

УДК 621.744

В. В. Ивженко, В. А. Попов, Г. Ф. Сарнавская (г. Киев)

Исследование процесса смешивания термопластичных масс на основе порошков тугоплавких соединений и парафина

Представлены результаты исследования процесса смешивания термопластичных масс на основе порошков нитридов алюминия и кремния, карбидов кремния и вольфрама и парафина для инъекционного формования керамических и металлокерамических изделий. Установлено влияние дисперсности, морфологических особенностей и удельного веса порошков на процесс смешивания термопластичных масс.

Ключевые слова: порошки, тугоплавкие соединения, парафин, термопластичная масса, концентрация связующего, вязкость, коэффициент упаковки, длительность смешивания.

Вступление. Изделия сложной формы из нитридов алюминия и кремния, карбидов кремния и вольфрама все более широко используют в высокотемпературной технике, электронике, машиностроении, медицине. Одним из наиболее перспективных методов получения таких изделий из керамических материалов и твердых сплавов является метод инъекционного формования (ИФ), состоящий из следующих этапов: подготовка порошков с необходимыми гранулометрическим составом частиц и морфологией; получение гомогенных смесей со связующими веществами; выдавливание через инжектор пластифицированной порошковой массы в пресс-форму, рабочая полость которой соответствует конфигурации формуемого изделия; удаление связующего; уплотнение заготовок при температурах спекания порошков. В технологии ИФ в качестве связующего обычно применяют термопластичные органические связки [1]. К ним относятся органические вещества, которые обладают способностью переходить из твердого состояния в жидкое и обратно в результате нагрева и охлаждения. Выбор состава связки производят, исходя из основных требований, предъявляемых к термопластичным массам — состав связки должен обеспечивать минимальную концентрацию связующего, необходимую для образования литейной системы; максимальный коэффициент упаковки частиц в системе $K_{уп}$; минимальную вязкость системы; минимальную объемную усадку; максимальную механическую прочность материала после инъекционного литья. В качестве основы термопластичных связок для керамических и металлокерамических порошков наиболее часто применяют парафиновые связки [2, 3]. Парафин обладает низкими (51,2 и 54—55 °С) температурами плавления и кристаллизации соответственно, низкой (0,73 Па·с при 70 °С) вязкостью, небольшой (10 %) величиной объемной усадки при охлаждении. Для улучшения литейной способности в состав термопластичных связующих вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ). В качестве ПАВ используют органические вещества: жирные кислоты (олеиновую, стеариновую), животные жиры, пчелиный воск и другие, которые выбирают в зависимости от природы и свойств частиц порошка.

© В. В. ИВЖЕНКО, В. А. ПОПОВ, Г. Ф. САРНАВСКАЯ, 2008

Процесс подготовки термопластичной массы заключается в смешивании порошка со связкой при соответствующей температуре. Существует лишь нижний предел, определяющий минимальное количество связки, при котором из данного порошка и при данных условиях приготовления можно получить литейную систему. Уменьшению количества технологической связки, необходимой для образования литейной системы, способствует не только правильный подбор компонентов связки, но и создание оптимальных условий смешивания (температурный режим, длительность и интенсивность механического воздействия, порядок смешивания). Существует три способа приготовления термопластичных масс: непрерывное, фракционное и одновременное введение порошка в связку [2]. При одновременном введении в связку всего порошка масса получается вязкой и неоднородной; при непрерывном или фракционном введении достигается равномерное смешивание компонентов и максимальная степень заполнения объема термопластичной массы частицами порошка. Публикации по исследованию процесса фракционного смешивания термопластичных масс на основе порошков тугоплавких соединений практически отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование процесса смешивания термопластичных масс на основе порошков нитридов алюминия и кремния, карбидов кремния и вольфрама и парафина с максимальным коэффициентом упаковки $K_{уп}$. Работа является развитием ранее проведенных в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины исследований процессов получения термопластичных масс для инъекционного формования изделий из технической керамики [4].

Методика эксперимента. Для исследования были выбраны следующие материалы: порошки SiC дисперсностью 5 мкм, 28 мкм, 50 мкм (рис. 1, *a–в* соответственно); порошковая система на основе AlN с удельной поверхностью $\gamma = 4,2 \text{ м}^2/\text{г}$, средним размером частиц 1,2 мкм и добавкой 5 % (по массе) Y_2O_3 (рис. 1, *г*); порошковая система на основе Si_3N_4 с удельной поверхностью $\gamma = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$, средним размером частиц 1,3 мкм и добавкой 7 % (по массе) MgO (рис. 1, *д*); порошковая система на основе WC со средним размером частиц 1,1 мкм и добавкой 15 % (по массе) Co (рис. 1, *е*). В качестве ПАВ использовали пчелиный воск. Соотношение компонентов термопластичной связки составляло (в % (по массе)): 94 парафина и 6 пчелиного воска [4]. Подготовку термопластичных масс на основе керамических порошков и парафина, исследование процесса смешивания проводили на смесительном устройстве объемом 2 л установки для горячего шликерного литья, оснащенном тахогенератором для определения изменения скорости вращения вала смесителя при смешивании [5]. Порядок смешивания порошка со связующим — фракционное введение порошка в расплав связующего. Температура смешивания составляла 65 °С. Вязкость термопластичных масс определяли по методике [5], длительность смешивания — по времени, необходимом для стабилизации значений вязкости в процессе смешивания. Стабилизацию вязкости оценивали по стабилизации напряжения, вырабатываемого тахогенератором. Значения $K_{уп}$ термопластичных масс рассчитывали, исходя из концентраций связующего и порошка в смесительном устройстве при температуре 20 °С. Термин “граничная концентрация связующего” обозначает концентрацию связующего, при которой вращение каландра смесительного устройства прекращается.

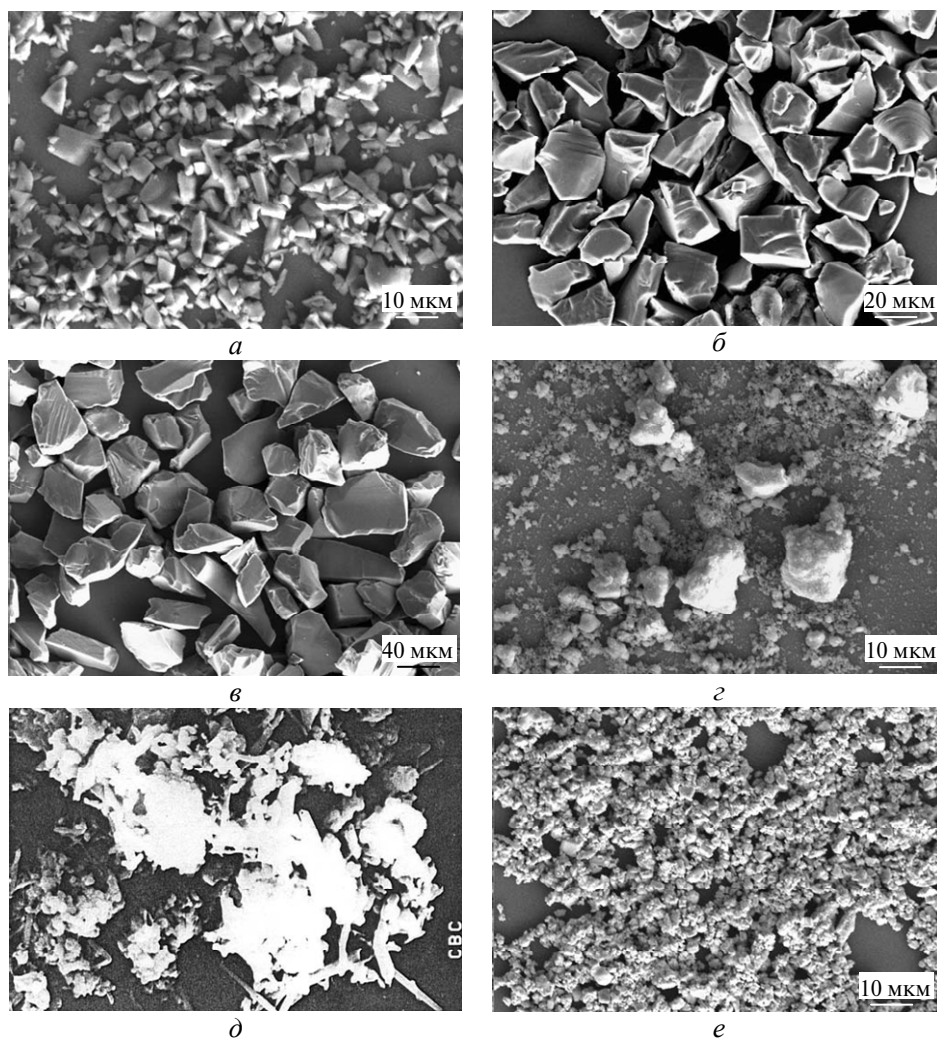


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков карбида кремния дисперсностью 5 (а), 28 (б), 50 (в) мкм, шихты на основе нитрида алюминия и оксида иттрия (г), нитрида кремния и оксида магния (д), вольфрама и кобальта (е).

Результаты и обсуждение. В таблице представлены результаты исследования длительности смешивания и вязкости термопластичных масс на основе SiC дисперсностью 28 мкм.

Аналогичные исследования были проведены для термопластичных масс на основе AlN, Si₃N₄, SiC дисперсностью 5 мкм, SiC дисперсностью 50 мкм, WC, на основании которых получены зависимости длительности их смешивания от $K_{уп}$ (рис. 2), вязкости от содержания связующего (рис. 3).

Длительность процесса значительно увеличивается при субграничных концентрациях связующего, что связано с резким увеличением вязкости масс. Время подготовки массы на основе шихты нитрида алюминия и оксида иттрия увеличивается с 40 мин для $K_{уп} = 0,58$ до 213 мин для $K_{уп} = 0,67$. При этом вязкость массы увеличивается с 4,9 до 25,7 Па·с. Время подготовки массы на основе шихты нитрида кремния и оксида магния увеличивается с 51 мин для $K_{уп} = 0,51$ до 730 мин для $K_{уп} = 0,58$. Вязкость термопластичной массы увеличивается соответственно с 7,4 до 24,8 Па·с. Увеличение вязкости

происходит циклически — с 4,9 до 19,7, с 15,2 до 19,2 и с 15,2 до 23,4 Па·с, что связано с образованием и разрушением агломератов частиц нитрида кремния [5, 6]. Время подготовки массы на основе порошка карбида кремния дисперсностью 5 мкм увеличивается с 43 мин для $K_{уп} = 0,46$ до 384 мин для $K_{уп} = 0,50$. Наблюдается циклическое увеличение вязкости: с 7,2 до 22,5, с 12,0 до 28,7 и с 14,6 до 28,2 Па·с. Очевидно такой характер изменения вязкости также связан с образованием и разрушением агломератов частиц карбида кремния. Время подготовки массы на основе порошка карбида кремния дисперсностью 50 мкм увеличивается с 66 мин для $K_{уп} = 0,58$ до 131 мин для $K_{уп} = 0,60$. При этом вязкость термопластичной массы монотонно увеличивается с 14,7 до 28,7 Па·с. Время подготовки массы на основе шихты карбида вольфрама и кобальта увеличивается с 45 мин для $K_{уп} = 0,43$ до 196 мин для $K_{уп} = 0,52$. Вязкость термопластичной массы увеличивается соответственно с 8,5 до 23,4 Па·с.

Длительность смешивания и вязкость термопластичных масс на основе SiC

Содержание связующего, %		Характеристика массы				
по массе	по объему	время подготовки, мин	напряжение на тахогенераторе, В	плотность массы, г/см ³	вязкость массы при 65 °С, Н·с/м ²	коэффициент упаковки массы
23,5	52,3	30	9,6	2,01	5	0,48
21,1	49,0	35	9,0	2,08	7	0,51
19,3	46,0	49	6,9	2,15	15	0,54
18,7	45,1	58	5,8	2,17	20	0,55
18,4	44,7	68	4,9	2,18	24	0,55
18,3	44,5	72	4,4	2,19	26	0,56

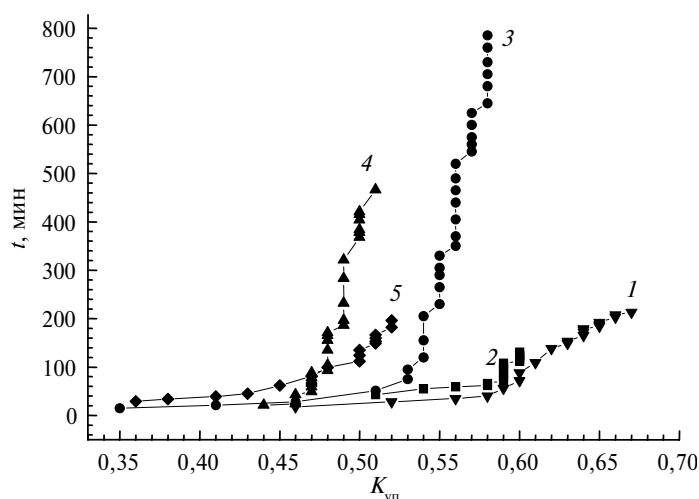


Рис. 2. Зависимость длительности смешивания термопластичных масс от их коэффициента упаковки (составы приведены в % (по массе)): 1 — на основе шихты 95 AlN—5 Y₂O₃; 2 — на основе порошка SiC (50 мкм); 3 — на основе шихты 93 Si₃N₄—7 MgO; 4 — на основе порошка SiC (5 мкм); 5 — на основе шихты 85 WC—15 Co.

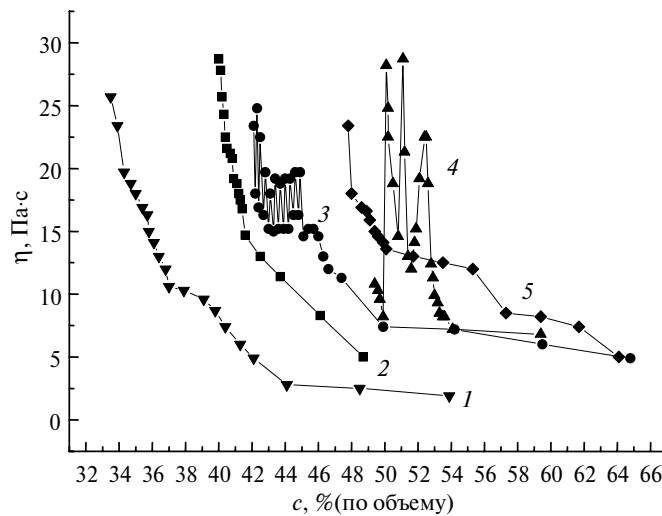


Рис. 3. Изменение вязкости термопластичных масс при смешивании в зависимости от содержания связующего (составы см. на рис. 2).

Сравнительный анализ результатов исследований показывает, что длительность процесса смешивания и граничные концентрации связующего зависят от гранулометрического состава и морфологических особенностей порошков, а также от их удельного веса. Граничная концентрация связующего увеличивается в 1,25 раза при уменьшении размеров частиц с 50 до 5 мкм. При этом время подготовки выходящей массы увеличивается в 6,5 раза. Значительно влияет на время подготовки термопластичных масс морфология частиц порошка. Так, при практически одинаковых размерах частиц порошка Si_3N_4 (1,3 мкм) и AlN (1,2 мкм) время подготовки массы на основе нитрида кремния в 3,7 раза больше, чем массы на основе нитрида алюминия, а граничная концентрация связующего увеличивается в 1,3 раза. Такое различие связано со специфической формой частиц порошка нитрида кремния (см. рис. 1, δ). Частицы порошка Si_3N_4 представляют собой образования из удлиненных столбчатых, нитевидных и иглообразных, мелких равноосных кристаллов. Граничная концентрация связующего повышается в 1,4 раза при увеличении среднего удельного веса вещества с 3,3 (AlN) до 13,9 (WC) г/см^3 при сходных гранулометрических характеристиках и морфологических особенностях порошков. При этом время подготовки выходящих масс практически одинаково.

Для оптимизации технологических параметров изучена также кинетика процесса смешивания исследуемых термопластичных масс. На рис. 4 представлены результаты исследования зависимости скорости изменения вязкости термопластичных масс от содержания связующего. Скорость процесса снижается с уменьшением размера частиц порошков и при увеличении их удельного веса, а также существенно зависит от морфологических особенностей частиц порошков. Так, при субграничных концентрациях связующего скорость процесса снижается в 2,3 раза при уменьшении частиц с 50 до 5 мкм и в 1,4—2,1 раза при увеличении среднего удельного веса вещества частиц с 3,3 до 13,9 г/см^3 . Морфология частиц значительным образом влияет на кинетику процесса смешивания — при субграничных концентрациях связующего скорость процесса уменьшается в 1,8 раза при подготовке масс на основе Si_3N_4 относительно масс на основе AlN .

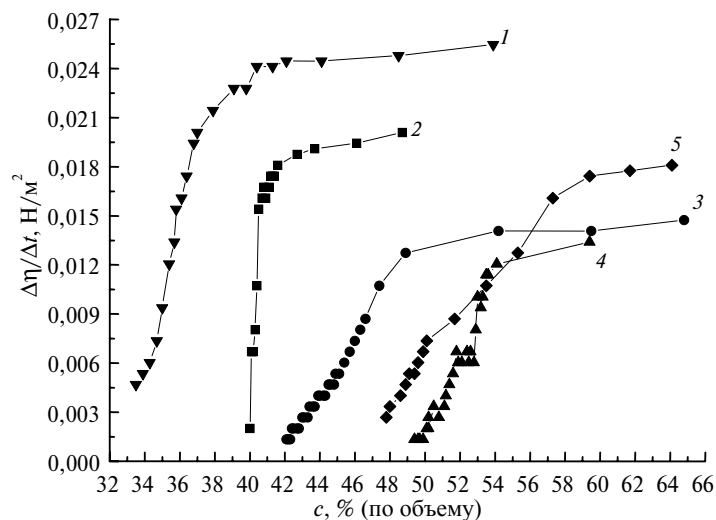


Рис. 4. Зависимость скорости изменения вязкости термопластичных масс от содержания связующего (составы см. на рис. 2).

Выводы

Изучены особенности процесса смешивания термопластичных масс на основе порошков SiC, AlN, Si₃N₄, WC и парафина для инъекционного формования, установлены предельные концентрации связующего для получения выходящих масс с максимальной упаковкой вещества, определено влияние дисперсности, морфологических особенностей и удельного веса порошков на процесс смешивания.

1. German R. M. Powder injection molding. — Princeton, USA: MPIF, 1990. — 521 p.
2. Грибовский П. О. Керамические твердые схемы. — М.: Энергия, 1971. — 448 с.
3. Li Y., Huang B., Qu X. Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks // Powder Metallurgy. — 1999. — 42, N 1. — P. 86—90.
4. Новиков Н. В., Ивженко В. В., Лещук А. А. и др. Экспериментальные исследования и моделирование инъекционного литья изделий сложных форм из технической керамики // Сверхтв. материалы. — 2004. — № 5. — С. 3—19.
5. Технологическое исследование закономерностей инъекционного формования изделий сложной формы из технической керамики и компьютерная оптимизация процесса: (Отчет о НИР) / ИСМ НАН Украины. — № ГР 0101U006189. — Киев, 2005. — 153 с.
6. Beebhas C. Mutsuddy. Injection molding // Engineered Materials Handbook. Vol. 4. Ceramic and Glasses. — ASM International, USA, 1991. — P. 173—180.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 19.11.07