

УДК 621.762.4

В. В. Ивженко, канд. техн. наук, **В. А. Попов**, **Г. Ф. Сарнавская**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СМЕШИВАНИЯ И ИНЖЕКЦИОННОГО ЛИТЬЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАСС НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПАРАФИНА

Приведены результаты технологического исследования инжекционного формования изделий из термопластичных смесей на основе нанодисперсных керамических порошков. Установлено влияние дисперсности и удельного веса порошков на процесс смешивания термопластичных масс. Установлено влияние параметров инжекционного литья на формообразование заготовок.

Ключевые слова: *нанодисперсный порошок, нитрид кремния, нитрид титана, термопластичная масса, инжекционное литье.*

Введение

Технология инжекционного формования (ИФ) изделий из керамических и металлокерамических материалов все шире используется в промышленности ведущих стран и является наиболее эффективной при производстве деталей сложных форм. Суть этой технологии состоит в получении термопластичных литейных систем из порошков твердых материалов в смеси с органическими связующими с последующей заливкой этих систем в металлические формы. Литейные системы охлаждаются в формах до температуры отверждения при этом формируются заготовки с конфигурацией рабочей части форм. Для получения изделий заготовки нагревают до температур спекания порошков. В технологии ИФ в качестве связующего обычно применяют термопластичные органические связки [1]. Состав связки выбирают исходя из основных требований, предъявляемых к термопластичным массам: выбранный 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 инжекционного литья. В качестве основы термопластичных связок для керамических и металлокерамических порошков наиболее часто применяют парафиновые связки [1, 2]. Для парафина характерны низкая температура плавления (51,2 °С) и кристаллизации (54–55 °С), низкая вязкость (0,73 Па·с при 70 °С) и небольшая объемная усадка при охлаждении (10 %). Для улучшения литейной способности в их состав вводят поверхностно-активные вещества: олеиновую и стеариновую кислоты, животные жиры, пчелиный воск и др. Процесс подготовки термопластичной массы заключается в смешивании порошка со связкой при соответствующей температуре. Существует только нижний предел, определяющий минимальное количество связки, при котором из порошка при определенных 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). Существуют три способа приготовления термопластичных масс: непрерывное, фракционное и одновременное введение порошка в связку [1]. При одновременном введении в связку всего порошка масса получается вязкой и неоднородной; при непрерывном или фракционном введении достигаются равномерное смешивание компонентов и максимальная степень заполнения объема термопластичной массы частицами порошка.

Основными параметрами инжекционного литья заготовок из термопластичных масс являются температура смеси, скорость инжектирования, давление на термопластичную массу в форме, скорость охлаждения заготовки [3]. Параметры процесса обычно подбирают опытным путем с соблюдением следующих правил: скорость подачи смеси при заполнении должна быть постоянной; расплавленная смесь при заполнении не должна кристаллизоваться; скорость инжектирования должна обеспечивать заполнение критических участков формы и литниковой системы.

Цель настоящей работы – исследовать процесс получения термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков тугоплавких соединений и парафина с максимальным значением $K_{уп}$, а также экспериментально исследовать влияние параметров инъекционного литья на формование заготовок из термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков. Эта работа является развитием ранее проведенных в ИСМ НАН Украины исследований процессов инъекционного формования изделий из технической керамики [4–6].

Методика эксперимента

Для исследования процессов смешивания и инъекционного литья термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков тугоплавких соединений и парафина определили следующие объекты исследований: нанопорошки TiN, Si₃N₄; композиции нанопорошков состава (% по массе) 40 % TiN – 55 % AlN – 5 % Mo, 95 % Si₃N₄ – 5 % AlN, 90 % Si₃N₄ – 10 % TiN; микронанодисперсная композиция порошков состава 60 % (Si₃N₄ – MgO) – 40 % нано TiN. В работе использовали термопластичное связующее на основе парафина и воска. Соотношение компонентов следующее: 94 % (по массе) парафина, 6 % (по массе) пчелиного воска. Подготавливали термопластичные массы на трехскоростном смесительном устройстве установки для горячего шликерного литья [7]. Для получения образцов использовали установку для инъекционного литья заготовок из нанодисперсных и микронанодисперсных композиций порошков [8].

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по смешиванию исследуемых нанодисперсных порошков с термопластичным связующим на основе парафина и воска показали, что в интервале возможных температур (62–82 °С) получить литейные системы “нанодисперсный порошок (TiN, Si₃N₄, AlN) – парафин” обычным способом введения порошка в связку (непрерывным, фракционным) невозможно. При этом наблюдаются комкование массы и ее концентрация на поверхности стакана смесителя.

В этой связи разработали технологию смешивания порошков со связующим, основанную на том, что в расплавленное связующее поэтапно добавляется порошок под механическим воздействием. Первый этап – втирание порошка в связующее, второй этап – достижение необходимой литейной способности системы фракционным способом введения связующего в термопластичную массу, перемешиваемую каландром. Результаты исследования процесса смешивания на втором этапе показали, что он обеспечивается при минимальной температуре 78 °С. Смешивание термопластичных масс на основе микродисперсных порошков AlN, Si₃N₄, SiC, WC проводили при температуре 65 °С [5]. Таким образом, при подготовке масс на основе нанодисперсных порошков и парафина минимальная температура процесса повышается на 13 °С. Характеристики полученных термопластичных масс на основе нанодисперсных порошка TiN, порошковых композиций TiN – AlN – Mo, Si₃N₄ – AlN, Si₃N₄ – TiN приведены в табл. 1. Граничные концентрации связующего для получения выходных масс с максимальной упаковкой вещества повышаются относительно масс на основе микродисперсных порошков AlN, Si₃N₄, SiC, WC на 33 % (TiN), 51 % (TiN – AlN – Mo), 84 % (Si₃N₄ – TiN), 87 % (Si₃N₄ – AlN).

Результаты исследования процесса смешивания на втором этапе показали также, что на длительность процесса влияет удельный вес термопластичной массы. Установлено, что при увеличении удельного веса продолжительность подготовки массы уменьшается. Анализ результатов показал, что при увеличении удельного веса массы на 4, 30, 88 % продолжительность ее подготовки уменьшается соответственно в 1,2; 2,2; 3,5 раза; при этом коэффициент упаковки массы увеличивается. Зависимости длительности смешивания и коэффициента упаковки термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков от их удельного веса показаны на рис. 1. При увеличении удельного веса с 1,36 до 2,56 г/см³ коэффициент упаковки увеличивается с 0,20 до 0,37.

Термопластичные массы на основе гранулированного нанодисперсного TiN, микронанодисперсной композиции порошков состава 55,8 мас. % Si₃N₄ – 4,2 мас. % MgO – 40 мас. % нано TiN были получены фракционным способом введения порошка в связующее. Зависимости длительности смешивания термопластичных масс от их коэффициента упаковки показаны на рис. 2. Для сравнения приведены результаты аналогичного исследования процесса смешивания термопластичной массы на основе Si₃N₄ со средним размером частиц 1,3 мкм [5]. Результаты исследования показали, что граничные концентрации связующего для получения выходящих масс с максимальным коэффициентом упаковки вещества повышаются относительно масс на основе микродисперсных порошков на 33 % (нано TiN) и 14 % (Si₃N₄ – MgO – нано TiN). При этом продолжительность подготовки масс увеличивается соответственно в 1,9 и 1,2 раза.

Таблица 1. Характеристики термopластичных масс на основе нанодисперсных порошков и парафина

№ п/п	Состав нанодисперсного порошка, мас. %	Первый этап смешивания			Второй этап смешивания					
		Весовое содержание связующего, %	Объемное содержание связующего, %	Плотность массы, г/см ³	Весовое содержание связующего, %	Объемное содержание связующего, %	Продолжительность подготовки массы, мин	Плотность массы, г/см ³	Коэффициент упаковки массы, K _{уп}	Вязкость массы при 78 °С, н·с/м ²
1	100 % TiN	20,0	60,13	2,71	22,3	63,4	180	2,56	0,37	17
2	40 % TiN, 55 % AlN, 5 % Mo	34,0	69,7	1,85	36,5	71,9	290	1,77	0,28	16
3	95 % Si ₃ N ₄ , 5 % AlN	50,6	78,5	1,40	52,9	80,0	630	1,36	0,20	12
4	90 % Si ₃ N ₄ , 10 % TiN	48,0	77,4	1,45	50,1	78,9	510	1,42	0,21	13

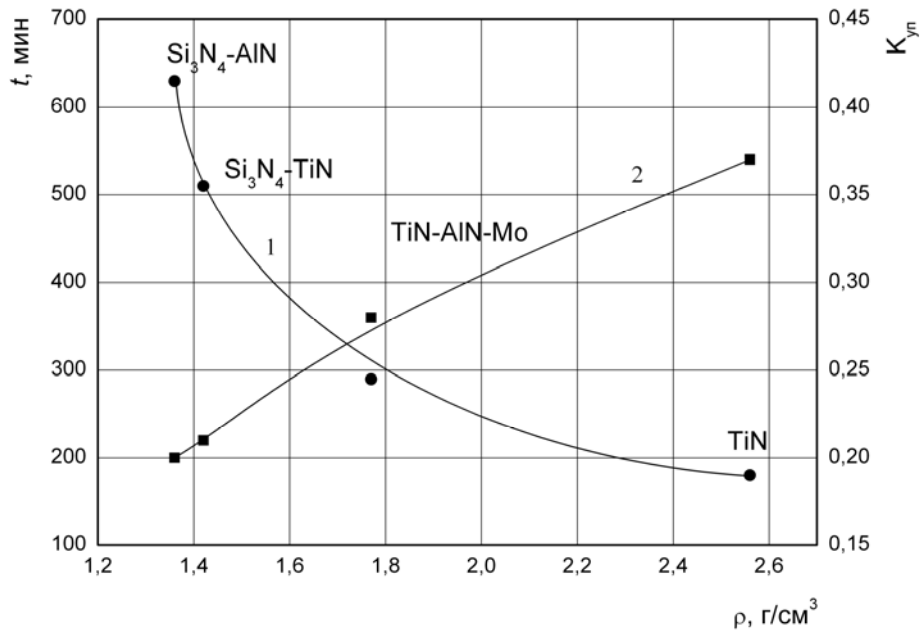


Рис. 1. Зависимости длительности смешивания (t) термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков (1) и коэффициента упаковки ($K_{уп}$) термопластичных масс (2) от их удельного веса (ρ)

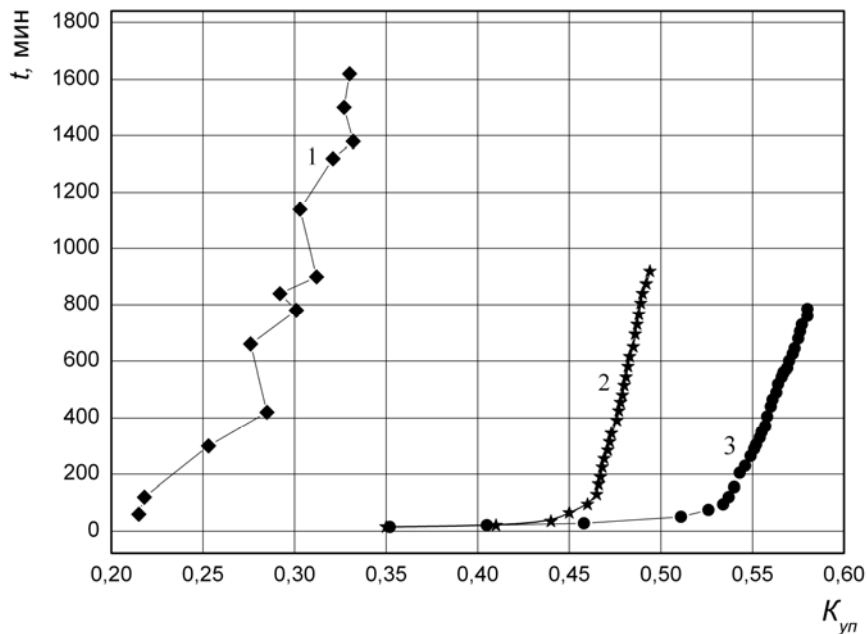


Рис. 2. Зависимости длительности смешивания термопластичных масс (t) от их коэффициента упаковки ($K_{уп}$): 1 (■) – масса на основе нанодисперсного порошка TiN ; 2 (★) – масса на основе микронанодисперсной композиции порошков состава 55,8 мас. % Si_3N_4 – 4,2 мас. % MgO – 40 мас. % TiN ; 3 (△) – масса на основе микродисперсного порошка состава 93 мас. % Si_3N_4 – 7 мас. % MgO

При исследовании процесса инжекционного литья модельных образцов из термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков и микронанодисперсных композиций порошков использовали пресс-форму для получения изделий размером $\varnothing 5,9 \times 8,1$ мм (объемом $0,22 \text{ см}^3$). Исследовали термопластичные массы на основе нанодисперсных порошка нитрида титана и композиций порошков состава 40 мас. % TiN – 55 мас. % AlN – 5 мас. % Mo , 95 мас. % Si_3N_4 – 5 мас. % AlN , 90 мас. % Si_3N_4 – 10 мас. % TiN , а также микронанодисперсную композицию порошков состава (93 мас. % Si_3N_4 – 7 мас. % MgO) – нанодисперсный TiN (40 мас. %). Характеристики исследуемых термопластичных масс приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики исследуемых термопластичных масс

№ п/п	Состав шихты, мас. %	Средний размер частиц порошка, мкм	Содержание связующего, %		Вязкость, Па·с (при 78 °С)
			по массе	по объему	
1	100 % TiN	нано	22,3	63,4	17
2	40 % TiN, 55% AlN, 5 % Mo	нано	36,5	71,9	16
3	95 % Si ₃ N ₄ , 5 % AlN	нано	52,9	80,0	12
4	90 % Si ₃ N ₄ , 10 % TiN	нано	50,1	78,9	13
5	55,8 % Si ₃ N ₄ ; 4,2 % MgO; 40 % TiN	1,3 + + нано	19,3	50,6	18

Эксперименты проводили при температуре термопластичной массы 60, 62, 68, 76, 82 °С и давлении инжектирования 0,5 МПа на установке для шликерного литья, при давлении 2,0 и 9,5 МПа на установке для инъекционного литья. Результаты исследований влияния режимов инъекционного литья (температуры, давления) и характеристик термопластичных масс на характер дефектов в модельных образцах из термопластичных материалов приведены в табл. 3. Для сравнения представлены результаты ранее проведенных исследований процесса инъекционного литья модельных образцов из термопластичных масс на основе микродисперсных порошков нитрида алюминия и нитрида кремния [6].

Таблица 3. Влияние режимов инъекционного литья и характеристик термопластичных масс на характер дефектов в модельных образцах из термопластичных материалов

№ п/п	Характеристика термопластичной массы			Давление формования, МПа	Температура формования, °С				
	Состав шихты, мас. %	Содержание связующего, об. %	Вязкость, Па·с		Характер дефектов				
					60	62	68	76	82
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	95 % AlN, 5 % Y ₂ O ₃	34,4	20	0,5	○	●	●	●	●
2	95 % AlN, 5 % Y ₂ O ₃	34,4	20	2,0	◐	●	●	●	●
3	95 % AlN, 5 % Y ₂ O ₃	34,4	20	9,5	◐	●	●	●	●
4	95 % AlN, 5 % Y ₂ O ₃	32,4	26	0,5	○	○	●	●	●
5	95 % AlN, 5 % Y ₂ O ₃	32,4	26	2,0	◐	⊗	●	●	●
6	95 % AlN, 5 % Y ₂ O ₃	32,4	26	9,5	◐	⊗	●	●	●
7	93 % Si ₃ N ₄ , 7% MgO	42,8	20	0,5	○	●	●	●	●
8	93 % Si ₃ N ₄ , 7% MgO	42,8	20	2,0	◐	●	●	●	●
9	93 % Si ₃ N ₄ , 7% MgO	42,8	20	9,5	◐	●	●	●	●
10	93 % Si ₃ N ₄ , 7% MgO	42,1	25	0,5	○	○	●	●	●
11	93 % Si ₃ N ₄ , 7% MgO	42,1	25	2,0	◐	⊗	●	●	●
12	93 % Si ₃ N ₄ , 7% MgO	42,1	25	9,5	◐	⊗	●	●	●
13	100 % TiN (нано)	63,4	17	0,5	○	○	◐	●	●
14	100 % TiN (нано)	63,4	17	2,0	○	○	◐	●	●
15	100 % TiN (нано)	63,4	17	9,5	○	○	◐	●	●
16	40 % TiN, 55% AlN, 5 % Mo (нано)	71,9	16	0,5	○	○	◐	●	●
17	40 % TiN, 55% AlN, 5 % Mo (нано)	71,9	16	2,0	○	○	◐	●	●
18	40 % TiN, 55% AlN, 5 % Mo (нано)	71,9	16	9,5	○	○	◐	●	●

Примечание. ○ – нет заполнения; ◐ – недолив; ⊗ – неслитины; ● – нет дефектов

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
19	95 % Si ₃ N ₄ , 5 % AlN (нано)	80,0	12	0,5	○	○	○	⊗	●
20	95 % Si ₃ N ₄ , 5 % AlN (нано)	80,0	12	2,0	○	○	○	⊗	●
21	95 % Si ₃ N ₄ , 5 % AlN (нано)	80,0	12	9,5	○	○	○	⊗	●
22	90 % Si ₃ N ₄ , 10 % TiN (нано)	78,9	13	0,5	○	○	○	⊗	●
23	90 % Si ₃ N ₄ , 10 % TiN (нано)	78,9	13	2,0	○	○	○	⊗	●
24	90 % Si ₃ N ₄ , 10 % TiN (нано)	78,9	13	9,5	○	○	○	⊗	●
25	55,8 % Si ₃ N ₄ ; 4,2 % MgO; 40 % нано TiN	50,6	18	0,5	○	○	●	●	●
26	55,8 % Si ₃ N ₄ ; 4,2 % MgO; 40 % нано TiN	50,6	18	2,0	○	◐	●	●	●
27	55,8 % Si ₃ N ₄ ; 4,2 % MgO; 40 % нано TiN	50,6	18	9,5	○	◐	●	●	●

Установлено, что при исследуемом давлении инжектирования эффективный интервал температуры процесса существенно уменьшается для термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков. Так, для термопластичных масс на основе микродисперсных порошков он составляет 62–82 °С и 68–82 °С и зависит от вязкости, удельного веса термопластичной массы. При более низкой температуре процесса нет впрыска в полость пресс-формы или наблюдаются такие дефекты в изделии, как недолив и неслитины. При более высокой температуре термопластичная масса в питателе установки вспучивается. Для термопластичных масс на основе нанодисперсных порошка TiN вязкостью 17 Па·с и композиции порошков TiN – AlN – Mo вязкостью 16 Па·с эффективный интервал температуры снижается до 76–82 °С, для термопластичных масс на основе нанодисперсных композиций порошков Si₃N₄ – AlN вязкостью 12 Па·с, Si₃N₄ – TiN вязкостью 13 Па·с снижается до узкого диапазона (инжектирование происходит без видимых дефектов при температуре 82 °С). Таким образом, эффективный интервал температуры инжектирования термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков зависит не от их вязкости, а от удельного веса массы – с увеличением удельного веса процесс инжектирования улучшается.

Для термопластичных масс на основе микронанодисперсной композиции порошков состава 55,8 мас. % Si₃N₄ – 4,2 мас. % MgO – 40 мас. % нано TiN вязкостью 18 Па·с эффективный интервал температур инжектирования составляет 68–82 °С и соответствует эффективному интервалу температуры термопластичных масс на основе микронных порошков.

Результаты исследования зависимости плотности термопластичных материалов, полученных из исследуемых масс на основе нанодисперсных порошков, микронанодисперсных композиций порошков, от давления инжектирования, а также результаты ранее проведенных аналогичных исследований для термопластичных масс на основе микродисперсных порошков [7] показаны на рис. 3.

Влияния давления инжектирования на плотность термопластичных материалов на основе нанодисперсных порошков и субмикронного карбида кремния не обнаружено. Плотность материалов на основе микро-нанодисперсных композиций порошков Si₃N₄ – MgO – нано TiN повышается на 1–1,5 % с увеличением давления от 0,5 до 2–9,5 МПа.

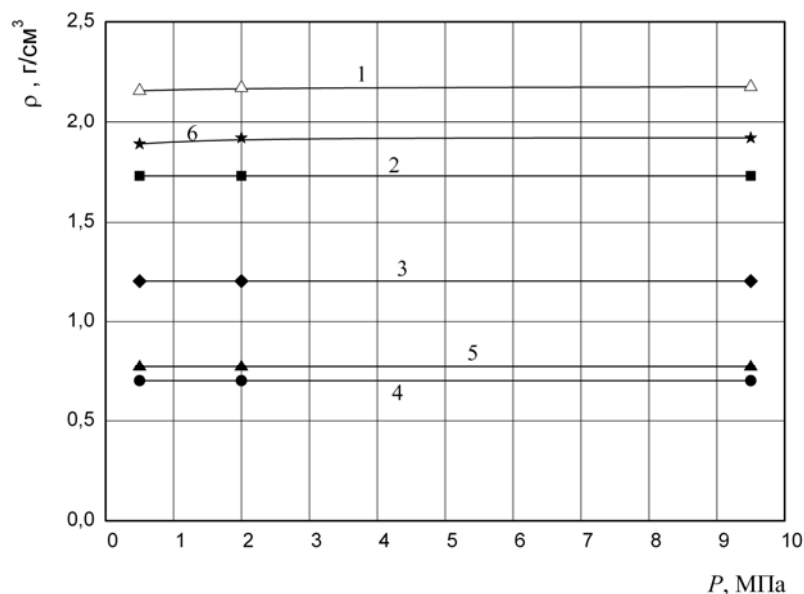


Рис. 3. Зависимости плотности (ρ) термопластичных материалов от давления инъектирования (P): 1 (Δ) – 57,2 об. % Si_3N_4 – 48,2 об. % парафина ($T_{\text{инж}} = 76^\circ\text{C}$); 2 (\blacksquare) – 36,6 об. % нано TiN – 63,4 об. % парафина ($T_{\text{инж}} = 82^\circ\text{C}$); 3 (\blacklozenge) – 28,2 об. % нано ($\text{TiN} - \text{AlN} - \text{Mo}$) – 71,9 об. % парафина ($T_{\text{инж}} = 82^\circ\text{C}$); 4 (\bullet) – 19,3 об. % нано ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN}$) – 80,0 об. % парафина ($T_{\text{инж}} = 82^\circ\text{C}$); 5 (\blacktriangle) – 21,1 об. % нано ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$) – 78,9 об. % парафина ($T_{\text{инж}} = 82^\circ\text{C}$); 6 (\blackstar) – 49,4 об. % ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$ – нано TiN) – 50,6 об. % парафина ($T_{\text{инж}} = 82^\circ\text{C}$)

Наведені результати технологічного дослідження інжекційного формування виробів з термопластичних сумішей на основі нанодисперсних керамічних порошків. Встановлено вплив дисперсності та питомої ваги порошків на процес змішування термопластичних мас. Встановлено вплив параметрів інжекційного лиття на формування заготовок.

Ключові слова: нанодисперсний порошок, нітрид кремнію, нітрид титану, термопластична маса, інжекційне лиття.

The results are given of technological studies of the injection molding of products from nanoceramic powders-based thermoplastic mixtures. The influence of dispersion and specific weight of powders on the process of mixing thermoplastic masses has been established. The effect of the injection molding parameters on shaping of parts has been determined.

Key words: nanodispersed powder, silicon nitride, titanium nitride, thermoplastic mass, the injection molding.

Литература

1. Грибовский П.О. Керамические твердые схемы. – М.: Энергия, 1971. – 448 с.
2. Li Y., Huang B., Qu X. Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks // Powder Metallurgy. – 1999. – **42**, – N. 1. – P. 86–90.
3. German R.M. Powder injection molding // Metal Powd. Industr. Fed. (MPIF), Princeton, USA. – 1990. – 521 p.
4. Экспериментальные исследования и моделирование инъекционного литья изделий сложных форм из технической керамики /Н.В. Новиков, В.В. Ивженко, А.А. Лещук и др.// Сверхтвердые матер. – 2004. – № 5. – С. 3–19.
5. Ивженко В.В., Попов В.А., Сарнавская Г.Ф. Исследование процесса смешивания термопластичных масс на основе порошков тугоплавких соединений и парафина // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 3. – С. 56–61.
6. Ивженко В.В. Исследование влияния параметров инъекционного литья термопластичных масс на основе порошков AlN , Si_3N_4 , SiC , WC на процесс формования заготовок // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 407–411.