

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.23.Pq, 81.05.Je, 81.05.Rm, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Hy

Инжекционное формование изделий из нанодисперсных порошков тугоплавких соединений

В. В. Ивженко

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074 Киев, Украина*

Исследованы процессы получения керамических материалов из нанодисперсных порошков тугоплавких соединений и получены исходные данные для разработки технологии изготовления из них изделий методом инжекционного формования.

Виконано дослідження процесів одержання керамічних матеріалів з нанодисперсних порошків тугоплавких сполук та одержано вихідні дані для розроблення технології виготовлення з них виробів методом інжекційного формування.

Processes of ceramic-materials fabrication from nanodispersed powders of refractory compounds are investigated. Initial data are collected to develop the injection moulding production process with use of such materials.

Ключевые слова: нанодисперсные порошки, нитрид кремния, нитрид алюминия, нитрид титана, инжекционное формование.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

Технология инжекционного формования (ИФ) является наиболее перспективной для получения изделий сложных форм из керамических и металлокерамических материалов. Технология ИФ включает в себя: подготовку порошков с необходимыми характеристиками; получение гомогенной смеси порошков со связующими веществами; выдавливание через инжектор смеси в пресс-форму; удаление связующего из заготовок; уплотнение заготовок при температурах спекания материалов.

В работе для изучения процессов инжекционного формования

(ИФ) керамических изделий из нанодисперсных порошков были определены 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; микро-нанодисперсные композиции порошков составов 80% (Si₃N₄–MgO) — 20% наноTiN, 60% (Si₃N₄–MgO) — 40% наноTiN.

Для получения образцов и изделий использовалась установка для инъекционного литья заготовок из нанодисперсных и микро-нанодисперсных композиций порошков [1].

Исследованы морфологические особенности исходных нано- и микродисперсных порошков. С целью улучшения технологических параметров процесса смешивания порошков с термопластичным связующим исследовано влияние низкотемпературной термической обработки на характеристики порошков после гранулирования. Установлено, что оптимальными температурами обработки являются 800–1000°C при длительности процесса 30 мин. Насыпная масса порошка TiN увеличивается в 2,5–3,0 раза, удельная поверхность уменьшается в 3,0–3,2 раза (рис. 1).

Выполненные эксперименты по смешиванию исследуемых нанодисперсных порошков с термопластичным связующим на основе парафина и воска показали, что в интервале возможных температур 62–82°C получение литейных систем «нанодисперсный порошок (TiN, Si₃N₄, AlN)–парафин» обычными способами (непрерывным, фракционным) введения порошка в связку невозможно. Наблюдается комкование массы, ее концентрация на поверхности стакана смесителя.

В связи с этим нами была разработана технология смешивания порошков со связующим, основанная на том, что в расплавленное связующее добавляется порошок под механическим воздействием. Она

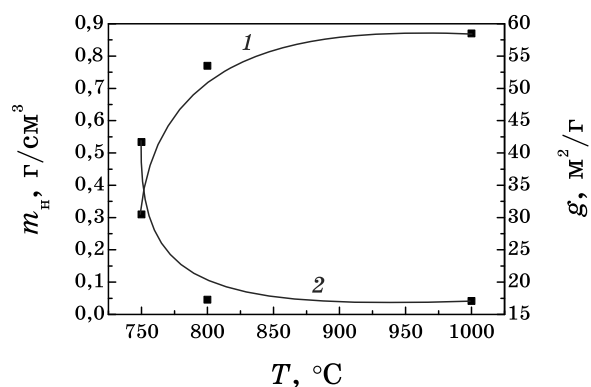


Рис. 1. Зависимость насыпной массы (m_n) и удельной поверхности (γ) нанодисперсного порошка TiN от температуры отжига: 1 — насыпная масса, 2 — удельная поверхность.

включает в себя два этапа. Первый этап — втирание порошка в связующее, второй этап — достижение необходимой литейной способности системы фракционным способом введения связующего в термопластичную массу, перемешиваемую каландром. Исследование процесса смешивания на втором этапе показало, что значение минимальной температуры, при котором обеспечивается процесс смешивания, составляет 78°C . Смешивание термопластичных масс на основе микродисперсных порошков AlN , Si_3N_4 , SiC , WC выполняли при 65°C [2, 3]. Таким образом, при подготовке масс на основе нанодисперсных порошков и парафина минимальная температура процесса увеличивается на 13°C . В таблице 1 представлены характеристики термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков TiN , порошковых композиций TiN-AlN-Mo , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$. Граничные концентрации связующего для получения выходных масс с максимальной упаковкой вещества повышаются относительно масс на основе микродисперсных порошков AlN , Si_3N_4 , SiC , WC на 33% (TiN), 51% (TiN-AlN-Mo), 84% ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$), 87% ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$).

Исследование процесса смешивания на втором этапе показало также, что на длительность процесса влияет удельный вес термопластичной массы. Установлено, что при увеличении удельного веса время подготовки массы уменьшается. Анализ результатов показывает, что при увеличении удельного веса массы на 4, 30, 88% время ее подготовки уменьшается в 1,2, 2,2, 3,5 раза соответственно, и при этом коэффициент упаковки массы увеличивается. На рисунке 2 представлена зависимость длительности смешивания и коэффициента упаковки термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков от их удельного веса. При увеличении удельного веса с $1,36$ до $2,56 \text{ г/см}^3$ коэффициент упаковки увеличивается с $0,20$ до $0,37$.

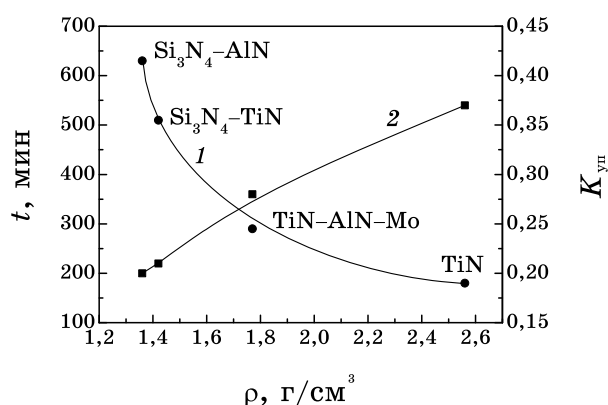


Рис. 2. Зависимость длительности смешивания (t) термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков (1) и коэффициента упаковки ($K_{\text{уп}}$) термопластичных масс (2) от их удельного веса (ρ).

ТАБЛИЦА 1. Характеристики термопластичных масс на основе нанодисперсных порошков и парафина.

| № п/п | Состав нанодисперсного порошка, масс. % | 1-й этап | | | 2-й этап | | | | | |
|----------|--|-------------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|
| | | Весовое содержание связующего, % | Объемное содержание связующего, % | Плотность массы, г/см ³ | Весовое содержание связующего, % | Объемное содержание связующего, % | Время подготовки массы, мин | Плотность массы, г/см ³ | Коэффициент упаковки массы | 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 |

На основании данных и ранее выполненных исследований [2, 4] определено влияние характеристик термопластичных масс на процесс инъекционного литья заготовок образцов и изделий (табл. 2). Установлено, что при давлениях инжестирования 0,5–9,5 МПа эффективный интервал температуры процесса уменьшается: с 68–82°C для масс на основе микропорошков Si_3N_4 , SiC, AlN, с 62–76°C для масс на основе металлокерамических порошков систем WC–Co, WC–Ni до 76–82°C для массы на основе нанопорошка TiN и до 80–82°C для масс на основе композиций нанопорошков Si_3N_4 , Si_3N_4 –AlN, Si_3N_4 –TiN. Эффективный интервал температуры инжестирования масс на основе нанопорошков не зависит от их вязкости, а зависит от удельного веса массы, с увеличением которого улучшается процесс инжестирования.

Изучен процесс спекания материалов и модельных образцов из нанодисперсных и микронанодисперсных композиций порошков. Для этого использовались также образцы материалов, полученные методом холодного прессования. Прессование выполняли при давлении 20 МПа (нанопорошки) и 200 МПа (микронанодисперсные композиции порошков). Установлено, что при давлении более 20 МПа в образцах из нанопорошков появляются расслоенные трещины из-за упругого последействия.

Оптимальным режимом спекания образцов из нанодисперсных порошка TiN и композиции порошков состава 40% TiN–55% AlN–5% Mo является: температура 1750°C, изотермическая выдержка в течение 30 минут (рис. 3).

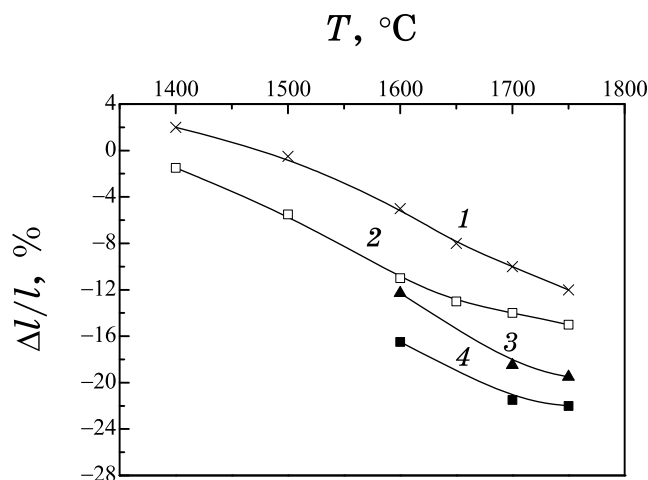


Рис. 3. Зависимость изменения размеров ($\Delta l/l$) образцов из нанодисперсных порошков от температуры спекания (T) при изотермической выдержке 30 мин.: (1) \square — TiN (холодное прессование); (2) \diamond — 40 масс.% TiN–55 масс.% AlN–5 масс.% Mo (холодное прессование); (3) \blacksquare — TiN (ИФ); (4) \blacklozenge — 40 масс.% TiN–55 масс.% AlN–5 масс.% Mo (ИФ).

ТАБЛИЦА 2. Влияние режимов инжекционного литья и характеристик термопластичных масс на характер дефектов в модельных образцах из термопластичных материалов (" — нет заполнения, 5 — недолив, 0 — неслитины, " — нет дефектов, ⊖ — расслоение массы).

| № п/п | Характеристика термопластичной массы | | Давление формирования, МПа | Температура формирования, °С | | | | |
|-------|--|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------|----|----|----|
| | Состав шихты, масс. % | Содержание связующего, об. % | | Вязкость, Па·с | Характер дефектов | | | |
| | | | | | 60 | 62 | 68 | 76 |
| 1 | 95% AlN, 5% Y ₂ O ₃ | 34,4 | 20 | — | " | " | " | " |
| 2 | " | " | " | 5 | " | " | " | " |
| 3 | 93% Si ₃ N ₄ , 7% MgO | 42,8 | 20 | — | " | " | " | " |
| 4 | " | " | " | 5 | " | " | " | " |
| 5 | 100% TiN (нано) | 63,4 | 17 | — | — | 5 | " | " |
| 6 | " | " | " | — | — | 5 | " | " |
| 7 | 40% TiN, 55% AlN, 5% Mo (нано) | 71,9 | 16 | — | — | 5 | " | " |
| 8 | " | " | " | — | — | 5 | " | " |
| 9 | 95% Si ₃ N ₄ , 5% AlN (нано) | 80,0 | 12 | — | — | — | 0 | " |
| 10 | " | " | " | — | — | — | 0 | " |
| 11 | 90% Si ₃ N ₄ , 10% TiN (нано) | 78,9 | 13 | — | — | — | 0 | " |
| 12 | " | " | " | — | — | — | 0 | " |
| 13 | 74,4% Si ₃ N ₄ , 5,6% MgO, 20% наноTiN | 46,7 | 19 | — | — | " | " | " |
| 14 | " | " | " | — | 5 | " | " | " |
| 15 | 55,8% Si ₃ N ₄ , 4,2% MgO, 40% наноTiN | 50,6 | 18 | — | — | " | " | " |
| 16 | " | " | " | — | 5 | " | " | " |

Оптимальным режимом спекания образцов из нанодисперсных порошка нитрида кремния и композиций порошков состава 95% Si_3N_4 -5% AlN , 95% Si_3N_4 -5% TiN , 90% Si_3N_4 -10% TiN является: температура 1700°C, изотермическая выдержка в течение 30 минут (рис. 4).

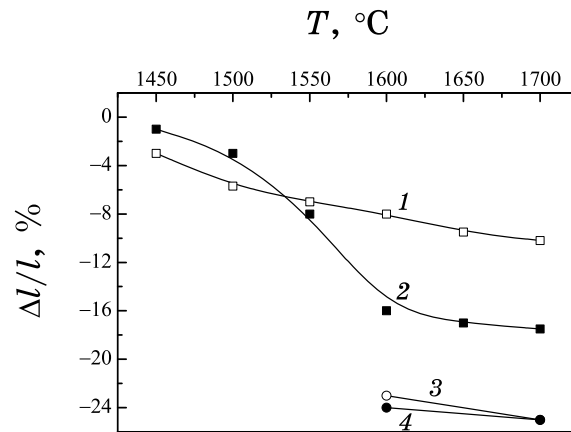


Рис. 4. Зависимость изменения размеров ($\Delta l/l$) образцов из нанодисперсных порошков от температуры спекания (T) при изотермической выдержке 60 мин.: (1) □ — 95 масс.% Si_3N_4 -5 масс.% AlN (холодное прессование); (2) ■ — 90 масс.% Si_3N_4 -10 масс.% TiN (холодное прессование); (3) ○ — 95 масс.% Si_3N_4 -5 масс.% AlN (ИФ); 4, ● — 90 масс.% Si_3N_4 -10 масс.% TiN (ИФ).

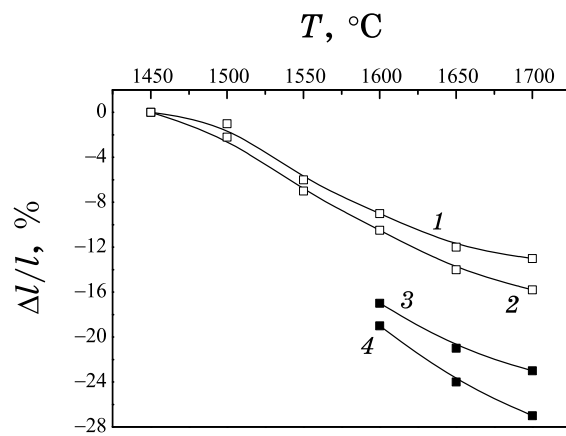


Рис. 5. Зависимость изменения размеров ($\Delta l/l$) образцов из микронанодисперсных композиций порошков состава 74,4 масс.% Si_3N_4 -5,6 масс.% MgO -20 масс.% TiN (1 — холодное прессование, 3 — ИФ), 55,8 масс.% Si_3N_4 -4,2 масс.% MgO -40 масс.% TiN (2 — холодное прессование, 4 — ИФ) от температуры спекания (T) при изотермической выдержке 60 мин.

Оптимальным режимом спекания образцов из микронанодисперсных композиций порошков состава 74,4% Si_3N_4 –5,6% MgO –20% TiN ; 55,8% Si_3N_4 –4,2% MgO –40% TiN является: температура 1700°C, изотермическая выдержка в течение 60 минут (рис. 5).

Установлено, что усадка образцов материалов, полученных инжекционным литьем, выше, чем образцов, полученных холодным прессованием, на $\cong 40\%$ (TiN), $\cong 60\%$ (Si_3N_4 – AlN), $\cong 30\%$ (Si_3N_4 – TiN), 40–45% (Si_3N_4 – MgO – TiN) (рис. 4–6).

Материалы, полученные методом ИФ, имеют более высокую пористость, однако увеличение пористости является незначительным (1–3%). При этом в образцах, полученных методом холодного прессования с последующим спеканием, наблюдается расслоение материала.

Исследована микроструктура полученных материалов. Установлено, что размер зерен в образцах нитрида титана составляет 200–1000 нм, в образцах материала системы Si_3N_4 – AlN — 100–200 нм в центральной части образца и менее 100 нм в периферийной области.

Изучено влияние технологических параметров ИФ на структурообразование материалов из нанопорошков в экспериментальных образцах сопел и колец различной конфигурации (рис. 6, табл. 3).

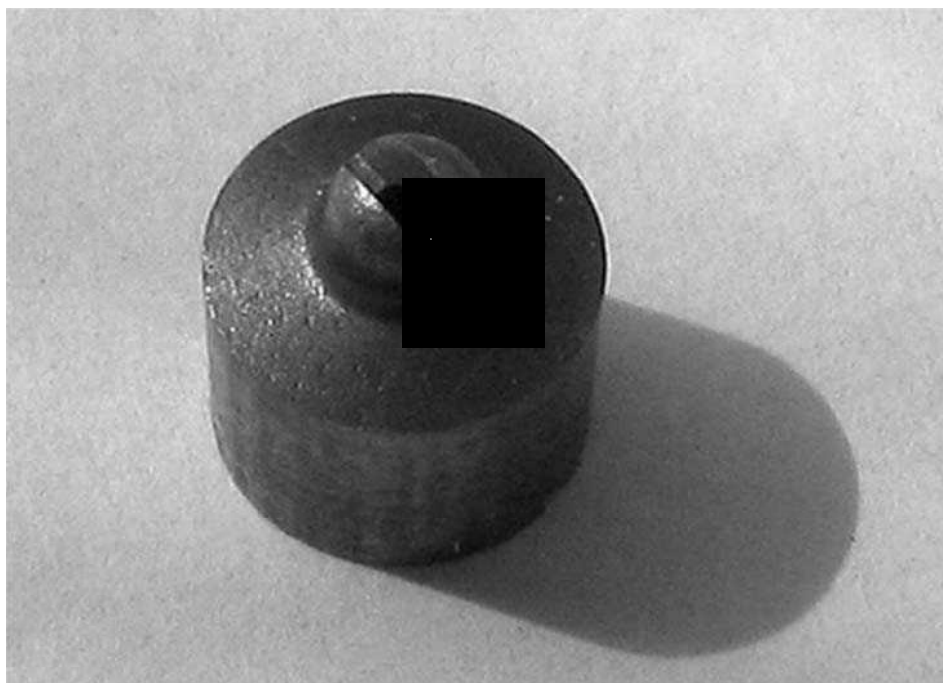


Рис. 6. Сопло для распыления краски.

ТАБЛИЦА 3. Влияние режимов инъекционного литья на характер дефектов в заготовках изделий (—" — нет заполнения, 5 — недолив, 0 — неслитины, " — нет дефектов).

| № п/п | Изделие | Состав шихты, масс. % | Содержание связующего, об. % | Давление, МПа | Характер дефектов | | |
|-------|------------------------|--|------------------------------|---------------|-------------------|----|----|
| | | | | | 68 | 76 | 82 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Сопло | 100% TiN | 63,4 | 2,0 | 5 | " | " |
| 2 | " | " | " | 9,5 | 5 | " | " |
| 3 | Сопло | 95 % Si ₃ N ₄ -5% AlN | 80,0 | 2,0 | — | 0 | " |
| 4 | " | " | " | 9,5 | — | 0 | " |
| 5 | Конусный элемент сопла | 55,8% Si ₃ N ₄ -4,2% MgO-40% наноTiN | 50,6 | 2,0 | 0 | " | " |
| 6 | " | " | " | 9,5 | 0 | " | " |
| 7 | Кольцо шарового крана | 55,8% Si ₃ N ₄ -4,2% MgO-40% наноTiN | 50,6 | 2,0 | 0 | " | " |
| 8 | " | " | " | 9,5 | 0 | " | " |

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Новиков, В. В. Ивженко, В. А. Попов, Г. Ф. Сарнавская, *Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы* (Киев: ИПМ НАН Украины: 2008), с. 104.
2. Н. В. Новиков, В. В. Ивженко, А. А. Лещук и др., *Сверхтвёрдые материалы*: № 5: 3 (2004).
3. В. В. Ивженко, В. А. Попов, Г. Ф. Сарнавская, *Сверхтвёрдые материалы*: № 3: 56 (2008).
4. В. В. Ивженко, *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения* (Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: 2008), вып. 11, с. 407.