УДК 621.762

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПОРОШКОВОГО ГРАНУЛЯТА СО СВЯЗУЮЩИМ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА ДЛЯ МИМ-ТЕХНОЛОГИИ

© 2013 г. **А. В. Пархоменко, А. П. Амосов, А. Р. Самборук, С. В. Игнатов, Д. В. Костин, А. С. Шультимова**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

А. В. Пархоменко – аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: parhomandr@gmail.com.
А. П. Амосов – докт. физ.-мат. наук, зав. этой кафедрой. Тел. (846) 242-28-89. E-mail: mvm@samgtu.ru.
А. Р. Самборук – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: samboruk55@mail.ru.
С. В. Игнатов – аспирант той же кафедры. E-mail: serg222@yandex.ru.
Д. В. Костин – студент той же кафедры.
А. С. Шультимова – студентка той же кафедры.

Представлена технология инжекционного формования смесей расплавов полимеров с металлическими порошками «Metal Ingection Molding» (MIM), успешно применяемая в зарубежных странах для серийного производства малогабаритных деталей сложной формы. Ее распространение в России тормозится отсутствием производства отечественных гранул исходной смеси порошков с полимерным связующим. Изложены результаты разработки составов и технологических режимов изготовления в лабораторных условиях гранулятов для МИМ-технологии из отечественного сырья: порошка карбонильного железа и связующего на основе полиформальдегида с добавками парафина, стеариновой кислоты и полиэтиленов низкого и высокого давления.

Ключевые слова: металлический порошок, полимерное связующее, гранулы, инжекционное формование, удаление связующего, спекание.

Injection forming process for mixtures of polymer melts with «Metal Ingection Molding» (MIM) metal powders, which are successfully applied abroad for serial production of small-size parts of complex shape, is presented. Its distribution in Russia is retarded because of lacking the production of domestic granules of initial powder mixture with plastic binder. The results are described concerning the development of compositions and granulate production process in the laboratory conditions for the MIM-process using domestic raw materials: carbonyl iron powder and binder based on polyformaldehyde with additives of paraffin, stearic acid and LP & HP polyethylene.

Key words: metal powder, plastic binder, granules, injection mold pressing, binder removal, sintering.

ВВЕДЕНИЕ

Технология инжекционного формования смесей расплавов полимеров с металлическими порошками «Metal Ingection Molding» (MIM) – перспективная порошковая технология, которая уже на протяжении более 30 лет успешно используется в зарубежных странах (Германия, Австрия, Италия, Япония, Малайзия, США, Китай) для серийного производства малогабаритных деталей сложной формы взамен традиционной трудоемкой технологии изготовления путем механической обработки монолитных металлических заготовок [1]. Она позволяет избавиться от таких недостатков традиционной технологии порошковой металлургии, как простые, несложные формы получаемых деталей и их сравнительно большая остаточная пористость.

Детали, изготовленные по технологии МИМ, находят применение в автомобильной, химической, аэрокосмической, биомедицинской отраслях промышленности, при производстве оргтехники, деталей компьютеров, стрелкового оружия и др. Как правило, они не очень большие – 80 % выпускаемых в мире деталей не превышают 40 г, и цена детали определяется в основном трудозатратами, а не стоимостью материала. Такой способ обработки материалов считается сегодня самым низкозатратным и имеет ряд других преимуществ по сравнению с традиционными методами, такими как механическая обработка, литье по выплавляемым моделям и др. Более подробно технологический процесс, области использования и преимущества МИМ-технологии описаны в работах [2, 3].

Процесс изготовления деталей по МИМ-технологии можно разделить на четыре этапа:

1. Приготовление гранулята (фидстока) – смеси металлического порошка с полимерным связующим (в смесителе-грануляторе).

2. Инжекционное формование (в термопласт-автомате).

3. Удаление связующего (каталитическое, термическое, растворение).

4. Спекание (в высокотемпературной печи с регулируемой атмосферой: температура до 1650 °С, атмосфера – H_2, N_2, Ar, воздух, вакуум). При этом достигается плотность порядка 95 % и более, а механические свойства, как правило, превосходят или эквивалентны свойствам деталей, полученных по технологии традиционной порошковой металлургии.

В последнее время промышленные предприятия РФ прорабатывают вопрос освоения современной инновационной технологии инжекционного прессования и спекания деталей из металлических и керамических порошков. Но, к сожалению, возможности отечественных предприятий в выполнении данной задачи ограничены отсутствием в России сырьевой базы, т. е. отечественного гранулята, для реализации высокоэффективного процесса инжекционного формования деталей из мелкодисперсных порошков металла или керамики. Немногочисленные частные компании, изготавливающие в России детали по данной технологии, работают на дорогостоящем импортном грануляте (фидстоке), в основном производства фирмы BASF (Германия).

В настоящее время на рынке достаточно много консалтинговых компаний, предлагающих услуги в организации МИМ-производства на этапах 2–4, но никто не оказывает помощь в освоении 1-го этапа, т. е. производства исходного сырья – фидстока. Например, крупнейший поставщик сырья для МИМ немецкая фирма BASF предлагает все виды услуг по освоению процесса переработки своего фидстока, имеющего торговую марку «Catamold», вплоть до поставки программного обеспечения для моделирования процесса литья, но исходное сырье (фидсток) необходимо покупать у BASF. В результате большая часть прибыли от внедрения МИМ остается у изготовителя сырья.

Таким образом, именно отсутствие отечественного гранулята как сырья для МИМ-технологии является наиболее острой проблемой, тормозящей ее развитие в России.

ВЫБОР ГРАНУЛЯТА СО СВЯЗУЮЩИМ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Связующее является важнейшим фактором, определяющим успех производства деталей, сформованных методом инжекции (впрыскивания) в пресс-форму. В значительной степени точный состав гранулята и технология его изготовления до сих пор остаются патентованными секретами; однако в большинстве случаев связующие представляют собой смеси органических компонентов, главными составляющими которых являются натуральные воски или синтетические полимеры. Другие субстанции могут быть добавлены для модификации свойств [1].

В настоящее время в промышленном производстве металлических деталей по технологии МИМ наиболее распространены фидстоки фирмы BASF марки «Catamold» со связующим на основе полимера полиформальдегид (полиацеталь, полиоксиметилен). Именно начало использования такого связующего обеспечило существенный прогресс в реализации надежного МИМ-процесса при крупносерийном производстве. Приготовление гранулята проводится при повышенных температурах в смесителях различного типа с высокой интенсивностью сдвиговой деформации (лопастных, шнековых, валковых). Приготовленный гранулят (фидсток) загружается в бункер термопласт-автомата. При температуре от 170 до 200 °С происходит плавление полимерного связующего, гранулят превращается в единую текучую массу и под давлением заполняет пресс-форму, нагретую до 125–145 °С, где происходит его затвердевание. Получается полуфабрикат, состоящий из металлического порошка и пластификатора и сохраняющий геометрию детали (пресс-формы) после операции литья («зеленая» заготовка). Полиформальдегидное связующее обеспечивает хорошее проливание деталей и прекрасную сохранность геометрической формы изделия на последующих стадиях удаления связующего и спекания. «Зеленая» заготовка помещается в печь, где под воздействием температуры 110–140 °С в присутствии азотной кислоты и в потоке инертного газа из нее удаляется связующее. Далее полуфабрикат («коричневая» заготовка) поступает в специальную высокотемпературную печь с регулируемой атмосферой (вакуум, азот, водород – в зависимости от марки спекаемого материала), где при t = 1290÷1400 °С происходят спекание его частиц и формирование готовой детали.

На основе вышеизложенного в СамГТУ в 2010 г. были начаты исследования МИМ-процесса для разработки отечественного гранулята с полиформальдегидным связующим [2–5].

Проведенный патентный поиск показал, что основным патентом для фидстоков марки

«Catamold» фирмы BASF является европейский патент EP 046590 (1992 г.) по термопластичным композициям для изготовления металлических изделий [6]. Эти композиции (фидстоки) состоят из порошков металлов или сплавов (40–70 об.%), полиформальдегида (50–100 мас.% от остатка) как основы связующего и не смешивающегося с ней полимерного компонента, в том числе полиэтилена (0–50 мас.%), который может быть удален термически без остатка, или смеси таких полимеров, а также диспергаторов (0–5 об.%). Следует подчеркнуть, что патент носит общий характер и конкретный состав фидстоков «Catamold» в нем не указан.

Было проведено экспериментальное исследование химического состава, морфологии и микроструктуры металлических порошков и термопластичных связующих в фидстоке «Catamold 42CrMo4», которое подтвердило, что фидсток содержит органическую компоненту – термопластичный полимер (полиформальдегид) в количестве ~10 % – и неорганическую, состоящую из тонкого железного микропорошка с частицами сферичной формы диаметром от 1 до 5 мкм [4].

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГРАНУЛЯТА

На кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» СамГТУ для отработки технологии и изготовления опытных образцов гранулятов из компонентов российского производства была собрана лабораторная установка, состоящая из двух основных частей: обогреваемых с помощью ультратермостата лопастного смесителя исходных компонентов и матрицы с гидравлическим прессом для выдавливания (экструзии) шнура [5].

Для изготовления гранулята были выбраны следующие компоненты:

– порошок карбонильного железа марки НМ (ТУ 2436-045-05807977-98);

– полиформальдегид с процессинговыми добавками марки «Технасет А-110» (ТУ 2226-020-11517367);

– парафин нефтяной твердый марки П-2;

– кислота стеариновая техническая (стеарин) марки Т-32 (ГОСТ 6484-96);

– полиэтилен высокого давления 15813-020 (ГОСТ 16337-77);

– полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85).

При проведении исследований были изготовлены 32 рецептуры гранулятов, отличающиеся соотношениями между металлической и полимерной частями, а также видом и количеством технологических добавок.

В таблице приведены типичные рецептуры опытных партий гранулятов и их показатели текучести расплава (ПТР), измеренные на пластометре «TWEL Vindex» при температуре 190 °С и нагрузке 21,6 кг.

Внешний вид полученного гранулята представлен на рис. 1.

Рис. 1. Гранулят на полиформальдегиде

Рецептуры гранулятов и их ПТР

№ гранулята	Содержание компонентов, мас.%					ПТР, г/10 мин
	Карбонильное железо	Полиформальдегид «Технасет А-110»	Полиэтилен высокого давления	Стеариновая кислота	Парафин	
5	89,5	10,5	–	0,6 сверх 100	–	Не текут
13	89,5	9,5	1,0	0,6 сверх 100	–	Не текут
16	89,5	10,5	–	–	–	Не текут
24	89,5	9,5	1,0	0,6 сверх 100	1,0 сверх 100	150–180
27	89,5	9,5	1,0	1,0 сверх 100	–	155–255
28	89,5	9,5	1,0	1,5 сверх 100	–	260–750
29	89,5	9,5	1,0	1,3 сверх 100	–	160–400

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ СМЕШИВАНИЯ НА КАЧЕСТВО ГРАНУЛЯТА

Основным требованием при определении оптимальных температур и времени смешивания было получение гранулята в виде визуально однородной композиции металлического порошка и связующего. Так как в качестве основного компонента связующего использовался полиформальдегид «Технасет А-110», температура плавления которого составляет 170 °С, при выборе оптимальных температур смешивания в данной работе ориентировались на это значение.

При достижении температуры теплоносителя 160 °С в смеситель добавлялся полиформальдегид и осуществлялось перемешивание в течение 5 мин для равномерного распределения металлического порошка и гранул полиформальдегида. После перемешивания температура повышалась со скоростью 1 °С/мин и проводился визуальный контроль достижения температуры пластификации полиформальдегида.

В результате эксперимента была установлена температура теплоносителя, при которой происходит пластификация полиформальдегида, – 195 °С. Следовательно, при скорости нагрева теплоносителя 1 °С/мин смешивание выполнялось в течение 35 мин.

Далее, не останавливая нагрев, проводилось перемешивание пластической массы карбонильного железа и полиформальдегида для достижения визуальной однородности смесевой композиции и вязкотекучего состояния, пригодного для экструзии. Визуальные наблюдения позволили установить минимальную температуру теплоносителя, при которой обеспечивались гомогенность смесевой композиции и вязкотекучее состояние: 205 °С.

Вследствие того, что во время загрузки полученной пластической массы происходят охлаждение и, соответственно, отверждение массы, было принято решение увеличить температуру теплоносителя до 210 °С для компенсации теплопотерь. При t = 210 °С окончательное гомогенное перемешивание композиции достигалось в течение 20 мин.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭКСТРУЗИИ НА КАЧЕСТВО ГРАНУЛЯТА

Полученная композиция помещалась в разогретую до 205 °С матрицу, и с помощью гидравлического пресса производилось формование шнура. Были определены оптимальные значения удельного давления и скорости прессования, обеспечивающие непрерывный выход равномерного цилиндрического шнура без раковин и повреждений. Количественной характеристикой скорости прессования полученной пластической массы является скорость выхода шнура из фильеры. В результате эксперимента было установлено ее оптимальное значение $V = 5 \div 10$ см/мин. При $V < 5$ см/мин шнуровой элемент успевает отвердеть на выходе из фильеры вследствие ее контакта с окружающей средой. При $V > 10$ см/мин шнуровой элемент не успевает отвердеть и происходит вытягивание и утончение на выходе из фильеры.

Выбор оптимального значения давления прессования зависит от конкретного состава (качественного и количественного) полимерной части гранулята.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛЯТОВ

Как уже отмечалось, были изготовлены 32 опытные партии гранулятов с различным количественным (по массе) содержанием компонентов связующего. В отдельные партии для повышения пластичности смесевой композиции добавляли парафин и (или) стеариновую кислоту. Эти два компонента вводили в смесевую композицию в последнюю очередь при достижении теплоносителем температуры 195 °С вследствие высокой летучести компонентов.

Удельное давление прессования для партий гранулятов с содержанием металлической части < 88 % составляло $P \sim 5 \div 10$ МПа вследствие высокой текучести смесевой композиции при большом содержании полимерной части. Значения остальных технологических параметров – температуры и времени смешивания, температуры экструзии и скорости прессования – устанавливали одинаковыми для всех опытных партий.

Если доля металлической части превышала 90 %, выбирали $P \sim 25 \div 40$ МПа вследствие невысокой текучести смесевой композиции.

Оптимальное содержание металлической составляющей находится в интервале 88,5–89,5 %, при этом $P = 15 \div 20$ МПа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ГРАНУЛЯТОВ

На начальном этапе исследований было изучено влияние на ПТР соотношения между металлической и полимерной частями. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

Гранулят, состоящий из двух компонентов: карбонильного железа и полиформальдегида, начинает течь при содержании полиформальдегида 11,5 %. При увеличении его доли до 15,5 % текучесть составляет всего 24 г/10 мин. Поэтому для обеспечения уровня, соответствующего, например, ПТР = 200÷500 г/10 мин для фидстока «Catamold 42CrMo4», необходимо введение в рецептуру технологических добавок.

Результаты, полученные при добавлении в состав композиций парафина и стеариновой кислоты, представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением их содержания до 0,5 % гранулят при заданных условиях не течет. Образцы с парафином начинают течь при его содержании ≥ 0,5 %, а с добавками стеариновой кислоты – при ее введении сверх 1,0 %. При этом для рецептур с парафином величина ПТР возрастает до 350 г/10 мин, а со стеариновой кислотой – до 700 г/10 мин.

Наилучшие результаты, обеспечивающие заданный уровень текучести расплава, были получены при одновременном введении стеариновой кислоты и полиэтилена высокого давления (грануляты *27–29*, см. таблицу).

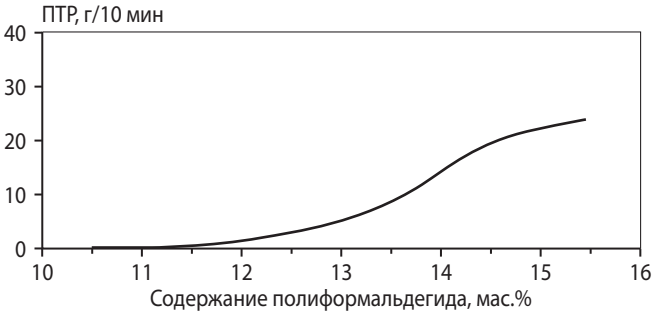

Рис. 2. Влияние содержания полиформальдегида на показатель текучести расплава гранулята

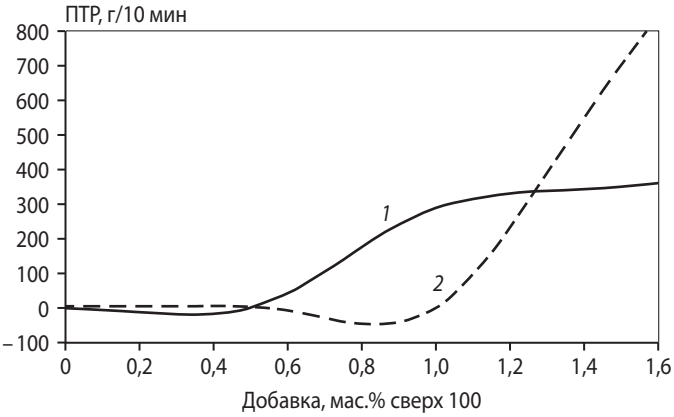

Рис. 3. Влияние содержания парафина (***1***) и стеариновой кислоты (***2***) на показатель текучести расплава гранулята

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННЫХ ГРАНУЛЯТОВ

1. Определены плотность и насыпная плотность первых образцов гранулята – 4810 и 2570 кг/м^3 соответственно.

2. Найденные расчетные значения пористости гранул составили в среднем 3,98 %.

3. На растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-6390A» исследована микроструктура полученных гранулятов (рис. 4). Можно отметить равномерное распределение полимерной части, участков скопления связующего не наблюдается. Частицы металлического порошка также распределены равномерно. Форма их частиц сферическая размером от 0,7 до 4 мкм, отдельные крупные частицы порошка отсутствуют.

4. На испытательной машине «Инстрон 5988» изучена прочность гранулятов – для различных рецептур установлены примерно одинаковые значения величин предела прочности при сжатии 36–44 МПА, что говорит о стабильности процесса получения гранулята.

5. Определена температура плавления опытных образцов гранулятов, которая находится в пределах 168–174 °С.

6. Полученные грануляты использованы в ООО «Технологическая компания» (г. Москва) для изготовления спеченных образцов по типовой

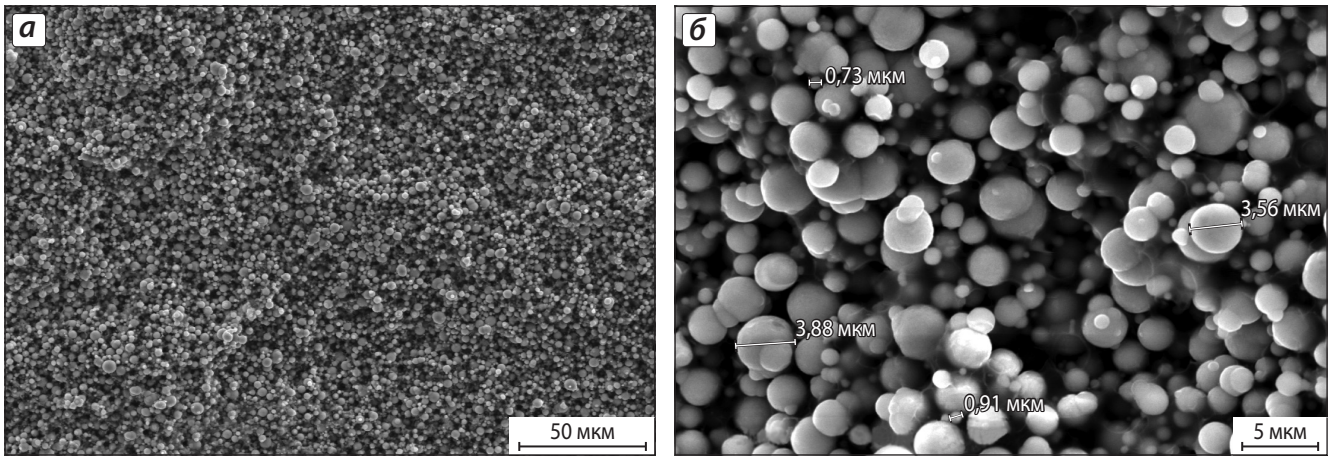

Рис. 4. Микроструктура гранулятов *28* (***а***) и *29* (***б***)

для фидстоков «Catamold 42CrMo4» технологии МИМ. После спекания образцы имели металлический блестящий внешний вид, не потрескались, вздутий и других визуальных дефектов не наблюдалось. Исследование этих образцов продолжается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы и технологические режимы изготовления в лабораторных условиях гранулятов для МИМ-технологии из отечественного сырья: порошка карбонильного железа и связующего на основе полиформальдегида с добавками парафина, стеариновой кислоты и полиэтиленов низкого и высокого давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *German R. M., Bose A.* Injection molding of metals and ceramics. Princeton (New Jersy, USA): MPIP, 1997.
2. *Пархоменко А. В., Амосов А. П., Самборук А. Р.* и др. // Металлургия машиностроения. 2012. № 3. С. 38.
3. *Пархоменко А. В., Амосов А. П., Самборук А. Р.* // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2012. № 12. С. 8.
4. *Пархоменко А. В., Амосов А. П., Самборук А. Р., Ермошкин А. А.* // Высокие технологии в машиностроении: Матер. Всеросс. науч.-техн. интернет-конф. с междунар. участием (Самара, 11–17 нояб. 2010 г.). Самара: СамГТУ, 2010. С. 202.
5. *Пархоменко А. В., Амосов А. П., Самборук А. Р.* и др. // Высокие технологии в машиностроении: Матер. Всеросс. науч.-техн. интернет-конф. с междунар. участием (Самара, 25–28 окт. 2011 г.). Самара: СамГТУ, 2011. С. 165.
6. Pat. 0465940 (EP). Thermoplastic masses for preparing metallic moldings. 1992.

УДК 621.762.5 : 679.826

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ СЕГМЕНТОВ ОТ ИХ СОСТАВА

© 2013 г. **Р. Х. Атабиев, Н. И. Полушин, А. И. Лаптев, М. Н. Сорокин, А. Б. Тлеужев, А. С. Кушхабиев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
ОАО «Терекалмаз», г. Терек, Кабардино-Балкарская респ.

Р. Х. Атабиев – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: mail@terekalmaz.ru.
Н. И. Полушин – канд. техн. наук, доцент этой кафедры, зав. науч.-исслед. лабораторией сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ) НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 638-46-95. E-mail: polushin@misis.ru.
А. И. Лаптев – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. НИЛ СТМ. Тел.: (495) 638-44-64, 638-44-67. E-mail: laptev@misis.ru.
М. Н. Сорокин – ст. науч. сотр. НИЛ СТМ. Тел.: (495) 638-44-64. E-mail: sorokin@misis.ru.
А. Б. Тлеужев – ген. директор ОАО «Терекалмаз» (361200, Кабардино-Балкарская респ., г. Терек, ул. Татуева, 1). Тел.: (86632) 44-249. E-mail: mail@terekalmaz.ru.
А. С. Кушхабиев – зам. ген. директора ОАО «Терекалмаз». E-mail: a.kushkhabiev@terekalmaz.ru.