

РАЗВИТИЕ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ГРАНУЛЯТАХ ДЛЯ МИМ-ТЕХНОЛОГИИ

*А.В. Пархоменко, А.Р. Самборук, С.В. Игнатов, Д.В. Костин,
А.С. Шульtimiова*

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Проведено исследование возможности применения различных связующих веществ при создании металлополимерных композиций для изготовления деталей по МИМ-технологии. Проанализированы зарубежные патенты, на основе которых рассмотрены основные критерии подбора связующего, примеры использования разных видов связок, их преимущества и недостатки. В итоге выявлено перспективное направление в области применения связующего для МИМ-процесса.

Ключевые слова: *МИМ-технология, литье под давлением, порошки металлические, связующее, поверхностно-активные вещества (ПАВ), гранулят, фидсток, композиция металлополимерная, полимеры, термопласты, полиформальдегид.*

Технология инъекционного формования или литья под давлением порошковых металлов Metal Ingection Molding (МИМ) – перспективная порошковая технология, которая уже на протяжении 30 лет успешно применяется в зарубежных странах, таких как Германия, Австрия, Италия, Япония, Малайзия, США, Китай, для серийного производства малогабаритных деталей сложной формы взамен традиционной трудоемкой технологии изготовления таких деталей путем механической обработки монолитных металлических заготовок [1].

МИМ-процесс объединяет в себе метод литья расплавов полимерных материалов под давлением на термопласт-автоматах и технологии порошковой металлургии и, соответственно, сочетает в себе сложность конструкции и точность пластмассовых изделий со свойствами металлов и сплавов.

Более подробно технологический процесс, области применения и преимущества МИМ-технологии описаны в статьях [2, 3].

Использование метода литья под давлением при производстве достаточно сложных деталей в области изделий из пластмасс известно уже на протяжении многих лет. Одной из важных характеристик таких изделий является их относительная дешевизна. Однако для многих конструктивных целей эти термопластичные материалы не обладают достаточными свойствами, отвечающим необходимым требованиям. Они сравнительно мягки, имеют ограниченную прочность и неустойчивы при высоких температурах.

Некоторые улучшения стали возможны при использовании твердых наполнителей, керамических или металлических порошков, но реальный прорыв произошел, когда была обнаружена возможность совмещения большого объема металлического порошка в смеси таким образом, что вместо наполненной пластичной части была

Андрей Валерьевич Пархоменко, аспирант.

Анатолий Романович Самборук (д.т.н.), профессор кафедры «Материаловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Сергей Вячеславович Игнатов, аспирант.

Дмитрий Владимирович Костин, аспирант.

Анна Сергеевна Шульtimiова, студентка.

получена металлическая или керамическая деталь, где пластик служил в качестве связующего. При осторожном удалении связующего пластика остается металлическая или керамическая основа, которая хотя и хрупка, но может быть мягко обработана и прокалена почти таким же образом, как и традиционно спрессованные детали. После прокаливания достигается плотность порядка 95 % и более и механические свойства, как правило, превосходят или эквивалентны свойствам деталей, полученных по технологии традиционной порошковой металлургии.

Сырьем для изготовления деталей методом МИМ-технологии являются мелкодисперсные металлические порошки железа и легирующих элементов фракцией от 1 до 20 мкм, смешанные со связующим (пластификатором) и специальными смазками. Такая композиция называется *гранулят* или *фидсток*. Качество этого материала является основным критерием стабильного получения годной МИМ-продукции с заданными параметрами [1].

Реологические свойства смеси «порошок – связующее» являются самыми важными. Вязкость при температуре плавления должна быть такой, чтобы смесь вытекала медленно в пресс-форму без каких-либо выбросов, и вязкость должна быть постоянной настолько, насколько это возможно при верхней границе температуры. Однако смесь должна становиться твердой при застывании.

В качестве *металлической части* в МИМ-процессе может быть использован почти любой металл, который может быть произведен в виде порошка. Алюминий и магний являются исключениями, потому что образующаяся оксидная пленка, почти всегда присутствующая на поверхности частиц порошка, замедляет прокаливание.

Более дорогие материалы являются наиболее перспективными с экономической точки зрения. Это мнение основано на том факте, что в отличие от альтернативных процессов, которые включают механическую обработку, при МИМ практически не образуется отходов, что помогает компенсировать высокую стоимость получения порошков требуемой формы.

Форма частицы металлического порошка является важной по многим причинам. Желательно подбирать настолько правильное соотношение металла, насколько это возможно; это означает, что требуются порошки, имеющие высокую насыпную плотность. Поэтому должна иметь предпочтение сферическая или околосферическая форма.

Средний размер вводимых частиц также является важным. Хорошо известно, что более тонкие порошки агломерируются легче, чем грубые. Поэтому они являются наилучшим выбором при МИМ, но существует большое число ограничивающих фактов.

Так, например, согласно патентам фирмы BASF в металлополимерных композициях применяются следующие порошки:

– Fe, Si сферической формы со средним размером зерен 0,1-50 мкм в количестве 70-90 % от веса композиции [4];

– сферические порошки Fe, Al, Cu, Nb, Ti, Mn, Ni, Cr, Co, Mo, W и Si, сплавы TiAl, Ti3Al и Ni3Al со средним размером зерен 0,2-10 мкм в количестве 30-75 % от объема композиции [5].

Связующее является важным фактором, определяющим успех производства деталей, сформованных методом инъекции (впрыскивания). Связующее вещество – это временное средство передвижения для равномерной упаковки порошка, придания ему желаемой формы и сохранения данной формы до начала спекания. Хотя связующее вещество и не должно определять окончательный состав отформованного материала, оно играет определяющую роль в успехе порошкового литьевого формо-

вания (ПЛФ). Состав связующего и технология его удаления – главные отличия между различными технологическими процессами ПЛФ.

Основное требование к связующему веществу – обеспечение возможности течения частиц металлической части в полость матрицы. Связующее вещество обязательно должно смачивать поверхность порошка, способствуя смешиванию и формированию, поэтому широко применяются различные химикаты, которые модифицируют (изменяют) характеристики смачивания. В этом отношении доказали свою эффективность межфазные связующие добавки, к которым относятся титанаты, силаны, фосфаты и стеараты. Наиболее эффективные поверхностно-активные вещества (ПАВ) снижают вязкость смеси и повышают содержание сухого вещества в смеси с помощью создания межповерхностной связи между порошком и связующим веществом.

При взаимодействии с порошком связующее должно удовлетворять следующим требованиям:

- небольшой угол контакта – хорошая смачиваемость;
- плотное сцепление с порошком (адгезия к порошку);
- химическая пассивность даже при интенсивном сдвиге и высоких температурах;
- термическая стабильность при смешивании и формировании.

Важно, чтобы смесь порошка и связующего вещества соответствовала реологическим критериям, которые обеспечивают смешивание и формирование без дефектов.

Кроме придания низкой вязкости при высокой загрузке сухого вещества связующее вещество должно также препятствовать разделению или агломерации порошка.

Связующее вещество и способ удаления связующего вещества выбирают таким образом, чтобы уменьшить дефекты и ускорить процесс удаления связующего вещества. Во время первой стадии удаления связующего вещества один его компонент желательно удалить, чтобы открыть поры. Первая стадия может быть выполнена путем экстракции растворителем, капиллярного впитывания в тампон, выпаривания, возгонки, каталитической реакции или пиролиза. Оставшееся связующее вещество удерживает частицы вместе и сохраняет форму изделия на первой стадии удаления связующего вещества. Позже, при нагревании, остатки связующего вещества испаряются через открытые поры, желательно не создавая внутреннего давления пара, которое может стать причиной повреждения изделия. Эта последовательность стадий происходит медленнее, чем прямое нагревание, но облегчает обработку свободно лежащих деталей по сравнению со случаем использования однокомпонентного связующего вещества.

Обычное связующее вещество состоит из трех компонентов: это основной полимер, который обеспечивает прочность, фаза наполнителя, которая легко извлекается на первом этапе удаления связующего вещества, и ПАВ, необходимое для того, чтобы соединить связующее и порошок. Часто ПАВ является также смазочным материалом, который помогает при извлечении из оснастки.

Общая классификация выделяет по меньшей мере 5 видов связующих веществ, используемых в МИМ, большинство из которых – полимеры:

- 1) термопластичные соединения;
- 2) реактопласты;
- 3) системы на водной основе;
- 4) гелевые системы;
- 5) неорганика.

Наиболее широко в производстве используются термопласты, которые хорошо исследованы.

К термопластам относится большинство промышленных полимеров – полиэтилен, полистирол, полипропилен и воски.

Кроме основных термопластичных компонентов связующее вещество может содержать добавки для смазки, регулирования вязкости, смачивания и удаления связующего вещества.

Перечисление всех компонентов не имеет смысла, но существуют некоторые обязательные для связующего вещества компоненты. Обычно связующее вещество образовано по меньшей мере двумя основными компонентами: полимером или воском, которые лишь частично смешиваются между собой из-за различных молекулярных масс, химического состава и температур плавления, поэтому один компонент может быть селективно удален в процессе удаления связующего вещества. Второй компонент впоследствии удаляется за счет термической деструкции при нагревании до температуры предварительного спекания.

Эти два компонента часто представлены в связующем веществе в приблизительно равных пропорциях. Это позволяет каждому из них сохранить взаимосвязь через структуру пор между частицами. Взаимосвязь связующего вещества может поддерживаться только минимум при 20-30 объемных процентах любого компонента. Поэтому наиболее удачный состав связующего вещества содержит от 80 до 20 объемных процентов главного компонента.

Смешение выполняется при повышенной температуре, при которой связующее представляет собой жидкость, и при этих условиях оно должно «смачивать» частицы порошка, образуя гомогенную систему без каких-либо включений. Для этой цели в композицию часто включают поверхностно-активное вещество. Однако не должно происходить химической реакции между связующим и металлом. Отдельное требование состоит в том, чтобы связующее не разрушалось во время процесса [1].

В начале развития МИМ-технологии в качестве связующей системы применялся состав на основе термопластичного полимера (полиэтилен или полипропилен и др.), термопластичных смол, а также синтетического или натурального воска.

Так, например, композиция, описываемая в патенте [6], содержит в качестве связующего полиэтиленовый воск и парафин.

В 1991 г. была разработана связующая система для МИМ-процесса на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД), парафина и эфира борной кислоты [7].

Также известна металлополимерная композиция, описываемая в патенте [8], состоящая из термопластичных смол (акрил, полиэтиленовые, полипропиленовые или полистирольные смолы или их сочетания), воска (пчелиный воск, японский воск, микрокристаллический воск), а также из смесей данных компонентов.

Наряду с тем, что указанные связки обеспечивают хорошие реологические свойства смеси «порошок – связующее», композиции из них обладают существенными недостатками:

- высокий риск термической деформации деталей;
- длительный процесс удаления связующих компонентов (24-70 ч).

Известны методы связывания порошка с использованием растворимых термопластичных соединений. Удаление связующего осуществляется путем погружения детали в воду или органический растворитель.

Такая композиция описывается в патенте [9], в котором в качестве связки используются органические растворимые полимеры (поливиниловый спирт, поливиниловый эфир, полистирол, винилацетат и пр.), а также поверхностно-активные ве-

щества и пластификаторы.

Удаление связующего компонента происходит с использованием хлорсодержащих растворителей.

В патенте [10] в качестве растворимого связующего используются органические соединения, такие как ацетон и низшие спирты (пропиловый, бутиловый, метиловый, этиловый). Удаление происходит в среде сжиженного CO_2 при повышенном давлении 100 кг/см^2 .

Данный метод производства металлополимерных композиций для МИМ-технологии пока не нашел широкого применения из-за неравномерного формирования взаимосвязанных пор, что часто приводило к неравномерной усадке и термической деформации самой детали на последующих стадиях обработки.

Существенный прогресс в реализации надежного МИМ-процесса при крупносерийном производстве был достигнут благодаря началу использования связки на основе термопластичного *полиформальдегида (ПФЛ)*.

Полиформальдегид (полиацеталь, полиоксиметилен) – один из наиболее жестких конструкционных термопластичных материалов с хорошими технологическими характеристиками, высокой стабильностью и точностью размеров из-за минимального водопоглощения, высокой механической прочностью, хорошей теплоемкостью и термостабильностью, имеет исключительную усталостную стойкость, а также низкую ползучесть при высокой температуре [11].

Все эти качества как нельзя лучше подходят для этапа инъекционного литья под давлением. Такая полиацетальная система обеспечивает хорошее проливание деталей и прекрасную сохранность геометрической формы изделия.

Сначала полиформальдегид в качестве связующего вещества использовался для приготовления композиций из неорганических порошков при изготовлении керамических формовок (огнеупоры, изоляторы и т. п.). Такие композиции описаны в зарубежных патентах [12-14].

Впервые в качестве связующего для МИМ-процесса полиформальдегид был применен немецкой компанией BASF в 1992 г. В патенте [15] была разработана металлополимерная композиция на основе металлического порошка и связки, состоящей из полиформальдегида и несмешивающихся с ним других полимеров (полипропилен, полиэтилен, полиолефины, виниловые полимеров ароматических кислот, полимеры виниловых эфиров алифатических кислот и т. д.), которые служат для сохранения формы детали и ее целостности вследствие образования повышенной пористости после стадии удаления основного компонента связки – полиформальдегида. В связку также добавлялся диспергатор (стеариновая кислота или ее соли) для улучшения смачивания композиции.

Дальнейшее применение ПФЛ в качестве связующего компонента шло по пути добавления в систему различных модификационных добавок как органического, так и синтетического происхождения:

- гомо- и сополимеры полиформальдегида – триоксан, 1,3-диоксан [16];
- циклические эфиры или формали (бутандиол) [17];
- феноксосмолы, полиэфиры угольной кислоты [18];
- смеси органических соединений (сложные эфиры жирных кислот, парафин, полиэтиленовый воск, полипропиленовый воск, карнаубский воск, соединения полигликоля) с термопластичными смолами (полиэтилен, аморфный полиолефин, этилен и винилацетат, акриловые смолы и пр.) [19];
- смесь политетагидрофаруна и винилового эфира, алифатических карбоновых кислот, виниловых акрилатов [20].

Данные модификации применяются для улучшения реологических свойств системы «металлический порошок – связующее», увеличения гомогенности смеси, интенсификации и упрощения дорогостоящего процесса удаления связующего, а также для уменьшения рисков возникновения дефектов на деталях после процесса спекания (трещин, сколов, неровностей) и уменьшения усадки полученных изделий. На основе указанных разработок фирмой BASF было организовано производство целой серии фидстоков Catamold со связующим ПФЛ, которые получили широкое применение в различных странах при изготовлении деталей по МИМ-технологии.

Заключение

МИМ-технология достаточно давно применяется в зарубежных странах, о чем свидетельствует большое количество запатентованных изобретений. В России данная технология начала свое развития совсем недавно.

Выбор связующего и способ его удаления критически важны для успешного МИМ-производства, но точные составы связующих и методы их изготовления в значительной степени являются секретами патентов.

При изучении существующих рецептур фидстоков можно сформулировать несколько принципов. Многокомпонентные связующие вещества имеют преимущества: они позволяют использовать прогрессивный цикл извлечения. Связующее вещество должно смачивать порошок и обеспечивать низкую вязкость при высокой нагрузке порошка. Следовательно, основной для связующего вещества обычно являются полимеры или воски с низкой молекулярной массой. Молекулы с малой длиной цепи проще смешивать и извлекать при удалении связующего вещества. Связующее необходимо подбирать с учетом того, что оно не должно вступать в реакцию с порошком. Для регулирования смачивания и вязкости широко применяются присадки к связующему веществу. Помимо первичных требований к выбору связующего вещества существуют и вторичные, такие как токсичность, срок хранения, прочность, смачивающая способность, биостойкость и возможность неоднократной переработки без потери свойств. Хотя это и широкая область исследований, экспериментальные результаты показывают, что принципы едины для многих систем связующих веществ.

Наиболее перспективным для изготовления деталей из малолегированной стали представляется фидсток фирмы BASF, который состоит из смеси порошка карбонильного железа со средним размером частиц около 5 мкм и порошка никеля со средним размером частиц 8 мкм с содержанием смеси порошков 58 % объемных от объема всей смеси, а также связующего вещества состава: 90 % полиформальдегид, 10 % полиэтилен. Данный фидсток имеет плотность 4,52 г/см³, температуру формования 180 °С, вязкость 190 Па·с при этой температуре, прочность после изготовления 20 МПа. Связующее на основе полиацетала обеспечивает прочность зеленой и коричневой заготовки и удаляется при дальнейшей обработке.

Использование фидстоков фирмы BASF объясняется не только их налаженным производством и высоким качеством, но и отлаженной технологией их применения (формования, удаления связующего и спекания), наличием соответствующего оборудования, что в конечном итоге является гарантией высокого качества деталей и эффективности их производства.

В этих условиях наиболее простым и актуальным является направление по созданию отечественных гранулятов – аналогов фидстоков фирмы BASF с последующим применением их в отлаженной МИМ-технологии, работающей на фидстоках фирмы BASF.

Использование отечественного сырья позволит существенно снизить себестоимость производимой продукции при условии сохранения ее потребительских свойств и дать возможность применения МИМ-технологии на отечественных предприятиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *German R.M., Bose A.* Injection molding of metals and ceramics – Princeton, New Jersey, USA, 1997. – 414 p.
2. Наукоемкая технология инжекционного порошкового формования металлических изделий (МИМ-технология) / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Наукоемкие технологии в машиностроении. – 2012. – № 12. – С. 8-13.
3. Литьевое порошковое формование металлических деталей / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук, А.А. Антипова, Н.В. Кобзева // Металлургия машиностроения. – 2012. – № 3. – С. 38.
4. Пат. № 0413231 (EP). Process for the production of an inorganic sintered body / Schuette Wilhelm Dr – 1991.
5. Пат. № 4314694 (DE). Prepn. of sinter mouldings from a mixt. of a sinterable powder and an oxymethylene binding agent – involving removal of binding agent by treatment with a gaseous acid which is solid at room temp / Truebenbach Peter Dr. – 1994.
6. Пат. № 5, 028, 367 (USA). Two-stage fast debinding of injection molding powder compacts / Wei, Tai-Shing – 1991.
7. Пат. № 5, 030, 667 (USA). Composition for injection moulding / Achikita, Masakazu – 1991.
8. Пат. № 5, 006, 164 (USA). Starting material for injection molding of metal powder / Kiyota, Yoshisato. – 1991.
9. Пат. № 5, 744, 532 (USA). Powder injection molding binder, powder injection molding composition and method for production of sintered member / Kankawa, Yoshimitsu. – 1998.
10. Пат. № 0206685 (EP). Metal powder injection molding material and metal powder injection molding method / Wohlfromm, Hans. – 2006.
11. *Берлин А.А.* Полиоксиметилены. – М.: Наука, 2008. – 286 с.
12. Пат. № 0413231 (EP). Process for the production of an inorganic sintered body / Schuette Wilhelm Dr, Sterzel, Hans-Josef Dr. – 1991.
13. Пат. № 3926869 (DE). Inorganic sintered mouldings / Ter Maat Johan Herman Hendrik, Schuette Wilhelm Dr. – 1991.
14. Пат. № 0424739 (EP). Process for producing preforms from ceramic or metallic fibers / Bittler Knut Dr., Sterzel, Hans-Josef Dr. – 1991.
15. Пат. № 0465940 (EP). Thermoplastic masses for preparing metallic mouldings / Ebeenhoech Johan Dr. – 1992.
16. Пат. № 5, 145, 900 (US). Thermoplastic materials for the production of ceramic moldings / Sterzel, Hans-Josef. – 1992.
17. Пат. № 0595099 (EP). Process for the production of sintered bodies / Truebenbach Peter Dr., Sterzel, Hans-Josef. – 1994.
18. Пат. № 5, 695, 637 (US). Producing sintered articles from thermoplastic compositions containing polyoxymethylene binder / Trubenbach Peter. – 1997.
19. Пат. № 6, 051, 184 (US). Metal powder injection moldable composition, and injection molding and sintering method using such composition / Kankawa, Yoshimitsu. – 2000.
20. Пат. № 6, 939, 488 (US). Binding agent for inorganic material powders for producing metallic and ceramic moulded bodies / Blomacher, Martin. – 2005.

Статья поступила в редакцию 4 марта 2013 г.

EVOLUTION OF BINDER MATERIALS IN GRANULATES FOR MIM TECHNOLOGY

A.V. Parkhomenko, A.R. Samboruk, S.V. Ignatov, D.V. Kostin, A.S. Shultimova

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

The paper investigates the possibility of use of various binder materials for metal-polymer compositions for the manufacture of MIM technology parts.

Foreign patents have been analyzed and the main criteria have been developed for selection of the binder. The paper gives the examples of different types of binder materials, and demonstrates their advantages and disadvantages. The results have revealed the promising trend in the application of the binder for MIM process.

Keywords: *MIM technology, injection molding, metal powders, binder, dispersant, granulated material, feedstock, metal-polymer composition, polymers, thermoplastics, polyformaldehyde.*

Andrey V. Parhomenko, Postgraduate student.

Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

Sergey R. Ignatov, Postgraduate student.

Dmitry V. Kostin, Postgraduate student.

Anna S. Shultimova, Student.