tzw. wspinaczka dyslokacji, oraz *aktywowany cieplnie ruch dyslokacji*. Podczas spiekania wyprasek może zachodzić również zjawisko *zdrowienia i rekrytalizacji*. Procesowi temu podlegają cząstki proszku, odkształcone w wyniku formowania kształtek. Rekrytalizacja rozpoczyna się w miejscach najbardziej odkształconych, tzn. na styku cząstek. Proces ten zachodzi początkowo w obrębie cząstki, a następnie wraz ze wzrostem powierzchni styków międzycząsteczkowych granice ziarn przemieszczają się od cząstki do cząstki. Wtedy zachodzi tzw. *rekrytalizacja międzycząsteczkowa*.

Transport materii podczas procesu spiekania może odbywać się również poprzez fazę gazową w wyniku *parowania i kondensacji*. Gradient potencjału chemicznego istniejący między powierzchnią zakrzywioną a powierzchnią płaską wywołuje gradient prężności par nad tymi powierzchniami, co opisuje równanie Gibbsa - Thomsona wyrażone zależnością (70):

$$\mu - \mu_o = -\frac{\gamma_{SG}^S \Omega}{X} = kT * (\ln p - \ln p_o) . \quad (70)$$

gdzie: μ - potencjał chemiczny nad powierzchnią zakrzywioną, μ_o - potencjał chemiczny nad powierzchnią płaską, γ_{SG}^S - napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe - gaz, Ω - objętość atomowa, X - promień zewnętrzny szyjki, k - stała Boltzmanna, T - temperatura w skali bezwzględnej, p - prężność par nad powierzchnią zakrzywioną, p_o - prężność par nad powierzchnią płaską

Jeśli materiał w temperaturze spiekania charakteryzuje się wysoką prężnością par, transport materii w obszarze szyjki zachodzi w znacznym stopniu w wyniku *dyfuzji w fazie gazowej*. Materiał odparowuje z wypukłych części powierzchni i kondensuje na wklęsłych powierzchniach styku cząstek proszku. Kierunki transportu są identyczne jak przy przenoszeniu materii mechanizmem dyfuzji powierzchniowej, podobne są również wywołane nimi zmiany geometryczne cząstek. Nie występuje wyraźne zmniejszenie objętości porów, lecz tylko wygładzanie i sferoidyzacja ich powierzchni (rysunek 19).



Rysunek 19. Schemat zmniejszania objętości porów w materiale spiekającym: a) stan wyjściowy, b) tworzenie szyjek, c) sferydyzacja, d) zarastanie poru

Badania prowadzone przez Kingery'ego i Berg'a wykazały, że wzrost promienia szyjki w przypadku dyfuzji w fazie gazowej zachodzi według zależności (71):

$$\frac{x^3}{r} = \left(\frac{18}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{M}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} * \frac{\omega p_o}{d^2} * \tau \quad (71)$$

gdzie: x – promień wewnętrzny szyjki, r – promień cząstki, M – masa cząsteczkowa spiekanego materiału, ω – jednostkowa energia powierzchniowa, p_o – prężność par nad powierzchnią płaską, τ – czas, k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej, d – gęstość materiału

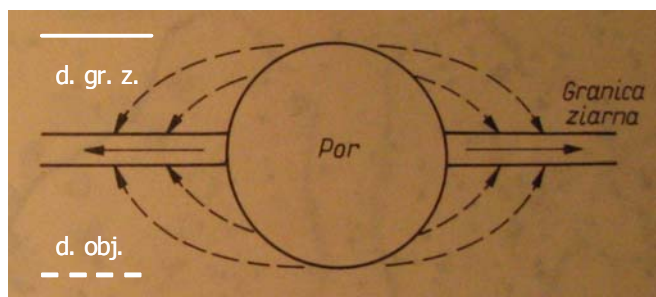
Możliwe mechanizmy przenoszenia masy podczas spiekania zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Możliwe mechanizmy przenoszenia masy podczas spiekania

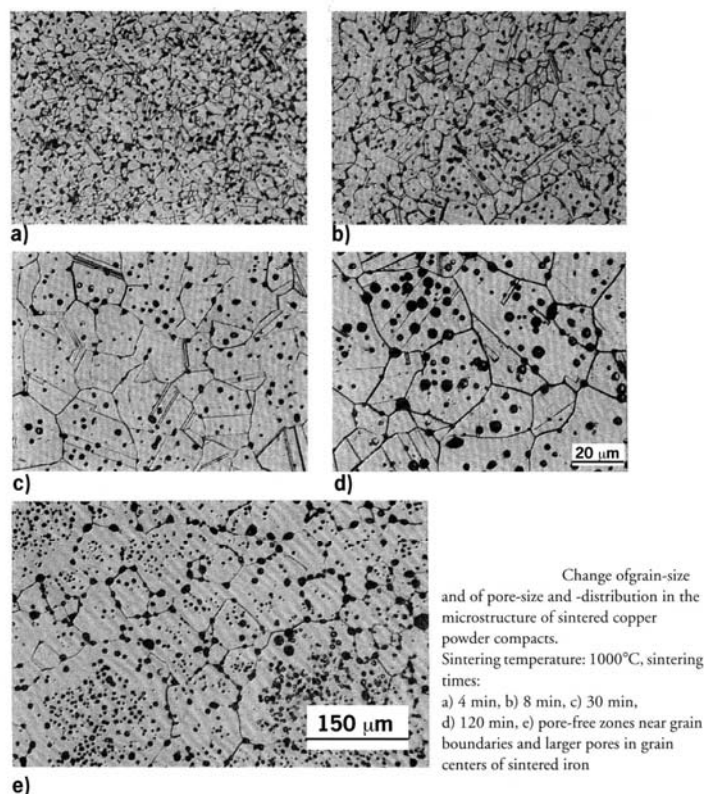
Sposób przenoszenia masy	Mechanizm
Ruch pojedynczych atomów: po powierzchniach swobodnych po granicach ziarn w objętości ziarn	Dyfuzja powierzchniowa Dyfuzja po granicach ziarn Dyfuzja objętościowa
Ruch całych ziarn	Poślizg po granicach ziarn
Ruch dyslokacji	Odkształcenie plastyczne struktury ziarn
Ruch atomów i cząsteczek w fazie ciekłej	Dyfuzja i płynięcie lepkościowe w fazie ciekłej; rozpuszczanie i krystalizacja
Ruch atomów i cząsteczek w fazie gazowej	Przenoszenie masy przez fazę gazową drogą odparowania-kondensacji

Jako źródło wakancji w materiale porowatym działają małe pory, powierzchnie wklęsłe i dyslokacje. Natomiast ujściem dla wakancji są duże pory, granice ziarn, płaskie lub wypukłe powierzchnie oraz dyslokacje.

Na podstawie danych eksperymentalnych przyjęto, że w drugim i w końcowym stadium spiekania metali decydującą rolę ogrywa dyfuzja atomów od granic ziarn lub od dyslokacji w kierunku porów. Przy rozpatrywaniu procesu zaniku porów podczas spiekania należy uwzględnić dwa przypadki: por znajduje się na granicy ziarn i por leżący wewnątrz ziarna. Możliwe drogi wakancji w tym przypadku schematycznie ujęto na rysunku 20.



Rysunek 20. Możliwe drogi ruchu wakancji z pora na granicy ziarn



Rysunek 21. Zmiany wielkości ziarna, wielkości porów i ich rozmieszczenia w strukturze spiekane go proszku miedzi

Procesy poligonizacji i rekrytalizacji zachodzące już w czasie nagrzewania materiału do temperatury spiekania w zasadzie nie mają już bezpośredniego wpływu na zmiany gęstości spieków. Jednakże wykazano w wielu pracach późniejszy rozrost ziarna doprowadzający do zmniejszenia powierzchni właściwej ich granic działa hamująco na proces skurczu. Zanik porów i rozrost ziarn w czasie spiekania materiałów porowatych są procesami przebiegającymi równolegle i wzajemnie oddziałującymi na siebie. W początkowych stadiach spiekania obserwuje się nieznaczny rozrost ziarn, co spowodowane jest hamującym wpływem dużej ilości znajdujących się na granicach porów. Wpływ ten określa wzór (72) oraz rysunek 21.

$$D = \frac{4}{3} \frac{d}{f} \quad (72)$$

gdzie: D – średnia średnica ziarna, d – średnia średnica porów, f – ułamek objętościowy porów w próbce

W miarę postępu spiekania ilość porów maleje, a średni ich wymiar rośnie dlatego też hamujący wpływ porów na rozrost ziarn będzie miał tendencję malejącą. Gdy porowatość spadnie poniżej pewnej wartości, może nastąpić gwałtowny rozrost ziarn, doprowadzający do powstania gruboziarnistej struktury z porami znajdującymi się wewnątrz ziarn. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne z uwagi na powolne zanikanie porów.

4.3. Sposoby spiekania proszków

Z termodynamicznego punktu widzenia spiekanie jest procesem samorzutnym, tak więc w układzie musi zachodzić przenoszenie masy [5]. Aby występował ukierunkowany transport masy, atomy przemieszczają się, wymieniając się miejscami z wakancjami - tzw. *dyfuzja mechanizmem wakancyjnym* - do szyjki, popychane siłą związaną z istnieniem gradientu potencjału chemicznego $\Delta\mu$, który jest skutkiem działania ciśnienia Laplace'a w układzie jednoskładnikowym - zależność (73):

$$\Delta\mu = \sigma * \Omega \quad (73)$$

gdzie: $\Delta\mu$ – gradient potencjału chemicznego, σ - ciśnienie Laplace'a, określone zależnością (1), Ω – objętość atomowa

Działające ciśnienie Laplace'a σ , wynikające z zakrzywienia powierzchni rozdziału faz, powoduje zmiany potencjału chemicznego. Różnice ciśnienia w poszczególnych mikroobszarach powodują, oprócz różnic potencjału chemicznego, także zmiany aktywności i rozpuszczalności fazy stałej w cieczy zgodnie ze wzorem (74):

$$\mu - \mu_o = kT * \ln \frac{a}{a_o} = kT * \ln \frac{c}{c_o} = \Delta P \Omega . \quad (74)$$

gdzie: μ – potencjał chemiczny cząstek fazy stałej, a – aktywność cząstek fazy stałej, c – rozpuszczalność cząstek fazy stałej, ΔP – różnica ciśnienia w mikroobszarach, Ω – objętość atomowa, k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej, μ_o, a_o, c_o – odpowiednie wartości potencjału chemicznego, aktywności cząstek fazy stałej oraz rozpuszczalności fazy stałej przy zerowej różnicy ciśnień w mikroobszarach $\Delta P = 0$

4.3.1. Spiekanie materiałów wieloskładnikowych w fazie stałej

Drogą prasowania i spiekania odpowiednich mieszanek proszków można uzyskać materiały o każdym założonym składzie chemicznym bez względu na to czy poszczególne składniki tworzą roztwory w stanie ciekłym i stałym. Rozpatrując proces spiekania układów wieloskładnikowych należy odróżnić następujące trzy grupy materiałów:

- poszczególne składniki wykazują całkowitą wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym (Cu-Ni; Fe-Ni; Co-Ni; Cu-Au; Ag-Au; W-Mo i inne);
- poszczególne składniki wykazują ograniczoną wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym (Fe-Cu; Fe-C; Cu-Zn; Cu-Sn; Mo-Ni-Cu; Mo-Ni; W-C-Co, W-C-Ti-Co);
- całkowity brak wzajemnej rozpuszczalności poszczególnych składników w stanie stałym (Cu-C; W-Cu; W-Ag; Cu-Pb; metal-tlenek).

W przypadku spiekania mieszanin proszków obok procesów prowadzących do wzajemnego szczypania się poszczególnych cząstek proszków i zagęszczenia spieku, bardzo ważną rolę odgrywa proces ujednorodnienia materiału. Kinetyka zagęszczenia spieku i jego własności fizyko-chemiczne uwarunkowane są stopniem ujednorodnienia. Procesy dyfuzyjne, które doprowadzają do ujednorodnienia spieku są stosunkowo powolne, dlatego też czasy spiekania, umożliwiające uzyskanie materiału całkowicie jednorodnego, są bardzo długie. W praktyce jednak nie zawsze wymagane jest całkowite ujednorodnienie materiału, a proces spiekania można przerwać po uzyskaniu określonych własności spieku. Na przebieg dyfuzji ma wpływ bardzo wiele czynników takich jak: kształt wielkość ziarna, defekty sieciowe, stan powierzchni, obecność tlenków lub zaadsorbowanych gazów, gęstość początkowa oraz temperatura i atmosfera, w jakiej odbywa się spiekanie. Zastosowanie proszków drobnoziarnistych o czystej, dobrze rozwiniętej powierzchni oraz podniesienie temperatury spiekania pozwala na szybkie osiągnięcieżądanego stopnia homogenizacji spieku. Podczas badania przebiegu ujednorodnienia spieku Cu-Ni stwierdzono, że czas (t) konieczny dla osiągnięcia danego stopnia homogenizacji jest proporcjonalny do kwadratu odległości średniej pomiędzy środkami cząstek niklu i miedzi, a $\log 1/t$ jest proporcjonalny do odwrotności temperatury bezwzględnej. Podczas spiekania materiałów wieloskładnikowych, w początkowym okresie, podobnie jak w przypadku układów jednoskładnikowych, zachodzą procesy redukcji tlenków oraz parowania i kondensacji, doprowadzające do zwiększenia powierzchni styków międzycząsteczkowych. Jednakże wzajemna dyfuzja poszczególnych składników często doprowadza do całkowitego zahamowania skurczu, a nawet do zwiększenia wymiarów spieku. Tego rodzaju zjawisko występuje np.: podczas spiekania miedzi z niklem. Największy skurcz obserwuje się dla czystych składników i w miarę zwiększania ilości niklu skurcz maleje. Przy zawartości niklu większej od 20 % występuje pęcznienie spieków. Związane jest to z różnicami w szybkości dyfuzji poszczególnych składników. Współczynnik dyfuzji miedzi do niklu jest większy od współczynnika dyfuzji niklu do miedzi. W oparciu o wakancyjny mechanizm dyfuzji należy przyjąć, że atomy miedzi będą łatwiej wymieniać się miejscami z wakancjami w porównaniu z atomami niklu. Doprowadzi to do powstania strumienia atomów miedzi w kierunku ziarn niklu oraz strumienia wakancji skierowanego do miedzi (efekt Kirkendalla). Koalescencja tych wakancji powoduje powstanie dodatkowej ilości porów w cząstkach miedzi, a tym samym do zwiększenia wymiarów spieków. Przedłużenie czasu spiekania umożliwiające zmniejszenie różnic koncentracji doprowadza do ponownego wystąpienia skurczu. Wpływ składu chemicznego na proces zagęszczania będzie tym wyraź-

niejszy im większe są różnice we współczynnikach dyfuzji poszczególnych składników. Bardzo ważną rolę odgrywa również porowatość początkowa. Zmniejszeniu porowatości początkowej towarzyszy większy wzrost wymiarów próbek podczas spiekania. Przy porowatościach większych od 25-30 % nie obserwuje się pęcznienia. Związane jest to z istnieniem bardzo małej ilości styków międzycząsteczkowych, co w dużej mierze utrudnia przebieg procesów dyfuzji. W przypadku mieszania proszków metali, które wykazują ograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym, na krzywych zależności skurczu od koncentracji mogą wystąpić maksima lub minima związane z powstaniem nowych faz. Własności tego rodzaju spieków zależą od stopnia ujednorodnienia w obszarze ograniczonych roztworów stałych, porowatości, stanu powierzchni międzycząsteczkowych, kształtu, wielkości i ilości nierozpuszczonych składników.

U podstawy teorii dotyczącej spiekania materiałów wieloskładnikowych w fazie stałej leżą trzy równania dotyczące zjawisk kapilarnych: Younga-Laplace'a (75), Kuczyńskiego (76), oraz Kelvina (77):

$$\text{równanie Younga-Laplace'a} \quad \Delta p = \omega * \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right), \quad (75)$$

$$\text{równanie Kuczyńskiego} \quad \ln \frac{C_w}{C_{wo}} = - \frac{\omega \Omega}{RT} * \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \cong \frac{\Delta C_w}{C_{wo}}, \quad (76)$$

$$\text{równanie Kelvina} \quad \ln \frac{P_s}{P_{so}} = \frac{\omega \Omega}{RT} * \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \cong \frac{\Delta P_s}{P_{so}}. \quad (77)$$

gdzie: Δp - ciśnienie kapilarne metalu o powierzchni zakrzywionej o głównych promieniach krzywizny r_{k1} i r_{k2} , ω - jednostkowa energia powierzchniowa metalu, C_w - koncentracja wakancji w metalu pod powierzchnią o promieniach krzywizny r_{k1} i r_{k2} , C_{wo} - równowagowe stężenie wakancji w metalu pod powierzchnią płaską, Ω - objętość atomowa metalu, R - stała gazowa, T - temperatura w skali bezwzględnej, P_s - ciśnienie par nad powierzchnią o promieniach krzywizny r_{k1} i r_{k2} , P_{so} - ciśnienie par metalu nad powierzchnią płaską

Transport materii może odbywać się na drodze dyfuzji objętościowej lub powierzchniowej, ewentualnie poprzez fazę gazową. Od prędkości i całkowitego przebiegu heterodyfuzji zależy kinetyka spiekania oraz własności fizyczne i mechaniczne spieku. Z tego względu duży wpływ na proces spiekania ma wielkość cząstek i równomierność ich wymieszania, usunięcie zaadsorbowanych gazów lub warstw tlenkowych, ciśnienie prasowania oraz temperatura spiekania.

4.3.1.1. Spiekanie materiałów wykazujących nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym

W przypadku spiekania układów, w których składniki wykazują nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym tworzy się jedna faza. W pośrednim etapie spiekania występują fazy czystych metali wyjściowych i faza roztworu stałego o zmiennym stężeniu. Podczas spiekania mieszaniny proszków, której składnikami są pierwiastki wykazujące wzajemną, nieograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym, największe znaczenie ma dyfuzja objętościowa, a występujący po spiekaniu skurcz materiału jest mniejszy od całkowitego, sumarycznego skurczu składników wyjściowych i zależny jest od ich stężenia. Wynika to z mniejszej szybkości dyfuzji w roztworach stałych w porównaniu z czystymi metalami i z różnych współczynników dyfuzji. Tworzą się przez to dodatkowe pory, a efekt ten nosi nazwę *efektu Kirkendalla*. Przedłużenie czasu spiekania prowadzi do ujednorodnienia i wzrostu gęstości spieku.

4.3.1.2. Spiekanie materiałów o ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym

W czasie spiekania składników wykazujących ograniczoną, wzajemną rozpuszczalność w stanie stałym mogą tworzyć się fazy międzymetaliczne przyczyniające się do pęcznienia materiału. Przebieg spiekania i własności spieku zależą od podstawowego składnika wchodzącego w skład mieszaniny proszków. Zależność skurczu od stężenia określa się własnościami powstających podczas spiekania faz, zgodnie z wykresem równowagi fazowej. Przy wzroście zawartości fazy o mniejszej zdolności do odkształceń skurcz będzie mniejszy. Zwiększenie ilości fazy o dużej zdolności do odkształceń powoduje w czasie spiekania wzrost skurczu.

4.3.1.3. Spiekanie materiałów nie wykazujących rozpuszczalności w stanie stałym

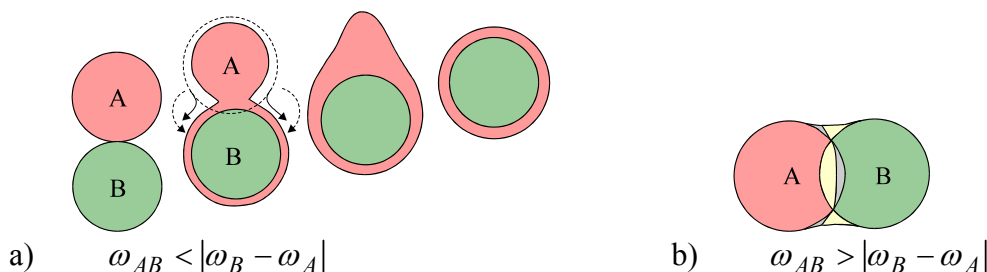
Rozpatrując spiekanie składników, które nie wykazują wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym, należy przeanalizować wielkości energii powierzchniowych poszczególnych składników ω_A i ω_B oraz energię powierzchni rozdziału faz ω_{AB} . Spiekanie nastąpi tylko wtedy, gdy nowo powstała powierzchnia będzie posiadała niższą energię niż suma energii powierzchniowych składników, czyli gdy spełniona będzie zależność (78) postaci:

$$\omega_{AB} < \omega_A + \omega_B \quad (78)$$

W przypadku nie spełnienia zależności (21), spiekanie materiałów nie wykazujących rozpuszczalności w stanie stałym nie będzie zachodzić.

Przebieg procesu spiekania jest różny dla dwóch wariantów określonych zależnościami:

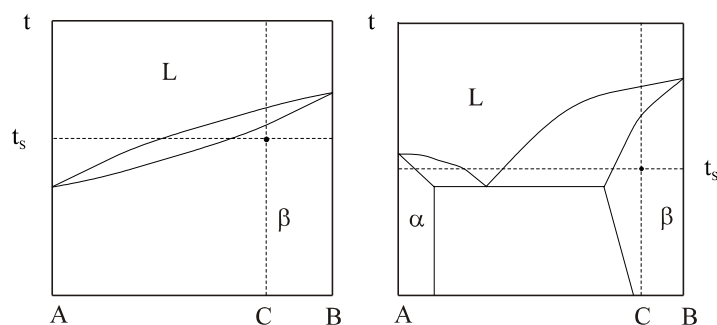
- $\omega_{AB} < |\omega_B - \omega_A|$ - podczas spiekania cząstka materiału o większej energii zostanie pokryta materiałem cząstki o mniejszej energii powierzchniowej - rysunek 22a,
- $\omega_{AB} > |\omega_B - \omega_A|$ - w obszarze między cząstkami powstanie szyjka wypełniona materiałem pochodzącym z obu cząstek - rysunek 22b.



Rysunek 22. Schemat spiekania cząstek materiałów A i B nie wykazujących rozpuszczalności w stanie stałym; a) nakładanie się cząstek na siebie, b) - tworzenie szyjki

4.3.2. Spiekanie z fazą ciekłą

Spiekanie materiałów może zachodzić również w warunkach, gdy w miejscu styku spiekanych cząstek pojawi się *faza ciekła*. Jeśli podczas spiekania układów wieloskładnikowych temperatura topnienia jednego ze składników jest niższa niż temperatura spiekania, w układzie tym pojawia się *faza ciekła*, występująca przez cały czas etapu wygrzewania. Natomiast *przejściowo występująca faza ciekła* tworzy się podczas dostatecznie szybkiego nagrzewania kształtki do temperatury spiekania. Wówczas na skutek naprężeń Laplace'a σ , następuje zmiana temperatury topnienia składników i występuje topienie kontaktowe. Następnie faza ciekła zanika w wyniku dyfuzji składników cieczy do fazy stałej i tworzenia się rozтворów stałych. Na rysunku 23 przedstawione zostały typowe wykresy równowagi fazowej układów, w których podczas spiekania pojawia się przejściowa faza ciekła.



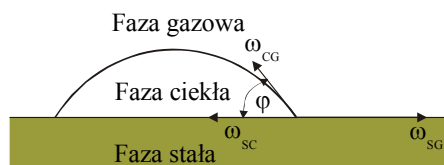
Rysunek 23. Typowe wykresy równowagi fazowej układów, w których może wystąpić przejściowa faza ciekła; t - temperatura, t_s - temperatura spiekania, C - stop o składzie punktu C.

Faza ciekła na ogół korzystnie wpływa na kinetykę i przebieg procesu spiekania, umożliwiając efektywniejsze przenoszenie masy, czego skutkiem jest wzrost gęstości spieków. Zmiany te występują znacz-

nie szybciej niż podczas spiekania w stałym stanie skupienia. O stężeniu atomów fazy stałej w cieczy decyduje promień krzywizny rozdziału faz.

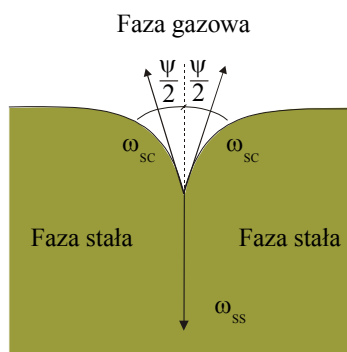
Wokół małych cząstek w warunkach równowagi termodynamicznej stężenie atomów pierwiastka fazy stałej w cieczy jest wyższe niż wokół cząstek większych, a powstający gradient stężenia wywołuje dyfuzję w cieczy. W wyniku wyrównywania stężenia atomów pierwiastka fazy stałej w fazie ciekłej, wokół cząstki małej stężenie jest wyższe od równowagowego i roztwór jest przesycony. Następuje wtedy rozpuszczanie, dyfuzja i osadzanie pierwiastka fazy stałej na cząstce dużej. Podobny mechanizm działa przy wygładzaniu powierzchni cząstek. W pobliżu powierzchni wypukłych, stężenie atomów pierwiastka fazy stałej jest wyższe niż w pobliżu powierzchni wklęsłych.

Gdy w układzie pojawia się faza ciekła, może wystąpić zwilżanie fazy stałej przez ciecz, rozplywanie się cieczy po powierzchniach cząstek, wnikanie cieczy w pory między cząstkami oraz rozpuszczanie fazy stałej w cieczy i jej ponowne wydzielanie. Zwilżalność w sposób ilościowy opisać można za pomocą skrajnego i dwuściennego kąta zwilżania - rysunek 24 i 25 oraz wzór (79) i (80).



Rysunek 24. Skrajny kąt zwilżania

$$\cos \varphi = \frac{\omega_{SG} - \omega_{SC}}{\omega_{CG}} \quad (79)$$

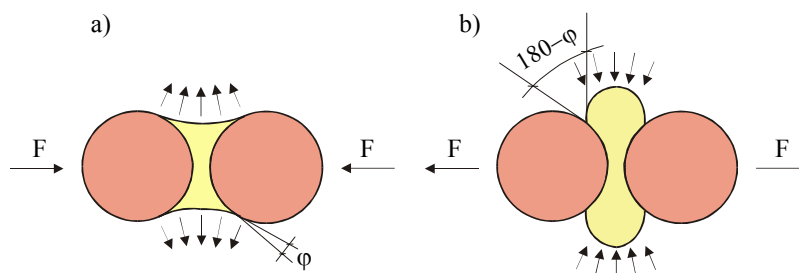


Rysunek 25. Dwuścienny kąt zwilżania

$$\cos \frac{\Psi}{2} = \frac{1}{2} \frac{\omega_{SS}}{\omega_{SC}} \quad (80)$$

gdzie: φ - skrajny kąt zwilżania, ω_{SG} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: stałej i gazowej, ω_{SC} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: stałej i ciekłej, ω_{CG} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: ciekłej i gazowej, Ψ - dwuścienny kąt zwilżania, ω_{SS} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy ziarn fazy stałej

Wartość kątów zwilżania zależna jest od energii powierzchniowej na powierzchni rozdziału faz i granicy ziarn. Jeżeli skrajny kąt zwilżania φ jest mniejszy od 90° , to ciecz zwilża ciało stałe; jeśli $\varphi = 0^\circ$ - występuje wtedy całkowita zwilżalność. Gdy kąt ten przyjmuje wartości większe od 90° , to mamy do czynienia z brakiem zwilżania. Od skrajnego kąta zwilżania zależy rodzaj sił występujących pomiędzy cząstkami fazy stałej - w przypadku dobrej zwilżalności fazy stałej przez ciecz, powstają wklęsłe meniski cieczy pomiędzy cząstkami fazy stałej oraz pojawiają się siły kapilarne ściągające cząstki do siebie. Uwzględniając jedynie efekty kapilarne, można przyjąć, że spiekany układ znajduje pod działaniem hydrostatycznego ciśnienia ściskającego. W przypadku braku zwilżania ciecz odpycha cząstki od siebie, co schematycznie przedstawione zostało na rysunku 26.



Rysunek 26. Siły działające między cząstkami fazy stałej rozdzielonej fazą ciekłą, a) dobra zwilżalność, b) brak zwilżalności

Od dwuściennego kąta zwilżania Ψ zależy penetracja fazy ciekłej między ziarnami fazy stałej. Im mniejszy jest ten kąt, tym trudniej dochodzi do utworzenia szkieletu fazy stałej.

Podczas spiekania z udziałem *zanikającej fazy ciekłej* można wyróżnić:

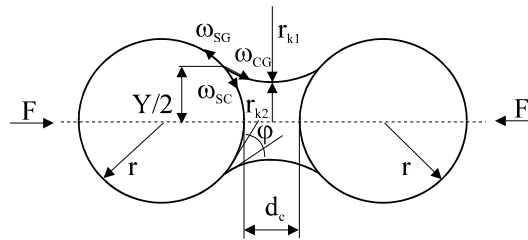
- wzajemne wdyfundowywanie składników układu z wytworzeniem fazy ciekłej,
- spiekanie z udziałem fazy ciekłej,
- zanik fazy ciekłej wskutek ujednorodnienia układu.

4.3.2.1. Etapy spiekania z udziałem fazy ciekłej

W procesie spiekania z udziałem fazy ciekłej można wyróżnić trzy odrębne stadia:

I) Przegrupowywanie się cząstek fazy stałej na skutek lepkościowego płynięcia cieczy

W pierwszym stadium przegrupowanie cząstek fazy stałej wskutek lepkościowego płynięcia może zachodzić jedynie w warunkach rozdzielenia ich przez fazę ciekłą, tzn. przy dwuściennym kącie zwilżania bliskim zeru - wzór (80). Od momentu pojawienia się cieczy w spiekającym materiale, wnika ona w pory między cząstkami fazy stałej i pokrywa ich powierzchnię. Powierzchnia międzyfazowa faza stała – faza gazowa o większej energii, zostaje zastąpiona powierzchniami międzyfazowymi faza stała – faza ciekła lub faza ciekła – faza gazowa o mniejszej energii. Gdy promień krzywizny menisku cieczy na granicy rozdziału fazy ciekłej i fazy gazowej jest mały, to na granicy rozdziału pojawiają się znaczne siły kapilarne, co przedstawione zostało na rysunku 27.



Rysunek 27. Siły kapilarne działające podczas spiekania na kuliste cząstki fazy stałej rozdzielone „kołnierzem” fazy ciekłej [5, 8]; ω_{SG} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: stałej i gazowej, ω_{SC} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: stałej i ciekłej, ω_{CG} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: ciekłej i gazowej, ϕ - skrajny kąt zwilżania, d_c - odległość między cząstkami, r_{k1}, r_{k2} - główne promienie menisku cieczy, Y - wymiar menisku, F - siła kapilarna, r - promień cząstki

siła kapilarna

$$F = \pi \frac{Y^2}{\phi} \Delta p + \pi Y \omega_{CG} \cos \phi, \quad (81)$$

gdzie: F - siła kapilarna, Y - wymiar menisku, Δp - określone jest zależnością (75), ω_{CG} - jednostkowa energia powierzchniowa na granicy rozdziału faz: ciekłej i gazowej, ϕ - skrajny kąt zwilżania

II) Rozpuszczanie się fazy stałej w fazie ciekłej i ponowne jej osadzanie z fazy ciekłej

Etap rozpuszczania się fazy stałej w fazie ciekłej i ponowne jej osadzanie z fazy ciekłej może mieć miejsce, gdy w spiekającym układzie spełnione zostaną następujące warunki:

- istnieje duża rozpuszczalność fazy stałej w fazie ciekłej,
- faza ciekła stanowi co najmniej 5% objętości spieku,
- dwuścienny kąt zwilżania maleje do wartości 0.

W miejscach styku cząstek występuje duże ciśnienie kapilarne, które wytwarzane jest przez siły napięcia powierzchniowego. Lokalny wzrost rozpuszczalności fazy stałej w cieczy wywołany ciśnieniem kapilarnym określić można wzorem (82):

$$\ln \frac{C_S^n}{C_{S\infty}^n} = \pm \frac{\gamma_{SC}^S \Omega}{kT} * \left(\frac{1}{r_{k1}^z} + \frac{1}{r_{k2}^z} \right). \quad (82)$$

gdzie: C_S^n - stężenie nasycenia substancji rozpuszczonej w fazie ciekłej nad wypukłą powierzchnią ziarn tej substancji w temperaturze t , $C_{S\infty}^n$ - stężenie nasycenia tej substancji, gdy jej powierzchnia jest płaska, tzn. ma nieskończenie wielki promień

krzywizny, γ_{SC}^S – napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe – ciecz, Ω – objętość atomowa, k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej, r_{k1}^z, r_{k2}^z – promienie krzywizny powierzchni ziarna

Znak „+” obowiązuje dla powierzchni wypukłej, znak „-” dla wklęsłej, rozpatrując od strony fazy skondensowanej.

III) Spiekanie w fazie stałej szkieletu utworzonego z ziarn tej fazy

W tym etapie następuje wolne zagęszczanie próbki w wyniku zrastania się stałych cząstek i spiekania szkieletu z fazy stałej. Etap ten ma miejsce, gdy ciecz nie wnika w styki między cząstkami. Jest to etap najwolniejszy, uwarunkowany procesami dyfuzyjnymi. Im bardziej cząstki fazy stałej scalają się, tym trudniejsza penetracja cieczy po granicach cząstek fazy stałej. Rosnąca liczba połączeń pomiędzy cząstkami tworzy swoistego rodzaju szkielet fazy stałej, w którym zostaje zamknięta ciecz.

4.3.3. Infiltracja

Do spiekania z udziałem fazy ciekłej zaliczyć można również infiltrację. Proces ten polega na wnika- niu materiału osnowy w stanie ciekłym do kapilar kształtki w wyniku działania sił kapilarnych.

Podstawowym równaniem dotyczącym zjawisk kapilarnych jest równanie określone wzorem (83). Jeżeli ciecz całkowicie zwilża ścianki kapilary mającej przekrój kołowy o niezbyt dużym promieniu, to menisk cieczy przybiera kształt półkuli. W przypadku, gdy oba promienie krzywizn są tej samej długości co promień kapilary, to wzór można zredukować do postaci:

$$P = \frac{2\omega}{r} \quad (83)$$

gdzie: ω - energia powierzchniowa metalu, r - promień kapilary.

Jeśli natomiast ciecz zwilża ścianki kapilary kołowej pod kątem φ to powyżej przedstawiony wzór przyjmuje postać (84):

$$P = \frac{2\omega \cos \varphi}{r} \quad (84)$$

gdzie: ω - energia powierzchniowa metalu, r - promień kapilary, φ - skrajny kąt zwilżania.

Stosowane są trzy metody infiltracji:

- infiltracja kapilarna - niewielka część powierzchni szkieletu styka się z cieczą nasycającą, która w wyniku działania sił kapilarnych zostaje wciągnięta i wypełnia wszystkie pory,
- infiltracja polegająca na całkowitym zanurzeniu spieczonego szkieletu w ciekłym metalu lub stopie; działanie sił kapilarnych umożliwia wniknięcie stopionego metalu w głąb materiału,
- infiltracja polegająca na nałożeniu na porowaty szkielet odpowiedniej ilości metalu lub stopu nasycającego, który po stopieniu wnika w pory szkieletu.

4.3.3.1. Spiekanie z zanikającą fazą ciekłą

Podczas spiekania z udziałem zanikającej fazy ciekłej można wyróżnić:

- wzajemne wdyfundowywanie składników układu z wytworzeniem fazy ciekłej,
- spiekanie z udziałem fazy ciekłej,
- zanik fazy ciekłej wskutek homogenizacji układu.

4.3.4. Spiekanie aktywowane

Spiekanie aktywowane polega na intensyfikacji zmian własności spiekanych kształtek wskutek działania dodatkowych czynników. Aktywacja procesu może odbywać się przy użyciu metod fizycznych lub chemicznych. Do pierwszej grupy zaliczyć można cykliczne zmiany temperatury, spiekanie w polu magnetycznym, działanie ultradźwięków itp. W wyniku działania tych czynników następuje wzrost koncentracji wakancji, przyspieszając tym samym procesy dyfuzyjne. Metody chemiczne wykorzystują natomiast reakcje chemiczne: utleniania i redukcji oraz dysocjacji związków chemicznych.

Najprostszym sposobem aktywowania procesu spiekania jest wykorzystanie reakcji utleniania i redukcji. Należy tak dobrać parametry atmosfery, aby w spiekany materiał zachodziły kolejno reakcje utleniania i redukcji.

Wśród szerokiego zakresu metod aktywowania procesu spiekania, znaczące miejsce zajmuje aktywowanie poprzez wprowadzanie do spiekanej materiału dodatków stopowych w małych ilościach. Dodatki te przyspieszają proces spiekania poprzez szybszy transport dyfuzyjny materiału na granicach kontaktowych między cząstkami. Aktywacja następuje poprzez utworzenie na powierzchni cząstki proszku cienkiej warstwy stopowej o wysokim stopniu zdefektowania struktury, ułatwiającej dyfuzję oraz prawdopodobnie płynięcie lepkościowe. Innym sposobem aktywacji procesu spiekania jest zwiększenie efektywnej prężności pary nad spiekany metal przez wprowadzenie do atmosfery spiekania dodatków tworzących z tym metalem lotne związki. Związki te następnie ulegają rozkładowi, a powstające w wyniku rozkładu atomy metalu osiadają na spiekanych powierzchniach, przyczyniając się do szybszego zmniejszenia objętości porów i ich sferoidyzacji.

4.4. Temperatura i czas spiekania

W technologii metalurgii proszków żelaza stosuje się trzy zakresy temperatur spiekania: około 850°C, od 1120°C do 1150°C oraz powyżej 1250°C. Pierwsza z nich, nie zapewniając dyfuzji węgla oraz składników stopowych do cząstek proszku żelaza, jest wykorzystywana głównie w celu przeprowadzenia rekryształizacji odkształconego materiału przed powtórny prasowaniem.

Temperatury z zakresu od 1120°C do 1150°C są najczęściej stosowane ze względów ekonomicznych podczas spiekania stopów żelazo-węgiel, żelazo-węgiel-miedź, żelazo-węgiel-miedź-nikiel, żelazo-mangan-miedź. Proces ten jest realizowany w wydajnych taśmowych piecach przelotowych wyposażonych w elementy grzejne wykonane ze stopów: żelazo-nikiel-chrom, o przykładowym składzie chemicznym 45%Fe-37%Ni-18%Cr lub 55%Fe-25%Ni-20%Cr, lub nikiel-chrom, mogących pracować w sposób ciągły do temperatury 1150°C. Dla proszków o najczęściej stosowanych zakresach wielkości cząstek, temperatura 1150°C przy czasie spiekania wynoszącym 60 minut nie zapewnia całkowitego rozpuszczenia się metalicznych pierwiastków stopowych w żelaznej osnowie, co prowadzi do niejednorodności struktury. Niejednorodność tę można zmniejszyć poprzez dodatek miedzi, będącej w tej temperaturze cieczą, w wyniku dyfuzji pierwiastków metalicznych w fazie ciekłej i penetracji cieczy wzdłuż granic ziarn. Aby uzyskać strukturę o małym stopniu niejednorodności, przy spiekaniu w temperaturze 1150°C można stosować rozpylane proszki stopowe. Przy tej temperaturze spiekania możliwy jest skurcz spieku sięgający dziesiątych części procenta.

Stale stopowe zawierające chrom, wanad lub molibden związany w postaci węglików, wymagają często spiekania wysokotemperaturowego w temperaturze nie niższej niż 1280°C. Temperatura ta umożliwia całkowite rozpuszczenie większości pierwiastków stopowych w żelazie, a tym samym uzyskanie wyrobu jednorodnego pod względem chemicznym i strukturalnym. Uzyskanie tak wysokich temperatur spiekania możliwe jest dzięki zastosowaniu w piecach muflowych, komorowych lub przepychowych, elementów grzewczych, wykonanych ze stopu żelazo-chrom-aluminium o nazwie handlowej „Kanthal” lub „Superkanthal”, dwukrzemku molibdenu MoSi₂ lub z molibdenu, pozwalających na spiekanie materiału w temperaturach odpowiednio 1400°C, 1700°C i 1800°C. Spiekanie w piecach z wyłożeniami z molibdenu może odbywać się tylko w atmosferze ochronnej z uwagi na niebezpieczeństwo jego sublimacji. Ponadto do spiekania wysokotemperaturowego stosuje się elementy grzewcze z węgla krzemu SiC, tzw. „Sility” pracujące do temperatury 1450°C, oraz „Crusility”, mogące działać do temperatury 1650°C. Podczas spiekania wysokotemperaturowego przez okres 60 minut, przy zastosowaniu proszku żelaza o najczęściej stosowanych zakresach wielkości cząstek i proszków dodatków stopowych o małych wymiarach cząstek, możliwe jest uzyskanie spieku o małej niejednorodności struktury. Należy się tu liczyć z możliwością wystąpienia skurczu rzędu 2%. W tabeli 3. zamieszczono zalecane temperatury spiekania wybranych materiałów metalicznych i niemetalicznych.

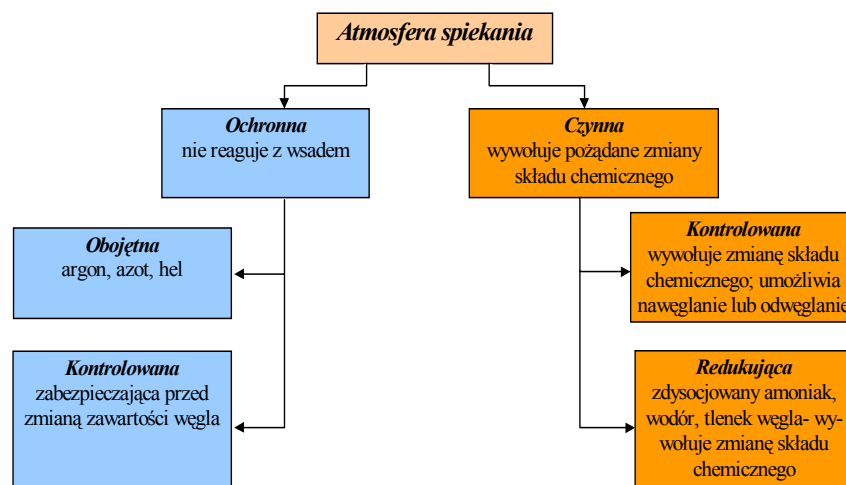
Tabela 3. *Temperatury spiekania materiałów metalicznych i niemetalicznych [6].*

<i>Material</i>	<i>Temperatura spiekania, °C</i>
Stopy aluminium	590-620
Miedź	600-900
Brąz	740-780
Mosiądze	890-910
Nikiel	1000-1150
Fe-C, Fe-Cu-C	1120
Fe-Cu-Ni	
Fe-Mn-Cu	
Fe-Cu-Ni-Mo (Distaloy)	1120-1200
Fe, Fe-Cu, Fe-Cu-Ni	1200-1280
Fe-Cr, Fe-Cr-Cu	
Fe-Mn	1280
Fe-Cr (Cr ₃ C ₂)	powyżej 1280
Fe-V (węgliki)	
Fe-W (węgliki)	
Fe-Mn-V-Mo-C	
Fe-Mn-Cr-Mo-C	
Fe elektrolityczne, Fe karbonyłowe, Al-Ni-Fe (materiały magnetycznie twarde i miękkie)	1200-1300
Węglik spiekane	1200-1400
Stopy ciężkie	1300-1600
Stopy wolframu	1400-1500
Azotki	1400-2000
MoSi ₂ (elementy grzewcze)	do 1700
Tlenek aluminium Al ₂ O ₃ – ceramiczne narzędzia skrawające	1800-1900
W, Mo, Ta	2000-2900

4.5. Atmosfery spiekania

Dobór właściwego rodzaju oraz odpowiedniej ilości składników stopowych pozwala kształtować strukturę materiału, a przez to daje możliwość decydowania o własnościach gotowego wyrobu. Kontrola składu chemicznego atmosfery spiekania umożliwia uzyskanie spiekanych materiałów konstrukcyjnych o dużej zawartości węgla charakteryzujących się małą tolerancją wymiarową, dużą twardością oraz odpornością na ścieranie. Niewłaściwy dobór atmosfery spiekania może być przyczyną odwęglenia i obniżenia twardości spieku, pociągającą za sobą obniżenie odporności na ścieranie wytwarzanych wyrobów. Zastosowanie podczas spiekania jako atmosfer gazów o wysokiej czystości, a także właściwy dobór składu chemicznego atmosfery, daje możliwość spiekania pierwiastków szczególnie narażonych na utlenianie z uwagi na ich wysokie powinowactwo do tlenu - manganu, chromu, tytanu, aluminium. Proces spiekania prowadzi się wtedy w próżni lub przy zastosowaniu odpowiednich atmosfer ochronnych. Obecnie wysoko rozwinięte technologie pozwalają na wykorzystywanie do budowy pieców materiałów zaawansowanych technologicznie. W piecach tych możliwe jest przeprowadzenie spiekania wysokotemperaturowego w temperaturach od 1250 do 1300°C. Wysoka temperatura, w połączeniu z odpowiednią, pod względem składu chemicznego i punktu rosy atmosferą, umożliwia intensywną redukcję tlenków metali, które w niższych temperaturach spiekania nie ulegają redukcji.

Zwyczajowo atmosfery spiekania klasyfikuje się z uwagi na sposób oddziaływania ze wsadem zgodnie ze schematem zamieszczonym na rysunku 28.



Rysunek 28. Klasyfikacja atmosfer spiekania ze względu na sposób oddziaływania ze wsadem

Z termodynamicznego punktu widzenia, przebieg reakcji chemicznej jest charakteryzowany poprzez warunki równowagi pomiędzy reagentami i produktami:



gdzie: A, B – substraty reakcji, C, D – produkty reakcji

Równowaga układu jest osiągnięta, gdy nie zachodzi samorzutna wymiana energii swobodnej Gibbsa pomiędzy układem a otoczeniem, czyli gdy $\Delta G = 0$. Warunki równowagi wyraża stała równowagi reakcji, określona zależnością (86):

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} . \quad (86)$$

gdzie: K – stała równowagi reakcji; $K = f(T)$, $[A], [B], [C], [D]$ – koncentracje substratów i produktów reakcji reprezentowane przez ich ciśnienia cząstkowe

4.5.1. Atmosfery zawierające tlen

Kiedy metal jest nagrzewany w powietrzu lub w atmosferze zawierającej tlen, pomiędzy metalem a tlenem zachodzi reakcja, którą ogólnie można zapisać jako



Reakcja ta zachodzi spontanicznie w kierunku tworzenia tlenków z uwagi na to, iż energia swobodna ΔG przyjmuje wartość ujemną. Warunki równowagi reakcji utleniania można znaleźć wykorzystując diagram Ellighama-Richardson’a.

Atmosfery przemysłowe zawierające wilgoć przyczyniają się do obniżenia potencjału redukcyjnego, który jest odpowiedzialny za ochronę spiekanego wyrobu przed utlenieniem. Parametrem decydującym o jakości atmosfery spiekania jest tzw. punkt rosy, będący miarą zawartości pary wodnej w atmosferze. Odpowiednio niski punkt rosy i dostatecznie wysoka temperatura spiekania, pozwalają na właściwą ochronę wyrobu przed utlenieniem. Ponadto obniżanie punktu rosy i zawartości tlenu w atmosferze spiekania do bardzo małych wartości przeciwdziała odwęglaniu spieków.

Stosowanie suchych atmosfer przy jednocześnie wysokim stopniu wypełnienia przestrzeni pieca oraz przy dużej powierzchni właściwej spieków, pozwala na uniknięcie problemów związanych z tworzeniem się warstwy tlenków. Wymagania te nie zawsze są możliwe do realizacji podczas produkcji na skalę przemysłową. Jednym ze sposobów przeciwdziałania utlenianiu jest spiekanie kształtek w półhermetycznych łódkach lub w zasypce.

4.5.2. Atmosfery obojętne

4.5.2.1. Argon i hel

Atmosfera argonu i helu jest, z chemicznego punktu widzenia, całkowicie obojętna. Niestety z uwagi na wysokie koszty otrzymywania, gazy te wykorzystuje się jedynie do celów specjalnych. Poza tym, obecność w tych atmosferach choćby niewielkiej ilości zanieczyszczeń wywołuje reakcje, które przyczyniają się do zmian na powierzchni spiekane materiały.

4.5.2.2. Azot

Atmosfera azotu jest jedną z najtańszych atmosfer stosowanych podczas spiekania. Do jej wytworzenia wykorzystuje się dysocjację amoniaku, która pozwala uzyskać azot w postaci cząsteczkowej. W atmosferze azotu poddaje się spiekaniu np. żelazo, miedź, nikiel, czyli metale o małym powinowactwie do azotu. Podczas spiekania metali charakteryzujących się większym powinowactwem do azotu, np. molibdenu lub chromu, atmosfery tej nie można traktować jako obojętną z powodu tworzenia się azotków, utwardzających osnowę metaliczną.

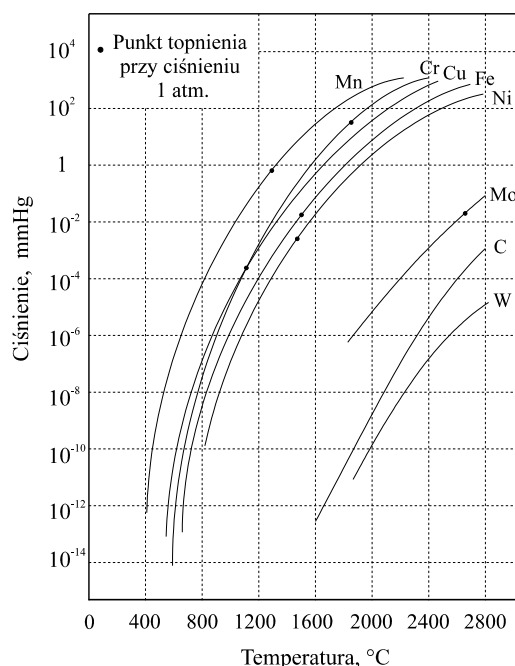
4.5.2.3. Próżnia

Prowadzenie spiekania w próżni daje możliwość łatwego usunięcia zaadsorbowanych gazów z powierzchni proszku. Wystarczająco wysokie ciśnienie par metalu obniża koncentrację tlenu w postaci atomowej. Warunki termodynamiczne pozwalają również na ochronę wypraski przed nadmiernym utlenieniem, a także sprzyjają dysocjacji cieplnej tlenków, azotków, wodorków. Najlepsze wyniki podczas spiekania w próżni osiąga się wówczas, gdy w procesie bierze udział faza ciekła. Podczas spiekania w próżni polepsza się zwilżalność i ma miejsce intensywne zagęszczenie spiekane materiały. Aktywująca proces spiekania faza ciekła rozmieszczona jest wówczas bardziej równomiernie w objętości spieku. Jednak spiekanie w próżni pociąga za sobą problemy związane z intensywnym odparowywaniem pierwiastków o stosunkowo dużej prężności par. Zaliczyć do nich można np. mangan, chrom.

W tabeli 4 zamieszczono wartości ciśnienia par niektórych pierwiastków w różnych temperaturach, a na rysunku 29 przedstawiono wykres zależności prężności par od temperatury dla niektórych pierwiastków.

Tabela 4. Ciśnienia par niektórych pierwiastków w różnych temperaturach [35].

Pierwiastek	Ciśnienie, Pa, w temperaturze			
	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Si	$2,25 \times 10^{-7}$	$5,40 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$8,44 \times 10^{-4}$
Fe	$2,99 \times 10^{-6}$	$6,47 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^{-4}$	$8,40 \times 10^{-3}$
Cr	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-2}$
Cu	$4,23 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-2}$	$4,23 \times 10^{-1}$
Mn	0,38	3,23	19,88	94,68



Rysunek 29. Wykres zależności prężności par niektórych pierwiastków od temperatury

Jak wynika z wykresu, mangan wykazuje najwyższą prężność par. Może on parować i ulegać kondensacji na cząstkach żelaza. Część manganu, która uległa odparowaniu, może ulec utlenieniu, a także może zostać utracona w skutek usunięcia go przez atmosferę, co powoduje niewielkie obniżenie zawartości manganu w spieku.

4.5.3. Atmosfery redukujące

4.5.3.1. Wodór

Czysty, suchy wodór jest bardzo dobrym reduktorem, szczególnie w przypadku redukcji tlenków metali o dużym powinowactwie do tlenu. Otrzymywany jest przez elektrolizę wody lub przez rozkład węglowodorów: gazu ziemnego, propanu, butanu. Węglowodory są mieszane z parą wodną i ogrzewane. Wytworzoną w wyniku reakcji w katalizatorze mieszaninę wodoru i tlenku węgla poddaje się ponownie działaniu pary, która utlenia tlenek węgla do dwutlenku węgla. Po wypłukaniu dwutlenku węgla, otrzymuje się wodór o temperaturze punktu rosy -30°C . Redukcja wodorem przebiega według reakcji wyrażonej wzorem (88):



Reakcja ta jest kontrolowana stosunkiem ciśnień cząstkowych wodoru i pary wodnej. Zredukowanie tlenku, dla którego zmiana energii reakcji utleniania leży powyżej linii równowagi na diagramie Ellighama–Richardson’a nie stanowi problemu [18-21], ale możliwa jest również redukcja tlenku metalu mającego większe powinowactwo do tlenu niż wodór, poprzez dobranie odpowiedniego stosunku ciśnień cząstkowych: $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$.

Wykorzystanie czystego wodoru jako atmosfery redukującej na skalę przemysłową jest z przyczyn ekonomicznych ograniczone. Problemy stwarza również fakt, że z powietrzem tworzy on wybuchową mieszaninę w zakresie stężeń od 4% do 74% wodoru, przy minimalnej temperaturze zapłonu wynoszącej 574°C . Zwiększenie zawartości pary wodnej w wodorze zmniejsza jego zdolność do redukcji tlenków zgodnie z tabelą 5.

Tabela 5. Zależność pomiędzy temperaturą punktu rosy a zawartością wilgoci w atmosferze

Punkt rosy, $^{\circ}\text{C}$	37	27	15	5	0	-7	-18	-29	-40
Zawartość wilgoci, % obj.	7	3,5	1,75	0,82	0,60	0,37	0,15	0,06	0,02

W przypadku spiekania wyrobów zawierających węgiel, wodór może także wykazywać działanie odwęglające, zgodnie z reakcją (89) w postaci:



Jednak przebieg tego procesu jest bardzo wolny, nawet w temperaturze przekraczającej 1000°C, i w porównaniu z odwęglającym działaniem pary wodnej czy dwutlenku węgla ma małe znaczenie. Aby zmniejszyć odwęglanie spieków zawierających węgiel, czysty wodór miesza się z gazami nawęglającymi lub zwiększa się szybkość przepływu gazów przez piec. Wykorzystując wysoki potencjał redukcyjny wodoru, atmosferę tę stosuje się np. podczas spiekania stali manganowych lub chromowych.

Wyniki niektórych prac wskazują, że podczas spiekania w atmosferze wodoru wraz ze wzrostem temperatury spiekania maleje zawartość tlenu i węgla w spiekanej stali konstrukcyjnej. Świadczą o tym istniejące przy powierzchni materiału obszary o strukturze ferrytycznej oraz mniejsza zawartość tlenków. Przy wysokim punkcie rosy atmosfery spiekania, w strukturze spiekanej stali manganowej obecna jest siatka tlenków, czego nie obserwuje się przy zastosowaniu atmosfer spiekania o niskim punkcie rosy poniżej –60°C.

4.5.3.2. Atmosfery azotowo-wodorowe

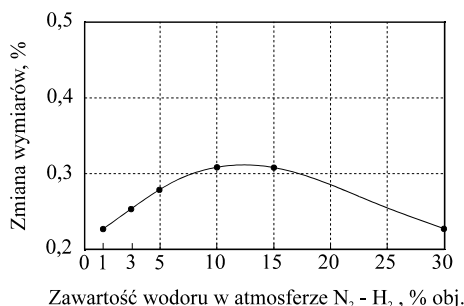
Atmosfery spiekania będące mieszaniną azotu i wodoru pozwalają uzyskać wyrób ze spiekanej stali konstrukcyjnej o dobrej jakości, małych zmianach wymiarowych i zadowalającej odporności na ścieranie. Ich niewłaściwe zastosowanie może przyczynić się do powierzchniowego odwęglenia spieku i utraty twardości na jego powierzchni. Aby zminimalizować ten efekt, należy tak dobierać i stosować atmosfery azotowo-wodorowe, zwracając szczególną uwagę na zawartość wodoru w mieszance, aby ich zastosowanie nie przyczyniło się do zmian na powierzchni materiału.

Najczęściej stosowaną atmosferą będącą mieszaniną azotu i wodoru jest zdysocjowany amoniak, zawierający 25% obj. azotu i 75% obj. wodoru. Otrzymuje się ją przez katalityczny rozkład amoniaku w temperaturze około 1000°C zgodnie z reakcją wyrażoną wzorem (90):



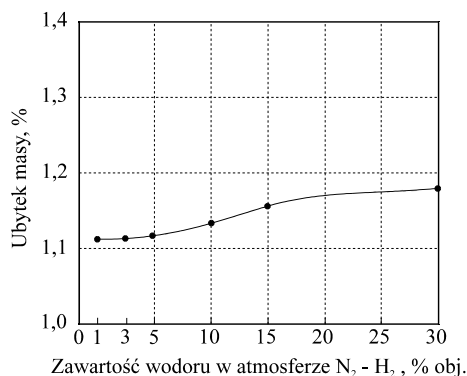
W zależności od zawartości wilgoci w amoniaku, punkt rosy atmosfery powstałej z jego dysocjacji wynosi od –35 do –45°C. Po zastosowaniu adsorpcji wody z amoniaku, punkt rosy można obniżyć do –60°C. Atmosfera zdysocjowanego amoniaku ma zastosowanie podczas spiekania żelaza oraz stali stopowych zawierających miedź, nikiel, mangan, chrom, krzem.

Na rysunkach 30-32 przedstawiono wpływ zawartości wodoru w mieszaninie azotowo-wodorowej na zmianę wymiarów, ubytek masy spowodowany redukcją tlenków metalu oraz na stopień odwęglenia spiekanej stali otrzymanej z proszku żelaza rozpylanego Hoeganaes A1000 z dodatkiem 0,7% węgla w postaci grafitu.

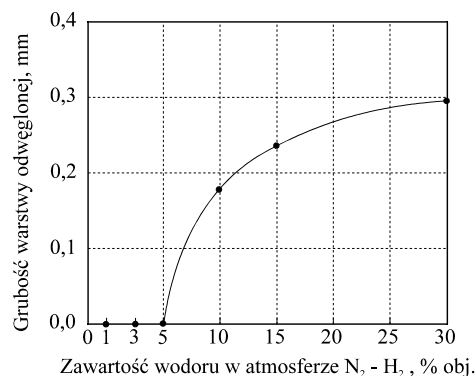


Rysunek 30. Wpływ zawartości wodoru w atmosferze azotowo-wodorowej na zmianę wymiarów spiekanych stali na bazie proszku Hoeganaes A1000 z zawartością 0,7%C

Jak wynika z rysunku 30, zwiększenie zawartości wodoru w atmosferze od 1% obj. do 10% obj. powoduje pęcznienie spieków. W miarę dalszego zwiększania zawartości wodoru od 15% obj. do 30% obj., skłonność do pęcznienia spieków maleje.



Rysunek 31. Wpływ zawartości wodoru w atmosferze azotowo-wodorowej na ubytek masy spiekanych stali na bazie proszku Hoeganaes A1000 z zawartością 0,7%C



Rysunek 32. Wpływ zawartości wodoru w atmosferze azotowo-wodorowej na grubość warstwy odwęglonej spiekanych stali na bazie proszku Hoeganaes A1000 z zawartością 0,7%C

Wodór wpływa także na ubytek masy spiekane go materiału, co przedstawione zostało na rysunku 31. Każdemu 1% obj. wodoru w mieszance odpowiada ubytek masy spieku wynoszący 1,3% jego masy początkowej. Strata masy spieczonej kształtki jest wynikiem redukcji tlenków obecnych na powierzchni cząstek proszku. Zwiększenie zawartości wodoru w zakresie do 1% obj. do 5% obj. nieznacznie wpływa na zmiany masy spieku. Po przekroczeniu zawartości 5% obj. wodoru w atmosferze, ubytek masy spieku ustala się na poziomie około 1,18% masy spieku. Wartość ta odpowiada zawartości wodoru w atmosferze wynoszącej 30% obj..

Analiza zawartości węgla na przekroju spieku (rysunek 32) ukazuje ciekawą zależność pomiędzy odwęgleniem spieku na powierzchni a stężeniem wodoru w atmosferze. Praktycznie nie zarejestrowano zmian w strukturze, świadczących o odwęgleniu spieków przy zawartościach wodoru w zakresie od 1% obj. do 5% obj.. Obecność wodoru w atmosferze przekraczająca 5% obj. przyczynia się do odwęglenia spiekanej stali węglowej, co zostało przedstawione na rysunku 32. Można to wiązać z cyklicznym utlenianiem i redukcją taśmy pieca. Aby uniknąć niekorzystnego wpływu tego zjawiska, podczas spiekania w atmosferze azotowo-wodorowej można zastosować duży przepływ gazu, gdyż powstające zawirowania atmosfery w piecu zapobiegają zwiększeniu ilości pary wodnej w pobliżu taśmy. Zmiana zawartości wodoru w zakresie od 1% obj. do 5% obj. powoduje nieznaczne obniżenie wytrzymałości spieków. Powyżej 5% obj. wodoru w mieszance, następuje pożądany wzrost wytrzymałości, co wiąże się niestety z obniżeniem twardości powierzchniowej spieku.

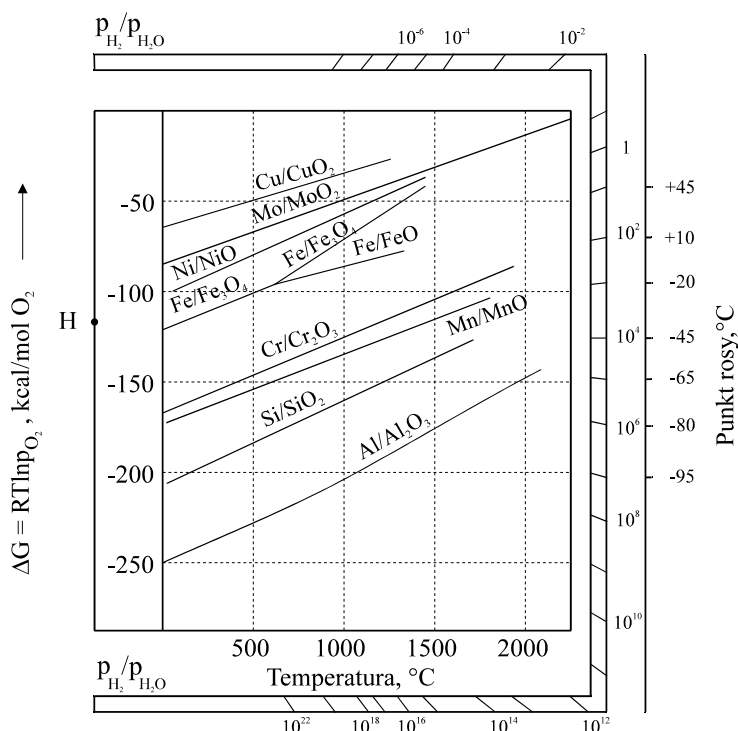
4.5.3.3. Atmosfery endo- i egzotermiczne

Aby zapobiec odwęgleniu i obniżeniu twardości powierzchniowej, do atmosfery spiekania wprowadza się substancje zawierające węgiel. Są to najczęściej metan lub propan-butan. W zależności od stosunku powietrza do metanu w procesie spalania metanu, otrzymuje się atmosferę endogazu, gdy stosunek ilości powietrza do ilości metanu wynosi 2,5:1, lub egzogazu, gdy stosunek ilości powietrza do ilości metanu wynosi 7:1. Stosowanie endogazu zapobiega odwęgleniu spieków, natomiast egzogaz z uwagi na dużą zawartość dwutlenku węgla i wilgoci ma działanie odwęglające. Po oczyszczeniu egzogazu z dwutlenku węgla i wilgoci, w temperaturze powyżej 1100°C stanowi on atmosferę o działaniu obojętnym. Endogaz otrzymany z propanu stwarza większe możliwości regulowania składu atmosfery. W zależności od warunków wytwarzania może on zawierać od 30% obj. do 50% obj. wodoru, od 18% obj. do 25% obj. tlenku węgla, od 28% obj. do 48% obj. azotu, do 0,5% obj. dwutlenku węgla, do 0,5% obj. metanu oraz do 0,5% obj. pary wodnej. Punkt rosy endogazu leży między temperaturami od 0°C do 5°C, ale można go obniżyć do temperatury -20°C i niższej.

Atmosfery endo- i egzotermiczne, powstające w wyniku spalania metanu, należą do grupy atmosfer kontrolowanych, w których potencjał termodynamiczny węgla jest zgodny z potencjałem termodynamicznym węgla w austenicie. Atmosfera endogazu pozostająca w równowadze ze stałą węglową perlityczną przy temperaturze 1100°C powinna mieć punkt rosy około -20°C. Ponieważ wytwornica endogazu dostarczać może atmosferę o punkcie rosy nie mniejszym niż -15°C, tak więc aby otrzymać punkt rosy wynoszący -20°C, należy do pieca w którym odbywa się proces spiekania dodatkowo dodać metanu, w celu ustalenia nowego składu atmosfery. Wówczas jednak w strefie chłodzenia bogaty w węglowodory

endogaz będzie się rozkładał z wydzielaniem sadzy i produktów smołowych, osadzających się na wyrobach spiekanych i na mniej gorących częściach pieca. Aby nie dopuścić do powstawania osadów, jako atmosferę spiekania stosuje się więc endogaz o wysokim punkcie rosy, tj. około -9°C . W tych warunkach w strefie spiekania następuje odwęglanie spieku, a w strefie przejściowej do chłodnicy uzupełnienie strat węgla, ponieważ aktywność nawęglania zwiększa się z obniżeniem temperatury. Praktyka wykazała, że przy zastosowaniu temperatur spiekania powyżej 1140°C , intensywność odwęglania jest tak duża, że ubytku węgla nie da się już uzupełnić. Ta temperatura jest graniczną temperaturą, przy której można spiekać stale węglowe w atmosferze endogazu.

Usuwać z atmosfery wilgoć i tlen można poprawić jej działanie ochronne. Lepszy efekt niż wprowadzanie substancji zawierających węgiel daje odpowiedni dobór atmosfery azotowo-wodorowej i kontrola jej składu. Zamieszczony poniżej wykres (rysunek 33) pozwala na wybór odpowiedniej atmosfery spiekania, w zależności od spiekanych materiałów, zapobiegającej jego utlenieniu.



Rysunek 33. Zmiany energii swobodnej reakcji utleniania / redukcji dla wybranych pierwiastków i związków w zależności od temperatury. (fragment diagramu Ellingham-Richardson'a)

Z rysunku 33 wynika, że spiekanie np. stali manganowych w temperaturze 1200°C nie powoduje ich utlenienia tylko wtedy, jeśli zastosowana została atmosfera o punkcie rosy mniejszym lub równym -45°C .

W tabeli 6 zamieszczono składy różnych atmosfer spiekania znajdujące zastosowanie przy produkcji spiekanych części maszyn, natomiast w tabeli 7 ujęto grupy materiałowe spiekane w różnych. Numery w tabeli 7 odpowiadają numerom atmosfer w tabeli 6.

Tabela 6. Zestawienie atmosfer używanych do spiekania wyrobów

Lp.	Rodzaj atmosfery	ilość powietrza ilość metanu	Zawartość składników atmosfery % objętościowy						
			N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂ , ppm	Punkt rosy, °C
1.	Azot		>99,9					<10	-65
2.	Wodór (butle)	-	-	>99,9		-	-		-40
3.	Wodór (oczyszczony)		-	>99,9					-65
4.	Azot + wodór			2-8					-40
5.	Azot + zdysocjowany metanol CH ₃ OH			12	6	*	<1,5		*
6.	Zdysocjowany amoniak	-	25	75	-		-		-40
7.	Bogaty egzogaz	6:1	69	14	11		<1		+20
8.	Oczyszczony egzogaz	7:1	73,3	14,8	11,7		-		-40
9.	Endogaz (z C ₃ H ₈)	2,5:1	44	31	23				-15/+10
10.	Endogaz (z dodatkiem metanu)			30	22	*	<1,5		*
11.	Argon							<10	-65
12.	Hel							<10	-65
13.	Próżnia, 10 ⁻² Pa		zależne od odgazowania						<-60
14.	Próżnia, poniżej 10 ⁻⁵ Pa								<-80

* - stosownie do wymaganego potencjału węglowego

Tabela 7. Zastosowanie atmosfer spiekania

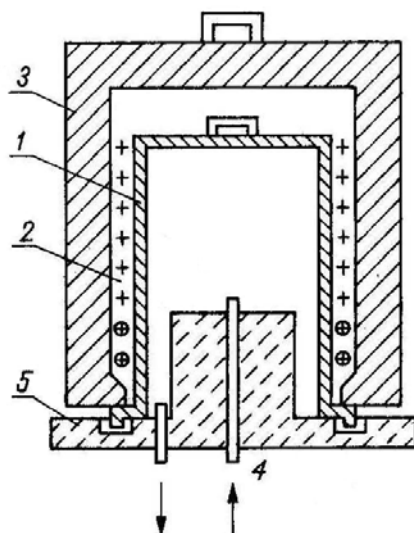
Materiał	Atmosfera													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Stopy aluminium	X		X	X									X	
ALNICO			X											
Mosiądz			X	X		X		X						
Brąz, miedź			X		X		X	X	X					
Węgliki spiekane			X								X	X	X	
Stale szybko tnące			X										X	
Molibden, wolfram, kobalt		X		X		X					X	X	X	
Materiały reakcyjne: tytan, niob, tantal, itp.												X	X	X
Stopy magnetyczne miękkie														
-Fe, Fe-Ni, Fe-P, Fe-Co, Permalloy	X		X										X	
-Fe-Si		X											X	
Stale nierdzewne		X		X		U							X	
Stale niskowęglowe z dodatkiem niklu, miedzi, molibdenu, fosforu				X		X	U	X	X					
Stale stopowe z dodatkiem manganu i chromu		U	X	U		U							X	
Stale stopowe średnio- i wysokowęglowe					X					X			X	

X - zwykle stosowane, U - wymogi ostrożności

4.6. Piece do spiekania

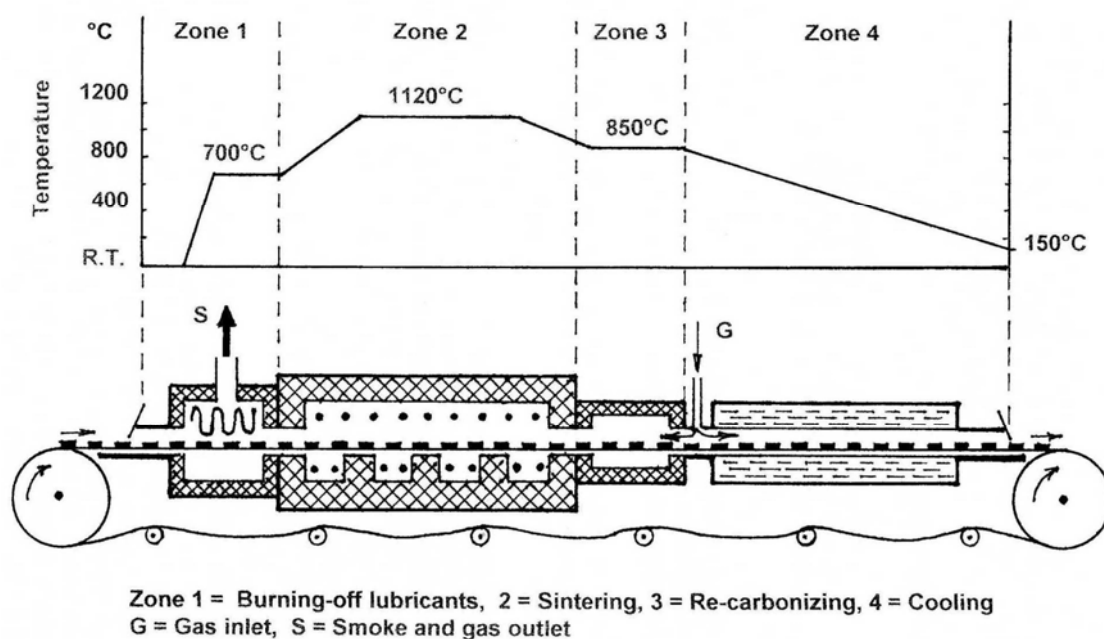
Konstrukcja pieców do spiekania powinna umożliwić przeprowadzenie nagrzewania w atmosferach ochronnych. Wymagane jest również bardzo równomierne rozłożenie temperatury w strefie grzewczej pieca oraz dokładna kontrola temperatury. Ze względu na charakter pracy pieca, rozróżnia się dwa główne typy ich konstrukcji:

- piece do pracy okresowej – dzwonowe, muflowe, próżniowe (rysunek 34),
- piece do pracy ciągłej – rolkowe, taśmowe (rysunek 35).



Rysunek 34. Schemat pieca dzwonowego; 1 –wewnętrzna, ceramiczna część pieca, 2 – elementy grzejne, 3 – stalowy dzwon, 4 – wlot atmosfery, 5) trzon pieca

Przedstawiony na rysunku... piec dzwonowy charakteryzuje się prostą konstrukcją, możliwością spiekania wyprasek ze środkiem poślizgowym oraz materiałów łatwo parujących, łatwością przenoszenia ceramicznego dzwonu na następny piec, co pozwala na skrócenie czasu nagrzewania drugiego pieca i chłodzenia pierwszego pieca. Wadą pieców dzwonowych jest ich niska temperatura pracy (do 1150°C) oraz mała wydajność.



Rysunek 35. Schemat pieca taśmowego

Przedstawiony na rysunku 35 piec taśmowy jest przeznaczony do produkcji masowej; jego wydajność ok. 300 kg/godz. Przeznaczony jest do spiekania materiałów w temperaturze do 1200°C, a przy spełnieniu dodatkowych warunków związanych z konstrukcją (wyłożenie żaroodporne wnętrza pieca oraz zastosowanie specjalnych elementów grzewczych) umożliwia spiekanie materiałów w wyższych temperaturach.

W praktyce przemysłowej stosuje się piece elektryczne oporowe lub indukcyjne, względnie piece gazowe. W zależności od wymaganej temperatury spiekania stosuje się różne elementy grzewcze pieców elektrycznych (tabela 8)

Tabela 8. *Temperatury pracy niektórych elementów grzewczych*

Materiał grzewczy	Maksymalna temperatura pracy, °C
nichron	900
kantal	1100
kantal A	1250
sylity	1350
kantal S	1700
molibden	2000-3000
wolfram	2000-3000
tantal	2400
grafit	2000-3000

Elementy grzewcze wykonane z Mo, W i Ta wymagają zastosowania atmosfery ochronnej podczas spiekania. W piecach do spiekania wysokotemperaturowego (ok. 2000°C) stosuje się ekrany ochronne wykonane z Mo lub W, które zmniejszają straty ciepła traconego poprzez promieniowanie.

Elementem grzewczym może być również sam materiał, który poddajemy procesowi spiekania. Aby tak się stało, przez poddawany spiekaniu materiał przepływa prąd o natężeniu do 10000 A, co pozwala na osiągnięcie temperatur spiekania w zakresie od 2000 do 3000°C. W ten sposób spieka się na przykład W, Ta oraz Nb

4.7. Wykonanie ćwiczenia

1. Trzy zestawy sześciu wyprasek sprasowanych pod ciśnieniem 75 MPa, 150 MPa i 300 MPa bez środka poślizgowego oraz ze środkiem poślizgowym, umieścić w łódce, przesypując próbki proszkiem Al_2O_3 .
2. Poddać wypraski spiekaniu w temperaturach: 600°C, 700°C oraz 800°C w czasie 30 minut w atmosferze azotu lub w zasypce grafitowej.
3. Po spiekaniu próbki zważyć oraz zmierzyć ich wysokości i średnice.
4. Określić procentową zmianę objętości spieków $\frac{\Delta V}{V} * 100\%$ oraz gęstość względną $\frac{\rho_s}{\rho_t} * 100\%$.
5. Wyniki zamieścić w tabeli i sporządzić, dla próbek uzyskanych przy określonych ciśnieniach prasowania wykresy procentowych zmian $\frac{\Delta V}{V}$ oraz $\frac{\rho_s}{\rho_t}$ w funkcji temperatury spiekania.
6. Przedstawić omówienie wyników i wnioski.
7. Próbki zachować do następnego ćwiczenia.