

Sposób spiekania metalu z tworzywem sztucznym

Przedmiotem wynalazku jest sposób reaktywnego spiekania metalu z tworzywem sztucznym przeprowadzany w atmosferze próżni lub gazów ochronnych, w wyniku którego to procesu powstaje materiał porowaty.

Najbardziej zbliżonym znanym sposobem do zaproponowanego według wynalazku jest tzw. technika „*space holder method*”, w której prócz proszku metalu używa się drugiego materiału (w tym również tworzyw sztucznych), którego celem jest utrzymanie przestrzeni wolnej w procesie prasowania. W kolejnym kroku materiał dodatkowy musi zostać całkowicie usunięty poprzez pirolizę, rozpuszczone lub usunięty innymi metodami. Następnie uzyskana w ten sposób porowata wypraska jest spiekana. W efekcie uzyskuje się porowaty spiek metalu. Stosowane w tej technice tworzywa sztuczne ulegają całkowitemu rozpadowi na cząstki gazowe w wyniku pirolizy.

W zaproponowanej według wynalazku technice „reaktywnego spiekania” tworzywo sztuczne ma na celu nie tylko utrzymanie wolnej przestrzeni. Podczas spiekania następuje piroliza tworzywa sztucznego z wydzieleniem aktywnego węgla oraz uwolnieniem cząstek celowo do niego wprowadzonych. Substancje te zostają w porach, reagują z metalem tworząc węgliki oraz inne związki. W efekcie uzyskuje się porowaty spiek metalu o porach, w których ściany pokryte są węglkami i cząstkami dodatkowymi.

Kontrola ilości wprowadzonego tworzywa, jego rodzaju (modyfikacja tworzywa sztucznego) oraz cząstek dodatkowych (cząstki wprowadzone do tworzywa przed spiekaniem w procesie przetwórstwa lub do mieszanki z metalem na etapie mieszania składników) pozwala na kontrolę reaktywności powierzchni porów wewnątrz spieku.

Z punktu widzenia sposobu wytwarzania proponowana technika jest prostsza niż technika „*Space holder*”. Niezbędne jest przygotowanie mieszaniny proszków następnie prasowanie i spiekanie, bez dodatkowego czaso- i pracochłonnego etapu usuwania materiału utrzymującego wolną przestrzeń. Z

punktu widzenia produktu finalnego uzyskany materiał w procesie „reaktywnego spiekania” jest całkowicie inny od produktu uzyskanego w procesie „*Space holder*”. Metodę „*Space holder*” w typowym ujęciu przedstawia opis patentowy GB714560 (A), gdzie m.in. wykorzystuje się tworzywa sztuczne ulegające całkowitej degradacji na produkty gazowe podczas pirolizy (takimi tworzywami są między innymi poliolefiny). Zaletą tego rozwiązania jest to że tworzywo sztuczne zostaje całkowicie usunięte i nie zanieczyszcza spiekane materiału. Różnica polega na tym, że w rozwiązaniu według wynalazku wykorzystywane są tworzywa sztuczne, które w wyniku pirolizy rozpadają się na produkty gazowe i 35 cząstki węgla. Powstałe w ten sposób cząstki węgla są aktywne chemicznie i reagują ze spiekaniem metalem tworząc warstwę węglaków. Przy odpowiednim dobrze parametrów spiekania możliwe będzie pozostawienie części aktywnego węgla we wnętrzu porów co pozwoli na tworzenie zaawansowanych materiałów np. do filtrów aktywnych chemicznie (w tym konkretnym rozwiązaniu korzystne 45 będą cząstki tworzywa w postaci włókien tak aby zapewnić kontrolowaną otwartość porów i długość drogi jakie będzie potrzebowało medium aby przepłynąć przez tak zaprojektowany materiał porowaty).

Istotą wynalazku jest sposób reaktywnego spiekania metalu z tworzywem sztucznym w którym materiał wejściowy w postaci cząstek metalu ich stopów lub 50 mieszanin oraz tworzyw sztucznych lub ich modyfikacji, rozpadających się w efekcie pirolizy na aktywny węgiel w pierwszej kolejności miesza się do uzyskania jednorodnej mieszaniny.

Następnie prasuje do kształtu gotowego wytworu. Podczas prasowania nadawany jest kształt produktu, zaletą tego etapu jest to, iż możliwe jest 55 prasowanie w standardowych warunkach z wykorzystaniem pras hydraulicznych w temperaturze przetwórstwa zastosowanego tworzywa sztucznego. Otrzymana po prasowaniu wypraska może mieć wymiary produktu finalnego lub większe, w celu późniejszej obróbki.

Po czym poddaje się spiekaniu przy czym temperaturę oraz czas spiekania 60 dobiera się zależnie od zastosowanego metalu, tak aby umożliwić spieczenie się

jego cząstek, a spiekanie przeprowadza się w atmosferze próżni lub gazów ochronnych. Podczas spiekania dochodzi do pirolizy tworzywa sztucznego z wydzielaniem aktywnego węgla i innych substancji. Powstały reaktywny węgiel reaguje z cząstkami metalu tworząc jego węgliki oraz wnika w strukturę metalu.

65 Powstałe w ten sposób pory wewnątrz metalowego spieku charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią o kontrolowanej reaktywności zależnie od zastosowanych materiałów, czasu i temperatury spiekania.

Jeżeli którakolwiek z cząstek materiału wejściowego może ulec zmianom pod wpływem kontaktu z powietrzem korzystnym jest kiedy etap mieszania
70 przeprowadza się w atmosferze ochronnej.

Podczas prasowania przewiduje się możliwość wprowadzenia do przygotowanej mieszaniny elementów dodatkowych w postaci prętów lub rur metalowych lub ceramicznych w celu zwiększenia wytrzymałości oraz nadania oczekiwanych właściwości gotowemu produktowi. W przypadku zastosowania
75 elementów dodatkowych (pręty, rury) powinny one być wprowadzone precyzyjnie do wypraski na etapie prasowania. W przypadku gdy cząstki mają znaleźć się wewnątrz rury, stanowiąc one będzie formę wypraski.

Korzystnym także jest kiedy materiał wejściowy w postaci cząstek metalu, ich stopów lub mieszanin ma postać ziaren, płytek lub włókien w proporcjach
80 zgodnych z oczekiwanymi parametrami finalnymi spieku. Do procesu można użyć cząstek zarówno czystych metali (wszystkie znane), ich stopów i mieszanin.

Korzystnym jest kiedy do tworzyw sztucznych lub ich modyfikacji w trakcie etapu mieszania dodaje się modyfikatory lub cząstki dodatkowe ceramiki czy związków chemicznych w postaci ziaren, płytek i włókien w
85 proporcjach koniecznych do uzyskania oczekiwanych parametrów finalnych spieku. Celem takich zabiegów jest wpłynięcie na proces spiekania (rozszerzalność temperaturowa, wydzielanie gazów, temperatura mięknięcia, proces pirolizy itp.) oraz właściwości finalnego produktu (otwarte/zamknięte pory, wytworzenie tlenków i innych związków, wprowadzenie cząstek
90 dodatkowych o specjalnych właściwościach).

W przypadku specjalnych zastosowań produktu finalnego, może być konieczne precyzyjne położenie konkretnego rodzaju cząstek w celu zapewnienia wymaganych właściwości. W takiej sytuacji cząstki te mogą zostać umieszczone bezpośrednio w formie do prasowania.

- 95 Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że można w nim wykorzystać cząstki wszystkich znanych tworzyw sztucznych oraz ich modyfikacji, które w wyniku pirolizy wydzielają aktywne cząstki węgla i innych substancji stałych - takich jak np. Poliwęglan. Istotnym jest, że proces nie nadaje się dla tworzyw, które w wyniku pirolizy ulegają całkowitej gazyfikacji (poliolefiny).
- 100 Powstały spiek składa się z zastosowanego metalu, jego węglików oraz substancji dodatkowych wprowadzonych do spieku celowo lub w wyniku reakcji chemicznych substratów. Wymiary porów oraz ich rozłożenie wewnątrz spieku jest ściśle związane z zastosowaną wielkością cząstek (w postaci ziaren, płytek, włókien) tworzywa sztucznego oraz wielkością cząstek (w postaci ziaren, płytek, 105 włókien) spiekanego metalu. Powierzchnia spieku oraz porów wewnątrz materiału wzbogacona jest w węgiel lub pokryta węglnikami spiekanego metalu, cząstkami wprowadzonymi do tworzywa przed spiekaniem oraz substancjami będącymi produktami reakcji chemicznych substratów.

Wynalazek w przykładowej realizacji pokazano na rysunku na którym fig.1 110 to widmo XRD powierzchni spieku po spiekaniu cząstki tytanu i cząstki poliwęglanu PC; fig. 2 - zdjęcia SEM spieku w czterech ujęciach; fig. 3 pomiar mikrotwardości zeszlifowanej powierzchni spieku a fig. 4 zdjęcia spieków Ti + PC (20% wag.) przy zastosowaniu cząstek PC różnej wielkości $\leq 200 \mu\text{m}$ a) 200÷400 μm b) 400÷630 μm c)

- 115 Sposób przeprowadzono w celu otrzymania produktu zawierającego cząstki tytanu i cząstki Poliwęglanu PC. Poliwęglan rozpada się na aktywny węgiel i pozostawia pustą przestrzeń w finalnym spieku o wymiarach dokładnie takich jakie cząstki zostały zastosowane. Podczas badania XRD zidentyfikowano obecność tylko węglików TiC w warstwie zewnętrznej. Po zeszlifowaniu tej 120 warstwy pojawiły się piki od tytanu, węglików tytanu oraz tlenków tytanu.

Materiał taki może być zastosowany jako biomateriał ponieważ węgliki tytanu TiC są biozgodne. Spiekanie proszku Ti (tytan) z Proszkiem PC (poliwęglan).

125 W atmosferze ochronnej zmieszano 80% wag. Ti oraz 20% wag. PC (~50/50 obj.) Następnie przygotowaną mieszaninę o masie ok. 1g sprasowano pod ciśnieniem 160 Bar w prasie o średnicy 8 mm.

Tak przygotowaną wypraskę poddano spiekaniu w atmosferze próżni w temperaturze 1250°C (1h czas nagrzewania / 1h utrzymanie temperatury / chłodzenie z piecem).

130 Po spiekaniu wypraska pokryta jest czarną warstwą węglików TiC/aktywnego węgla. Wymiary wypraski pozostają bez zmian (nie dotyczy próbek z większą ilością PC wykonanych w innych próbach - doszło do płynięcia wypraski podczas uplastycznienia PC). Po zeszlifowaniu warstwy wierzchniej uwidoczniona zostaje powierzchnia czystego Tytanu, strefy nawęglonej w okolicach porów i przy krawędziach wypraski oraz cienkiej warstwy
135 węglików/aktywnego węgla wewnątrz porów. Waga wyprasek po spiekaniu uległa redukcji w porównaniu do wagi wyprasek przed spiekaniem o ok. 10%. Powodem tego zjawiska jest ucieczka części produktów reakcji pirolizy PC w postaci gazów. Podczas analizy XRD powierzchni spieków (fig.1) zidentyfikowano Obecność węglików tytanu TiC oraz różnych odmian tlenków tytanu Ti_3O_5 , TiO_2 (R - Rutyl, B - Brukit). Obecność tlenków jest spowodowana
140 obecnością niewielkiej ilości tlenu w PC oraz możliwą obecnością niewielkiej ilości tlenu w komorze do spiekania. Podczas analizy widma XRD spieków po zeszlifowaniu warstwy wierzchniej obecne w widmie były również piki od czystego Tytanu. Obecność Ti została również potwierdzona w analizie EDS
145 podczas obserwacji pod mikroskopem skaningowym SEM (fig.2). Podczas badania twardości mikrotwardościomierzem (fig.3) stwierdzono duże odchyłki w twardości Tytanu pomiędzy porami. Mierzona twardość wahała się od 400 do 700 $HV_{0,03}$ w zależności od punktu pomiarowego i jego odległości od strefy nawęglonej powierzchni porów.

150 Podczas badań stwierdzono również bezpośrednią korelację pomiędzy

wielkością cząstek proszku PC a wielkością porów w gotowym spieku (fig.4).

Ponieważ uzyskany materiał jest różny od obecnie dostępnych materiałów porowatych (porowate metale lub porowate ceramiki) z jednoczesną możliwością projektowania aktywności fizykochemicznej powierzchni wewnątrz porów oraz
155 możliwością projektowania rozkładu porów w finalnym produkcie (zastosowanie tworzywa sztucznego w formie scaffoldu, prętów itp.) wynalazek może znaleźć zastosowanie w różnych dziedzinach, jak np. konstrukcje lekkie, tłumienie drgań mechanicznych i akustycznych, pochłanianie energii przy uderzeniu, biomedycyna (implanty), filtry (filtry cząstek stałych / filtry aktywne chemicznie),
160 urządzenia aktywne chemiczne (katalizatory, reaktory, sensory), osłony termiczne (odporne na rozciąganie i przewodzące prąd) czy produkcja sensorów.