

На правах рукописи



Муранов Александр Николаевич

**СВОЙСТВА ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ
ДЛЯ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ЗАГОТОВОК
ДЕТАЛЕЙ ИЗ ХРОМОМОЛИБДЕНОВОЙ СТАЛИ**

Специальность 05.16.06 –

Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Научный руководитель:	Семенов Борис Иванович доктор технических наук, профессор, профессор кафедры ракетно-космических композитных конструкций МГТУ им. Н.Э. Баумана, заслуженный работник высшего образования РФ
Официальные оппоненты:	Столин Александр Моисеевич доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией пластического деформирования неорганических материалов ИСМАН, заслуженный деятель науки Московской области Абузин Юрий Алексеевич кандидат технических наук, доцент, директор по науке ООО «Наноком», ведущий инженер кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»

Защита состоится 9 июня 2021 года в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.002.060.02, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью, с указанием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук



Калашников И.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. За счет сочетания производительности метода литья под давлением с универсальностью процесса спекания шихты порошков требуемого состава, технология инъекционного литья порошков (МІМ), объединившая достоинства методов традиционной порошковой металлургии и литья в металлические формы, стала серьезным конкурентом субтрактивным технологиям механообработки, традиционным технологиям литья и порошковой металлургии. В отличие от аддитивных технологий, МІМ-технология перспективна именно для серийного и массового производства точных деталей. Технологии инъекционного литья полимерно-порошковых смесей позволяют эффективно обеспечить массовое производство точных малогабаритных сложнопрофильных деталей, обладающих оптимальной себестоимостью и заданным комплексом свойств.

МІМ-технология основана на использовании специальной смеси полимерного связующего и порошков, называемой «фидсток», последующем формообразовании изделия впрыском этой смеси в полость литейной формы и отверждением отливки, извлечении отвержденной отливки («зеленая» деталь – деталь из полимера, наполненного порошком); удалении полимерного связующего («дебиндинг») и последующем спекании пористой порошковой заготовки («коричневой» детали), в результате чего получается «готовая» деталь. При необходимости, после спекания деталь подвергается финишной механической и химико-термической обработке.

Несмотря на более чем двадцатилетнюю мировую историю успешного применения и развития МІМ-технологии, её практическое освоение в России начато относительно недавно. Наиболее ранними отечественными исследованиями в области МІМ-технологии являются работы М.А. Крысь, В.А. Довыденкова, А.П. Амосова, А.Р. Самбурака, Б.И. Семенова, получившие дальнейший отклик в работах С. Н. Кулькова, А.Ю. Коротченко, С.В. Котомина, Е.А. Даренской, Б.Ю. Белоножкина, Д.Э. Хилкова, А.В. Камынина, А.Б. Семенова, А.А. Куцбаха и др. Информация о научно-теоретических основах технологии общедоступна. Однако информация частного и прикладного характера, определяющая составы и характеристики используемых материалов, параметры технологических режимов, весьма ограничена, часто содержится в режиме секрета производства, либо отсутствует вовсе. При этом разнообразие возможных сочетаний дисперсного наполнителя и полимерной смеси связующего приводит, как количественно, так и качественно, к существенному различию тех свойств фидстоков, которые влияют на выбор технологических режимов переработки и определяют качество конечной продукции – серийно производимых МІМ-методом металлических деталей. Следует подчеркнуть, что трудности в определении требуемых технологических режимов возникают, даже при использовании фидстоков, производимых на продажу мировыми лидерами МІМ-индустрии, если характеристики фидстоков не известны.

Подбор технологических режимов путем опытно-технологической отработки не всегда приводит к возможности выпуска качественных деталей. Потребность прогнозирования рациональных технологических режимов переработки фидстоков в качественные изделия с заданным уровнем свойств определила необходимость исследования комплекса характеристик фидстоков – функциональных композиционных материалов, формируемых благодаря своим реологическим свойствам.

Востребованным металлическим сплавом, детали из которого массово производятся МІМ-методом на территории России, является сплав 38ХМА – отечественный аналог зарубежных сталей 42CrMo4 и 4140. Однако отечественное МІМ-производство многих ответственных фасонных деталей из этого сплава остается для производителя проблемным. Практическая значимость работ по обеспечению качества и заданного комплекса свойств производимых МІМ-методом ответственных деталей из стали 38ХМА определила цель и основные задачи диссертационной работы.

Цель и задачи работы. Цель диссертационной работы – определение свойств порошково-полимерных смесей для выбора рациональных технологических режимов инъекционного формования композиционных заготовок деталей из стали 38ХМА.

Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1. Разработка вариантов состава полимерного связующего для порошково-полимерных смесей на основе российской компонентной базы.
2. Исследование свойств порошково-полимерных смесей (фидстоков), определяющих их технологичность и качество полученных инъекционным формованием композиционных заготовок деталей из стали 38ХМА.
3. Сравнительный анализ технологичности порошково-полимерных смесей на основе полимерного связующего, предназначенного для различных способов удаления (дебиндинга).
4. Исследование химического состава, микроструктуры и качества деталей из стали 38ХМА, полученных инъекционным формованием порошково-полимерных смесей (МІМ-методом).

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Показано, что возможными дефектами спеченных стальных МІМ-деталей, могут являться наследственные технологические дефекты, предупреждение возникновения которых возможно лишь за счет выбора рациональных технологических режимов инъекционного формования порошково-полимерных, что возможно лишь на основе изучения свойств формируемого материала и свойств его жидкой при литье дисперсионной составляющей – смеси полимерного связующего.
2. Впервые показано, что порошково-полимерные смеси на основе связующего для каталитического способа удаления более технологичны по своим теплофизическим и термомеханическим свойствам, чем порошково-полимерные смеси со связующим для растворно-термического удаления. Кинетические эффекты в тепловых процессах при переработке

таких порошково-полимерных смесей менее значимы, что облегчает их формуемость; скорость выравнивания температурного поля для них, напротив, – выше, что приводит к меньшим пространственным градиентам температурного поля в композиционных полуфабрикатах со связующим каталитического типа удаления. Температурный диапазон осуществления технологических операций, связанных с механическим воздействием на полуфабрикат со связующим каталитического типа удаления шире, а при извлечении из пресс-формы полуфабрикатов, обладающих более высокими механическими характеристиками, вероятность их повреждения снижена.

3. Установлено, что температурная зависимость вязкости шликеров со связующим на основе смеси полимеров определяется факторами с переменной мощностью, т.е. изменение вязкости с температурой происходит по различным механизмам с собственными релаксационными спектрами. Исходя из этого, показано, что принцип температурно-временной суперпозиции для фидстоков растворно-термического типа не применим, а исследование вязкости таких материалов должно выполняться в широком диапазоне скоростей сдвига и температур экспериментальными методами. Совместный анализ реологических свойств шликеров со связующим каталитического и растворно-термического типа удаления, показал, что шликеры на основе связующего растворно-термического типа обладают меньшей вязкостью, что может быть преимуществом при формировании тонкостенных изделий, однако отличающаяся в 1,5 раза чувствительность к градиенту скорости сдвига приводит к их меньшей устойчивости к «джетам» и ликвации компонентов при формировании изделий с элементами существенно различной площади сечения.

4. Впервые проведено сравнительное исследование $p\nu T$ -зависимостей для высоконаполненных полимерно-порошковых смесей со связующим растворно-термического и каталитического способов удаления. Для каждого из компонентов связующего количественно определено влияние давления на температуру фазового перехода и впервые установлена такая зависимость изменения давления от температуры $p(T)$, при которой порошково-полимерная смесь не претерпевает изменения своего удельного объема при формировании (нуль-изохора), что является необходимым условием компенсации объемной усадки формируемого материала на стадии подпитки и уплотнения композиционного полуфабриката.

Практическая и теоретическая значимость работы:

1. Показано, что химический состав спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, производимых методом инъекционного формования, обеспечивается в пределах допусков, установленных стандартами на сталь 38ХМА и её зарубежные аналоги. Установлено, что полученная МИМ-методом среднеуглеродистая хромомолибденовая сталь, обеспечивает твердость, не уступающую высококачественной конструкционной стали 38ХМА по ГОСТ 4543, что достигается за счет спекания и выбора режимов последующей ТО и ХТО спеченных деталей. МИМ-технология, таким

образом, пригодна для производства ответственных деталей из стали 38ХМА, обладающих при оптимальной себестоимости заданным уровнем свойств, сложной геометрической конфигурацией, высоким качеством поверхностей и размерной точностью.

2. Проведена квалификация порошково-полимерных смесей с различным типом связующего: определены их теплофизические, механические, реологические и $p\nu T$ -характеристики. Полученные результаты могут служить основой для компьютерного моделирования и совершенствования процессов литья композиционных заготовок различной номенклатуры деталей из аналогов стали 38ХМА.

3. Определены рациональные диапазоны температур для всех стадий процесса инжекционного формования композиционных полуфабрикатов и получена зависимость изменения давления от температуры $p(T)$, при которой порошково-полимерные смеси не претерпевают изменения своего удельного объема при формовании (нуль-изохора), что является необходимым условием для компенсации объемной усадки материала на стадии подпитки и уплотнения композиционного полуфабриката.

4. Показано, что использование порошково-полимерных смесей со связующим растворно-термического типа удаления предпочтительно для формования полуфабрикатов с относительно крупногабаритными элементами в которых существует риск образования усадочных дефектов. Использование фидстоков со связующим каталитического типа удаления, целесообразно для формования композиционных полуфабрикатов с тонкостенными геометрическими элементами.

5. Предложен и опробован вариант состава смеси полимерного связующего для фидстоков на основе отечественной компонентной базы.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечена использованием взаимодополняющих методов исследования; согласием теоретических результатов с экспериментальными данными; апробацией полученных результатов работы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования химического состава, микроструктуры и качества спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, полученных методом инжекционного литья полимерно-порошковых смесей (МІМ-методом).

2. Экспериментальные и расчетные данные по теплофизическим, механическим, реологическим и $p\nu T$ -характеристикам полимерно-порошковых смесей, используемых для формования методом инжекционного литья деталей из аналогов стали 38ХМА.

3. Результаты сравнительного анализа технологичности фидстоков на основе порошков аналогов стали 38ХМА и полимерных связующих смесей, предназначенных для различного способа удаления (дебиндинга).

4. Результаты исследования полимеров отечественной номенклатуры, пригодных для смеси связующего фидстоков и предназначенных для растворно-термического удаления.

Личный вклад автора. Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором либо при его определяющем участии. Автором осуществлена постановка цели и задач исследования; вклад автора заключается в исследовании теплофизических, механических, реологических и $p\nu T$ -свойств полимерно-порошковых смесей, используемых для формования методом инъекционного литья заготовок деталей из аналогов стали 38ХМА; в сравнительном анализе технологичности фидстоков на основе порошков аналогов стали 38ХМА и полимерных смесей связующего с различным способом удаления; в разработке вариантов состава полимерного связующего на основе отечественной компонентной базы для фидстоков с растворно-термическим типом удаления связующего; в подготовке публикаций по выполненной работе.

Апробация работы. Отдельные результаты диссертации были представлены на: Всеросс. научно-техн. конф. «Современные жаропрочные деформируемые никелевые и интерметаллидные сплавы, методы их обработки» (Москва, 2015 г.); на XL Академических чтениях по космонавтике, посвященных памяти академика С.П. Королёва и других выдающихся отечественных ученых (Москва, 2016 г.); на Всеросс. научной конф. «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» (Москва, 2015 и 2018 гг.); на IV-й Международной научно-практической конф. «Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн-2017» (Тамбов, 2017 г.); на V конф. молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Москва, 2017 г.); на V Международной конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (Москва, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 19 научных работ (7 тезисов докладов и материалов конференций и 12 статей), из них 3 статьи в БД Scopus и 9 статей в журналах из списка ВАК РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация включает введение, пять глав, заключение и общие выводы. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка и 21 таблицу, список литературы включает 167 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая ценность проведенных исследований, дана общая характеристика работы и кратко описаны выносимые на защиту результаты.

В первой главе представлен информационно-аналитический обзор, посвященный технологии производства точных фасонных малогабаритных деталей из металлов и керамик МИМ-методом. В табл. 1 показаны типичные характеристики МИМ-деталей, при которых МИМ-технология более эффективна, чем традиционные технологии заготовительных производств машиностроения.

Таблица 1

Типичные характеристики деталей, производимых МІМ-способом

Характеристика	Минимум	Рекомендуемое значение	Максимум
Масса детали, г	0,03	10-15	300
Характерный размер, мм	2	25	150
Толщина стенок, мм	0,025	5	15
Допустимое отклонение, %	0,2	0,5	1
Достижимая плотность, %	93	98	100
Объем производства, шт.	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^8$

Хотя информация о научно-теоретических основах МІМ-технологии общедоступна, отечественное производство многих ответственных МІМ-деталей зачастую остается для производителя проблемным, что приводит к необходимости прогнозирования рациональных технологических режимов производства качественных МІМ-изделий с заданным комплексом свойств. В частности, одним из востребованных отечественных сплавов для производства МІМ-деталей является рассматриваемый в работе сплав 38ХМА (аналог зарубежных сталей марок 42CrMo4 и 4140).

Во второй главе описаны объекты исследования и используемые в работе методики испытаний и исследовательское оборудование. В соответствии с целью работы объектами исследования являются:

- формуемые полимерно-порошковые смеси (фидстоки) на основе порошковых аналогов стали 38ХМА и различного полимерного связующего;
- спеченные детали из порошковых аналогов среднеуглеродистой хромомолибденовой стали 38ХМА, отформованные методом инжекционного литья полимерно-порошковых смесей.

Для изучения качества спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, изготовленных по МІМ-технологии, были выбраны «проблемные» детали, планируемые к серийному производству: деталь «Фиксатор» и деталь «Втулка центрирующая», конструкция которых показана на рисунке 1.

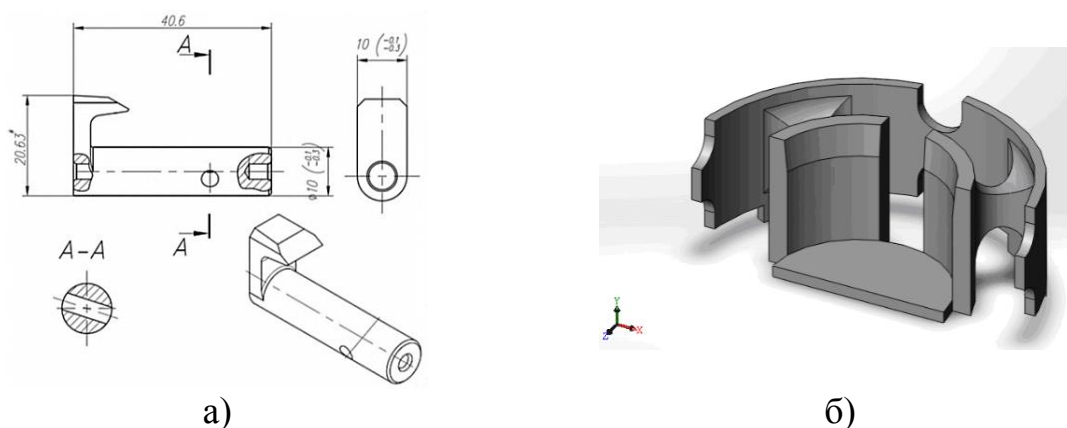


Рисунок 1 – Конструкция производимых МІМ-методом спеченных деталей «Фиксатор» (а) и «Втулка центрирующая» (б) из аналога стали 38ХМА

Принципиальное различие выбранных деталей заключается в их массово-габаритных характеристиках: деталь «Втулка центрирующая» представляет собой тонкостенное изделие сложной формы, а деталь «Фиксатор», напротив, имеет относительно простую конфигурацию, но отличается наличием сплошной массивной части. Указанные различия формы и размеров деталей при их изготовлении приводят к различию процессов тепло- и массопереноса при литье, приводят к различным полям усадочных деформаций в материале на стадии уплотнения зеленой детали-заготовки и стадии спекания.

Производимые МИМ-методом детали из аналогов стали 38ХМА возможно изготовить с применением фидстоков зарубежного производства, т.к. фидстоки-аналоги российского производства отсутствуют. Указанные детали изготовлены МИМ-методом с использованием фидстока МИМ-4140, производимого компанией «ТСК» (Доминиканская республика), альтернативой которому является фидсток Catamold 42CrMo4, производимый компанией BASF (Германия). Названные композиционные порошково-полимерные материалы (фидстоки), наряду со спеченными МИМ-деталью из порошковых аналогов стали 38ХМА, также являются объектами исследования. Оба фидстока имеют в своей основе приблизительно 62 об. % порошка с практически идентичным гранулометрическим составом (Рис. 2).

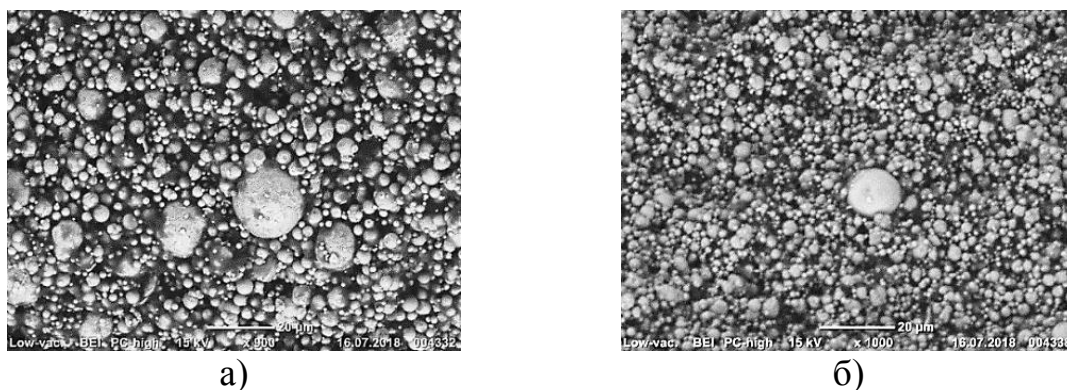


Рисунок 2 – РЭМ-изображения микроструктуры порошково-полимерных смесей: а) – фидстока МИМ-4140; б) – фидстока Catamold 42CrMo4

Принципиальное различие фидстоков заключается в типе полимерной смеси связующего: фидсток МИМ-4140 изготовлен с использованием связующего, предназначенного для растворно-термического способа удаления, а фидсток Catamold 42CrMo4 – со связующим для каталитического способа дебиндинга. Для названных способов дебиндинга используют различные по составу смеси полимерного связующего и, как следствие различной технологии дебиндинга, – различное оборудование. Для фидстока МИМ-4140 со связующим растворно-термического типа используется воск-полиолефиновая полимерная смесь, а полимерным связующим в фидстоке Catamold 42CrMo4 каталитического типа является полиоксиметилен с малым количеством аддитивов.

Третья глава работы посвящена исследованию качества полученных МІМ-методом спеченных деталей из порошковых аналогов стали 38ХМА.

Химический состав спечённой стали 38ХМА контролировался методом оптико-эмиссионной спектроскопии при помощи искрового оптико-эмиссионного спектрометра «Bruker Elemental Fe110», а содержание углерода было уточнено измерением на приборе «Bruker G4 Icarus CS HF», принцип работы которого основан на ТВЧ-выжигании исследуемой пробы в потоке кислорода с последующим ИК-анализом газообразных продуктов сгорания. Исследование химического состава спеченных МІМ-деталей из аналогов стали 38ХМА показало, что их химический состав достаточно точно обеспечивается в пределах допусков, установленных стандартами на сталь 38ХМА и её зарубежные аналоги (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав полученной МІМ-методом стали и его сравнение с допусками стандартов на состав стали 38ХМА и её зарубежные аналоги

Сталь конструкционная 38ХМАи её аналоги	Массовая доля элементов, %						
	C*	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
Результаты измерения	0,4102 ± 0,0045	0,321 ± 0,012	1,015 ± 0,057	0,031 ± 0,009	1,128 ± 0,017	0,227 ± 0,015	96,54 ± 0,057
Сталь 38ХМА ГОСТ 4543-71	от 0,35 до 0,42	от 0,17 до 0,37	от 0,35 до 0,65	до 0,03	от 0,90 до 1,30	от 0,20 до 0,30	ост.
МІМ-4140 MPIF standard 35	от 0,30 до 0,50	до 0,60	до 1,00	–	от 0,80 до 1,20	от 0,20 до 0,30	ост.
AISI 4140 UNS G414000	от 0,38 до 0,43	от 0,15 до 0,30	от 0,75 до 1,0	до 0,05	от 0,80 до 1,10	от 0,15 до 0,25	ост.

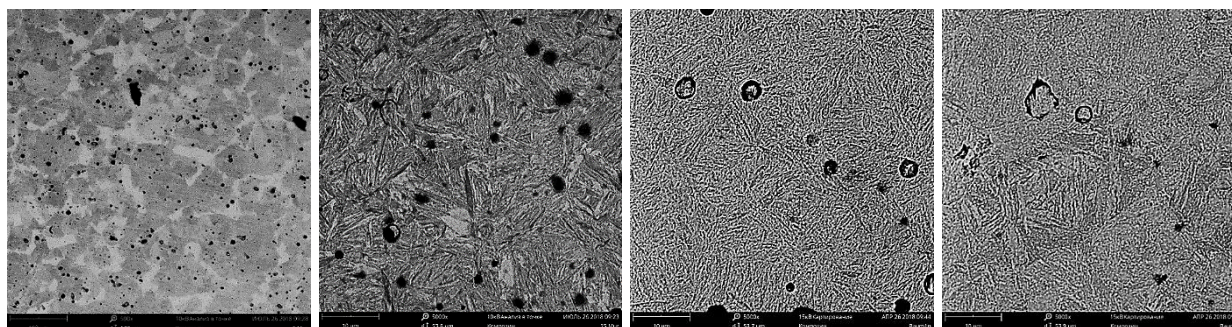
Так как свойства стали в МІМ-детали могут отличаться от свойств аналогов, произведенных с помощью других процессов порошковой металлургии, могут отличаться от непрерывнолитых и деформируемых аналогов, далее для хромомолибденовой стали 38ХМА в полученных МІМ-методом изделиях было изучено влияние термической и химико-термической обработки на структуру и свойства. Образцы для исследования влияния ТО и ХТО на структуру и свойства спечённого аналога стали 38ХМА были изготовлены в условиях промышленного МІМ-производства. Спекание образцов осуществлялось в течение 3 часов при температуре 1350 °С в атмосфере азота при абсолютном давлении 80 кПа.

Полученные МІМ-методом образцы спеченной стали 38ХМА были подвергнуты закалке в масле и последующему отпуску при четырех различных температурах, в соответствии с режимами, указанными в таблице 3. Для термической обработки образцов использовали лабораторную муфельную печь типа «СНОЛ», а в качестве закалочной среды применяли масло типа «МЗМ». Влияние температуры отпуска на микроструктуру стали 38ХМА после закалки в масло показано на рис. 3.

Таблица 3

Режимы термообработки полученных МИМ-методом образцов стали 38ХМА

Маркировка на рис. 3	Закалка				Отпуск в воздушной атмосфере	
	Нагрев в воздушной атмосфере		Охлаждение в закалочной среде масла		Температура	Время
	Температура	Время	Температура	Время		
б)	850 °С	35 мин	20 °С	>3 мин	160 °С	1,5 ч
в)					400 °С	
не показана					500 °С	
г)					600 °С	



а) – ×500

б) – ×5000

в) – ×5000

г) – ×5000

Рисунок 3 – Эволюция микроструктуры спеченной стали 38ХМА (а) после её закалки с температуры 850 °С и отпуска при различных режимах: б) – отпуск 160 °С; в) – отпуск 400 °С; г) – отпуск 600 °С

Установлено, что полученная МИМ-методом спеченная сталь 38ХМА обладает крупнозернистой феррито-перлитной микроструктурой (Рис. 4 а), что характерно для доэвтектоидных сталей. В структуре наблюдается близкое соотношение долей феррита и перлита, хотя доля перлита несколько выше ($\approx 55\%$), при этом феррит располагается в виде толстой сетки по границам перлитных зерен, что характерно для нормализованной структуры.

После низкого отпуска спеченная сталь 38ХМА обладает (Рис. 4 б) структурой мелкоигльчатого мартенсита, а после термического улучшения, включающего закалку и высокий отпуск, в спеченной стали 38ХМА наблюдаются (Рис. 4 в-г) характерные микроструктуры дисперсного перлита: троостита (при 400 °С) и сорбита (500-600 °С) отпуска. При этом наблюдаемые троостит и сорбит отпуска преимущественно содержат пластинчатые, а не зернистые карбидные частицы, что, по-видимому, связано с тем, что сочетающиеся со сфероидизацией карбидной фазы процессы рекристаллизации затруднены из-за легирования молибденом и хромом.

Влияние температуры отпуска на твердость стали 38ХМА после закалки показано на рис. 4. Определение твердости полученной МИМ-методом стали 38ХМА проводилось по ГОСТ 9450. Было показано, что выбор рациональных режимов ТО деталей, полученных МИМ-методом, может обеспечить характеристики стали 38ХМА, соответствующие ГОСТ 4543.

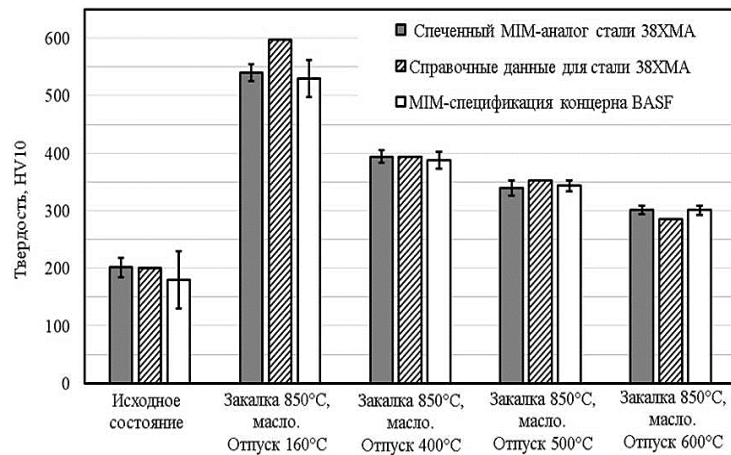


Рисунок 4 – Влияние температуры отпуска на твердость стали 38ХМА, планками погрешностей обозначены границы доверительного 2σ -интервала;

Тем не менее, при изготовлении детали МИМ-методом её материал претерпевает существенные технологические переделы и как следствие, – в материале детали могут возникать различные дефекты, которые могут наследоваться и развиваться на каждой из технологических стадий МИМ-процесса. К числу таких наследственных технологических макродефектов, недопустимых для ответственных стальных деталей, можно отнести линии спаев и усадочные раковины, выявленные в исследуемых «проблемных» МИМ-деталях «Втулка центрирующая» и «Фиксатор» (Рис. 5).

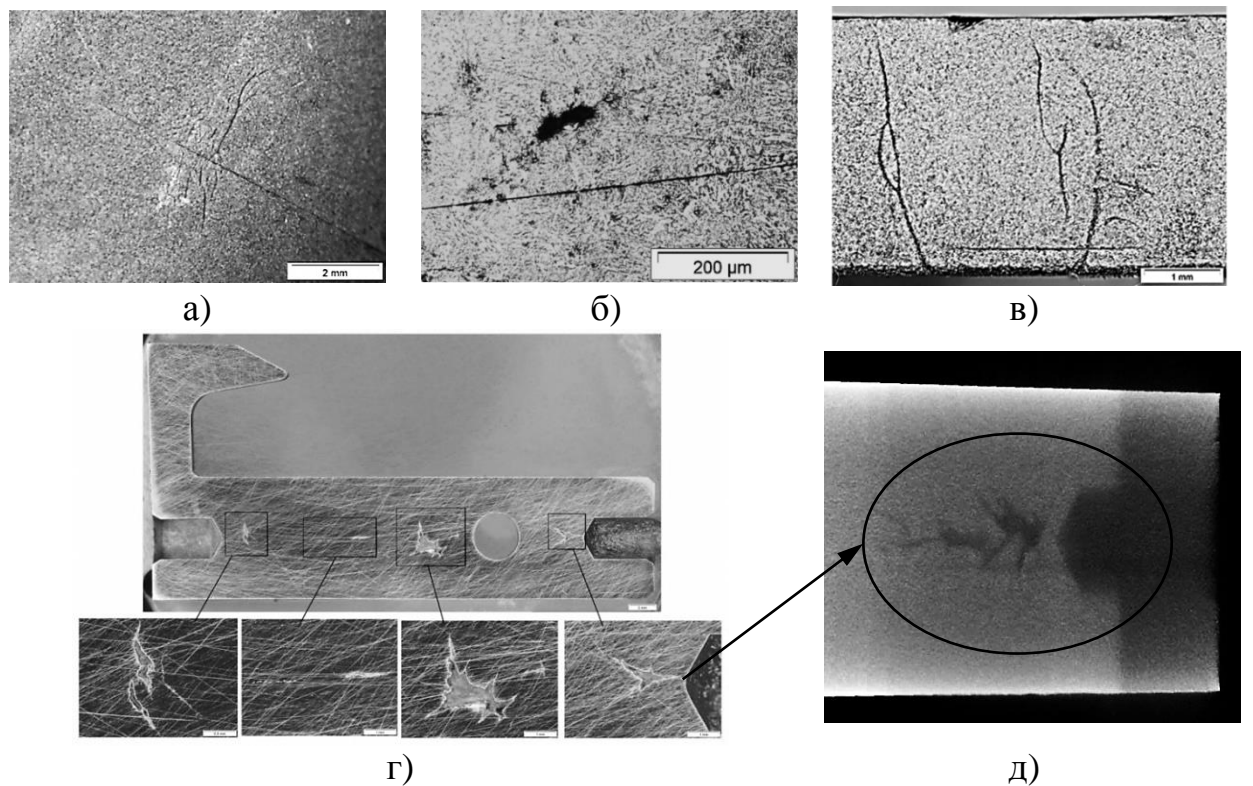


Рисунок 5 – Наследственные технологические макродефекты в полученных МИМ-методом деталях из стали 38ХМА «Втулка центрирующая» (а-в) и «Фиксатор» (г); дефект в композиционной заготовке – (д)

Результаты неразрушающего контроля методом рентгеновской микротомографии (Рис. 5 д) подтвердили, что макродефекты в материале спеченной детали образуются еще на стадии литья под давлением композиционной заготовки – зеленой детали. Таким образом, усадочные макропоры и линии спая, выявленные в спеченных МИМ-деталях – это наследственные технологические дефекты, предупреждение возникновения которых возможно лишь за счет выбора рациональных технологических режимов литьевого формования композиционных заготовок с учетом конструкции пресс-формы и её литниковой системы. Для каждого конкретного производимого МИМ-методом изделия, выбор рациональных технологических режимов формования возможен лишь на основе изучения свойств формуемого материала – фидстока и свойств его жидкой при литье дисперсионной составляющей – полимерного связующего.

В четвертой главе приведены результаты исследования свойств и структуры композиционных материалов – порошково-полимерных смесей, используемых для формования методом инъекционного литья деталей из аналогов стали 38ХМА; экспериментальным и расчетным путем определены их теплофизические, реологические, механические и $p\nu T$ -характеристики.

Температуры фазовых переходов (Табл. 4) компонентов полимерных смесей связующего исследуемых фидстоков МИМ-4140 и Catamold 42CrMo4 были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводились по методике ГОСТ Р 55134 (ИСО 11357-1) с темпом нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона при скорости продувки измерительной ячейки 50 мл/мин на приборе ДСК «Netzsch DSC 204F1». Значения, указанные в табл. 4 в скобках, согласно ГОСТ Р 55134 являются интерполированными температурами, а остальные значения определены исходя из производной теплового потока по температуре. Измеренные калориметрические кривые (Рис. 6 а) позволили рассчитать температурные зависимости доли жидкой дисперсионной фазы в фидстоках (Рис. 6 б).

Таблица 4

Характеристики плавления компонентов связующего фидстоков

Тип компонента полимерной смеси связующего фидстока	Воск в фидстоке МИМ-4140	Полипропилен в фидстоке МИМ-4140	Полиоксиметилен в фидстоке Catamold 42CrMo4
Характеристика	Значение		
Температура начала плавления T_{M1} , °С	47 (59)	123 (139)	116 (161)
Температура пика плавления T_{M2} , °С	66	151	166
Температура конца плавления T_{M3} , °С	(74) 86	(160) 166	(173) 188
Удельная теплота плавления, кДж/кг	3,68	2,68	17,21

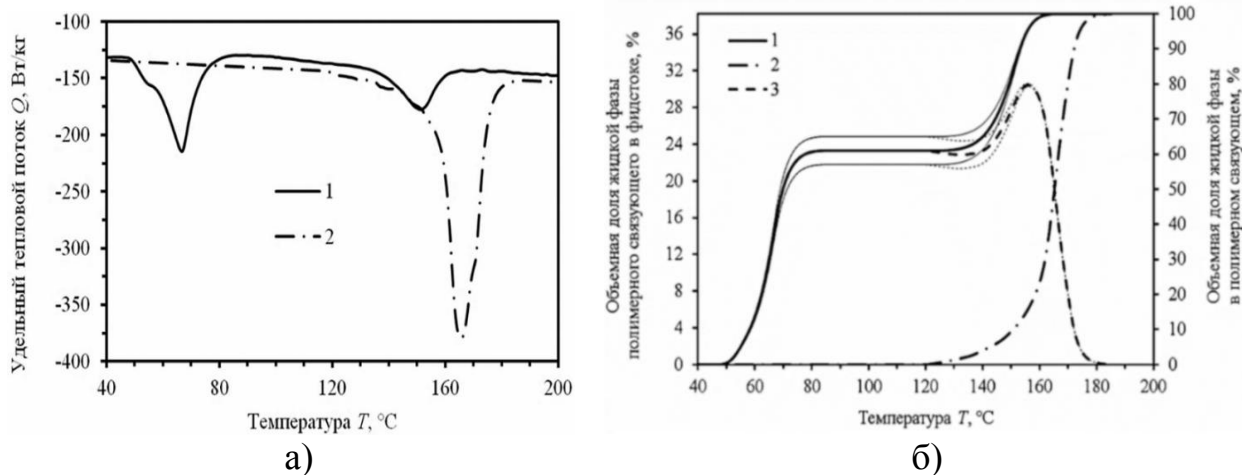


Рисунок 6: а) – Калориметрические кривые фидстоков при нагреве;
 б) – Зависимости объемной доли жидкой фазы от температуры;
 1 – для фидстока МИМ-4140; 2 – для фидстока Catamold 42CrMo4;
 3 – разность объемных долей жидкой фазы в исследуемых фидстоках

Расчетная оценка удельной теплоемкости фидстоков была получена на основе уравнений типа «правило смеси» (Рис. 7 а), а уточненные значения удельной теплоемкости фидстоков были получены в соответствии с методикой измерений ГОСТ Р 55134 (ИСО 11357-1) по методу отношений, для чего все ДСК-измерения проводились с использованием эталонных калибровочных образцов; предел относительной погрешности определения удельной теплоемкости составлял при этом менее $\pm 3\%$ (Рис. 7 а).

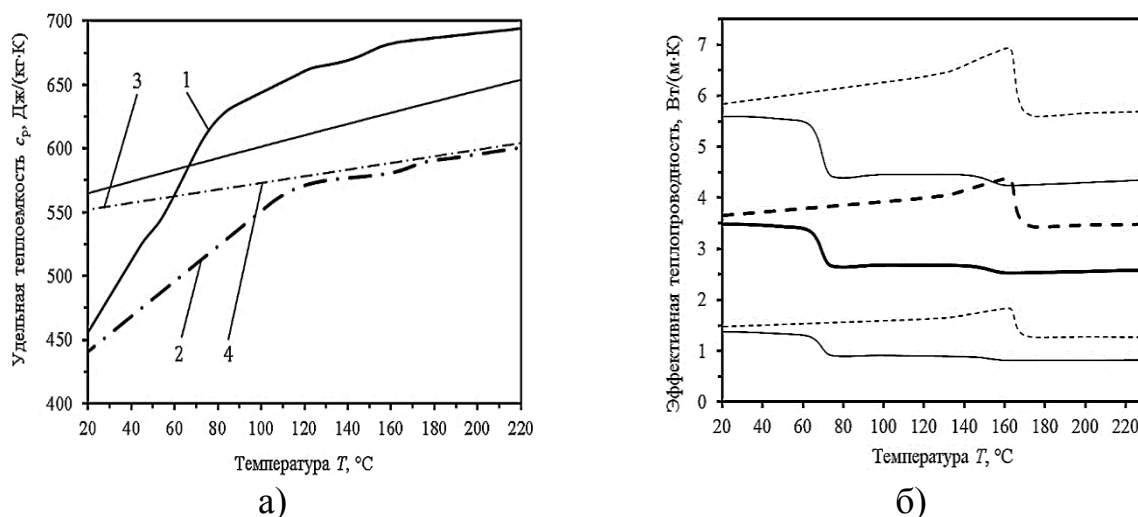


Рисунок 7 – Температурные зависимости теплофизических свойств фидстоков:
 а) – удельная теплоемкость фидстоков, где 1 – экспериментальная МИМ-4140;
 2 – экспериментальная Catamold 42CrMo4; 3 – расчетная МИМ-4140;
 4 – расчетная зависимость для фидстока Catamold 42CrMo4;
 б) – Двусторонние оценки и среднее значение эффективной теплопроводности фидстоков, где сплошные линии соответствуют фидстоку МИМ-4140, а пунктирные линии – фидстоку Catamold 42CrMo4

Расчетные оценки для величины эффективной теплопроводности фидстоков (Рис. 8 б) были получены на основе вариационных соотношений для композитных сред, позволяющих для представительного элемента объема композиционного материала с известным содержанием компонентов получить двусторонние асимптотические «верхние» и «нижние» оценки его эффективных физических макрохарактеристик. Для устранения расчетной неопределенности в значении эффективной теплопроводности фидстоков было проведено экспериментальное определение сопряженной физической величины – температуропроводности. Измерение температуропроводности фидстоков было выполнено в соответствии со стандартом ASTM E1461 методом лазерной вспышки (LFA) на установке «Netzsch LFA427» с пределом относительной погрешности измерения $\pm 2\%$. Измеренные при различных температурах, вплоть до пластикации, значения температуропроводности фидстоков Catamold 42CrMo4 и MIM-4140 показаны на рис. 8 вместе с расчетными двусторонними оценками.

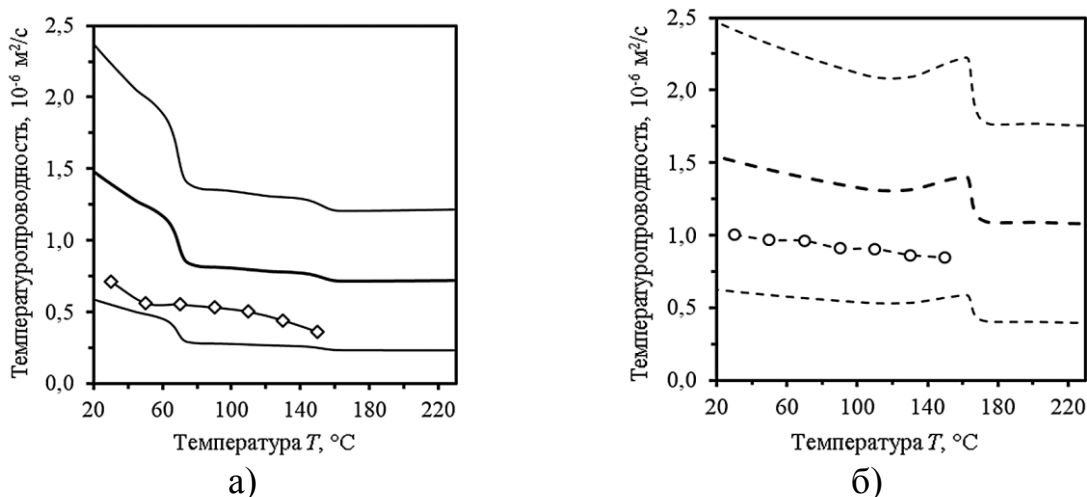


Рисунок 8 – Расчетные двусторонние оценки и среднее значение эффективной температуропроводности фидстоков: а) – фидстока MIM-4140; б) – фидстока Catamold 42CrMo4. Маркерами показаны экспериментально измеренные значения температуропроводности

В результате сравнения теплофизических характеристик фидстоков установлено, что в диапазоне температур переработки фидсток Catamold 42CrMo4 обладает на 6-16 % меньшей удельной теплоемкостью, однако эффективная теплопроводность у Catamold 42CrMo4 на 40-70 % больше. Установлено, что в диапазоне от 80 $^{\circ}\text{C}$ до 220 $^{\circ}\text{C}$ температуропроводность Catamold 42CrMo4 в 1,5-2,0 раза больше; в этой же области температур фидсток Catamold 42CrMo4 обладает в 1,1-1,3 раза большей тепловой инерцией. Сделан вывод, что в неравновесных условиях при литье и подпрессовке фидстоков кинетические эффекты в тепловых процессах менее значимы для фидстока Catamold 42CrMo4; при этом скорость выравнивания температурного поля в теле отливки из фидстока Catamold 42CrMo4

существенно выше, чем в отливке из фидстока МІМ-4140. В результате установлено, что фидстоки на основе полимерных связующих смесей для каталитического способа дебиндинга более технологичны из-за своих теплофизических свойств, чем фидстоки с полимерными связующими смесями растворно-термического типа. Показано, что теплофизические свойства фидстоков с одинаковыми порошками-наполнителями во многом определяются именно теплофизическими свойствами связующего.

Помимо теплофизических свойств фидстока, включая температуры фазовых переходов компонентов полимерного связующего, определяющими для стадии заполнения полости литейной формы являются реологические свойства пластицированного фидстока – шликера. Эти характеристики, дополненные $\rho\nu T$ -характеристиками, являются основой для компьютерного моделирования и оптимизации процессов формование композиционных заготовок различных деталей из стали 38ХМА, производимых МІМ-методом из исследуемых фидстоков. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для фидстока МІМ-4140, используемого для производства МІМ-деталей «Фиксатор» и «Втулка центрирующая», измеряли на капиллярном реометре «Dynisco LCR 7000», а кривые течения сравниваемого фидстока Catamold 42CrMo4 были известны по литературным данным (Рис. 9). Анализ кривых течения (Рис. 9) показал, что фидстоки растворно-термического типа обладают приблизительно на порядок меньшей вязкостью, что является преимуществом при формовании тонкостенных изделий, однако это может делать их менее устойчивыми к «джетам» и ликвации компонентов при больших градиентах скоростей сдвига при формовании изделий с элементами существенно различного сечения.

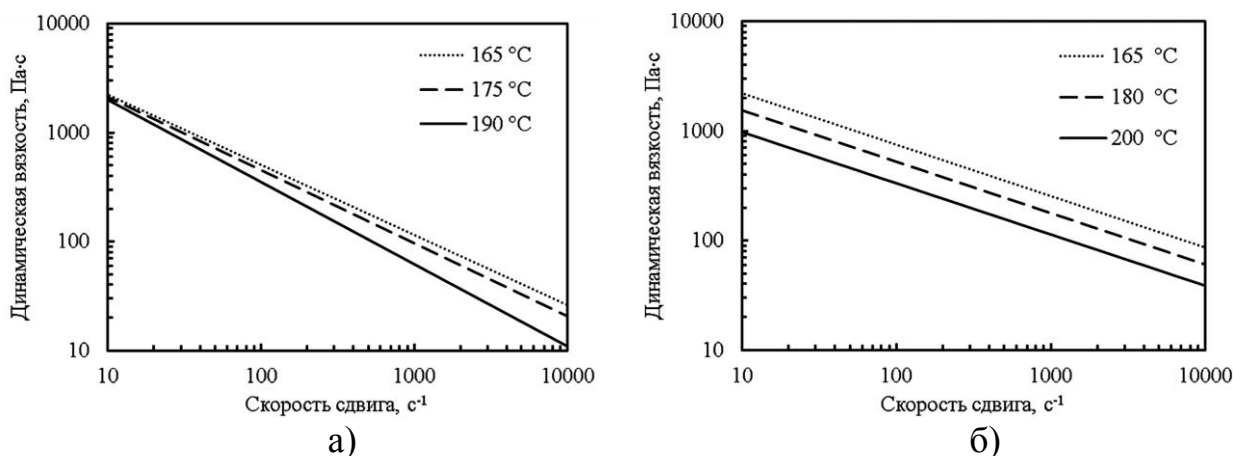


Рисунок 9 – Кривые течения сравниваемых фидстоков:
а) – МІМ-4140; б) – Catamold 42CrMo4

Управляющим параметром на стадии заполнения пресс-формы является расход в рабочем цилиндре машины ЛПД, а фактически – скорость потока на входе в литниковую систему, в связи с чем, важна именно зависимость вязкости формуемого материала от скорости сдвига (Рис. 9). Затем, – в момент, когда полость пресс-формы уже заполнена на 98-99%, происходит

переключение машины ЛПД на управление давлением и осуществляется сжатие полимерно-порошковой смеси, необходимое для компенсации объемной усадки зеленой детали при охлаждении и затвердевании расплава в форме. В этой связи, важнейшей характеристикой формуемого материала становится зависимость его вязкости от температуры, определяющая момент «перемерзания» литниково-питающей системы при температуре нижней границы вязкотекучего состояния материала, называемой температурой нулевой жидкотекучести. Для определения этой температуры при помощи ротационного реометра «Malvern Kinexus Pro» типа «конус-плоскость» было проведено измерение зависимости вязкости фидстока от температуры (Рис. 10 а).

На полученной зависимости вязкости фидстока МММ-4140 (Рис. 10 а) выделяется область резкой температурной релаксации со значительным понижением вязкости, завершающимся при температуре $T_{M1} = 123 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует началу плавления полипропилена в полимерной связующей смеси фидстока и является для исследуемого материала температурой нулевой жидкотекучести. Температурная зависимость вязкости фидстока МММ-4140 (Рис. 10 а) показывает, что в условиях нормальной атмосферы при температуре выше $T_D = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается повышение вязкости, связанное с деструкцией воска в составе связующего. Это ограничивает максимальную температуру переработки исследуемого фидстока.

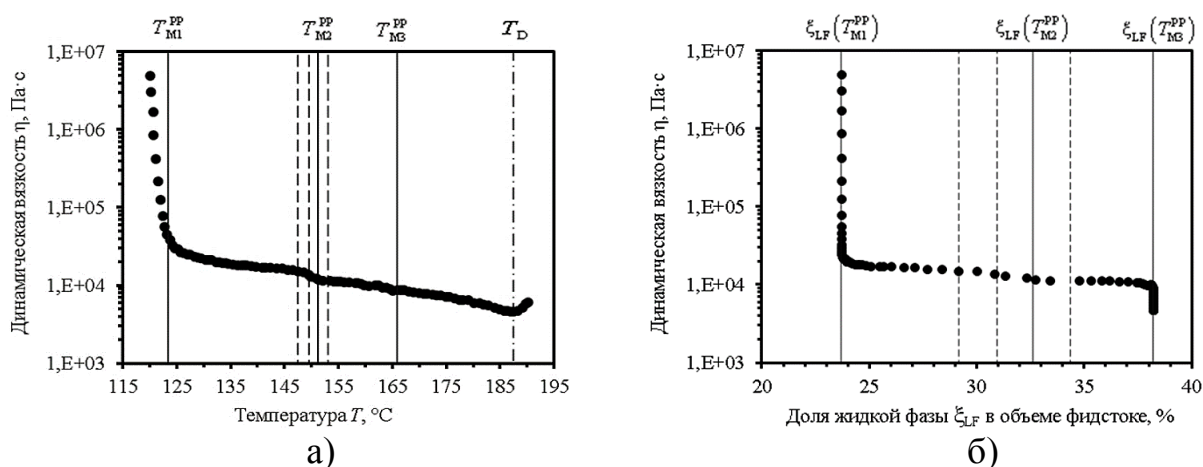


Рисунок 10 – Зависимость динамической вязкости фидстока МММ-4140:
а) – от температуры; б) – от объемной доли жидкой фазы

Изменение вязкости фидстока МММ-4140 с воск-полипропиленовым связующим при повышении температуры является двухфакторным процессом и связано с факторами переменной мощности: с термической активацией жидкой фазы и с изменением её объемной доли, включая изменение доли структурно свободной части. Полученная ранее температурная зависимость объемной доли жидкой фазы в фидстоке позволила построить (Рис. 11 б) зависимость вязкости фидстока от объемной доли жидкой фазы и определить для него условные границы различных

режимов изоструктурного течения. Сравнение значений кажущейся энергии активации вязкого течения исследуемых фидстоков позволило сделать вывод, что процессы структурообразования в фидстоке Catamold 42CrMo4 с энергией активации течения $E_{FA} = 64,5 \pm 0,5$ кДж/моль выражены в большей степени, чем в фидстоке МІМ-4140 с $E_{FA} = 39,5 \pm 0,5$ кДж/моль, для которого эта величина сопоставима со значениями для ненаполненных полиолефинов. Реологические характеристики фидстоков позволили сформулировать для них следующие технологические рекомендации: температура фидстока МІМ-4140 в цилиндре машины ЛПД должна быть в диапазоне от 170 до 185 °С, этот же показатель для Catamold 42CrMo4 должен составлять 180-190 °С.

Для определения температуры, пригодной для бездефектного извлечения отформованной композиционной заготовки из полости пресс-формы, а также определения интервала температур, обеспечивающих релаксацию остаточных напряжений в теле уплотненного полуфабриката, для фидстоков МІМ-4140 и Catamold 42CrMo4 методом динамического механического анализа было проведено исследование их термомеханических характеристик. Экспериментальные температурные зависимости (Рис. 11 а) модуля упругости $E'_F(T)$ и модуля потерь $E''_F(T)$ фидстоков были получены по ГОСТ Р 56801 (ISO 6721-1) методом трехточечного изгиба образцов при синусоидальной нагрузке 1 Гц и изменении температуры с темпом 5 К/мин на приборе «Netzsch DMA 242».

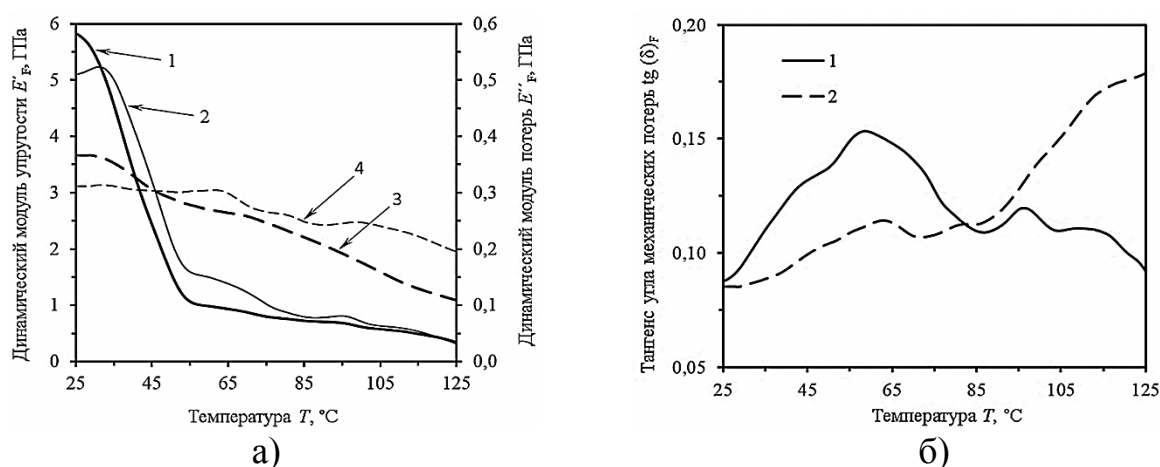


Рисунок 11 – Термомеханические характеристики исследуемых фидстоков:
а) – динамические модули упругости и потерь при трехточечном изгибе, где:
1 – динамический модуль упругости $E'_F(T)$ фидстока МІМ-4140;
2 – динамический модуль потерь $E''_F(T)$ фидстока МІМ-4140;
3 – динамический модуль упругости $E'_F(T)$ фидстока Catamold 42CrMo4;
4 – динамический модуль потерь $E''_F(T)$ фидстока Catamold 42CrMo4;
б) – коэффициенты $\text{tg} \delta_F$ механических потерь в материале, где:
1 – $\text{tg} \delta_F$ фидстока МІМ-4140; 2 – $\text{tg} \delta_F$ фидстока Catamold 42CrMo4

Температурные зависимости динамического модуля $E'_F(T)$ и $E''_F(T)$ материала связаны с величиной тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta_F$ соотношением $\text{tg} \delta_F = E'_F(T) / E''_F(T)$, что позволяет для каждого исследуемого

фидстока определить значение тангенса угла механических потерь, характеризующего относительную роль пластической (вязкой) и упругой деформаций (Рис. 11 б). Полученные зависимости (Рис. 11) позволили определить, что для фидстока ММ-4140 рекомендуемая температура извлечения композиционного полуфабриката из полости пресс-формы должна быть менее 40 °С, а для фидстока Catamold 42CrMo4 – менее 80 °С. Таким образом, температурный диапазон осуществления технологических операций, связанных с механическим воздействием на полуфабрикат из фидстока каталитического типа шире, чем для растворно-термического типа, а при извлечении из пресс-формы полуфабрикатов с более высокими механическими характеристиками опасность их повреждения снижена, что говорит об их большей технологичности по термомеханическим свойствам.

При охлаждении отформованной порошково-полимерной детали от температуры нулевой жидкотекучести фидстока и вплоть до температуры извлечения из полости пресс-формы, происходит уже некомпенсируемая стесненная усадка её материала. Для оценки величины этой усадки методом линейной дилатометрии были получены зависимости КЛТР каждого из исследуемых фидстоков. Измерения КЛТР (Рис. 12 а) проводились при помощи термомеханического анализатора «ТМА/SDTA 840» фирмы «Mettler Toledo» в соответствии с методикой и требованиями ГОСТ 32618.2 (ISO 11359-2) при изменении температуры с темпом 5 К/мин в атмосфере гелия.

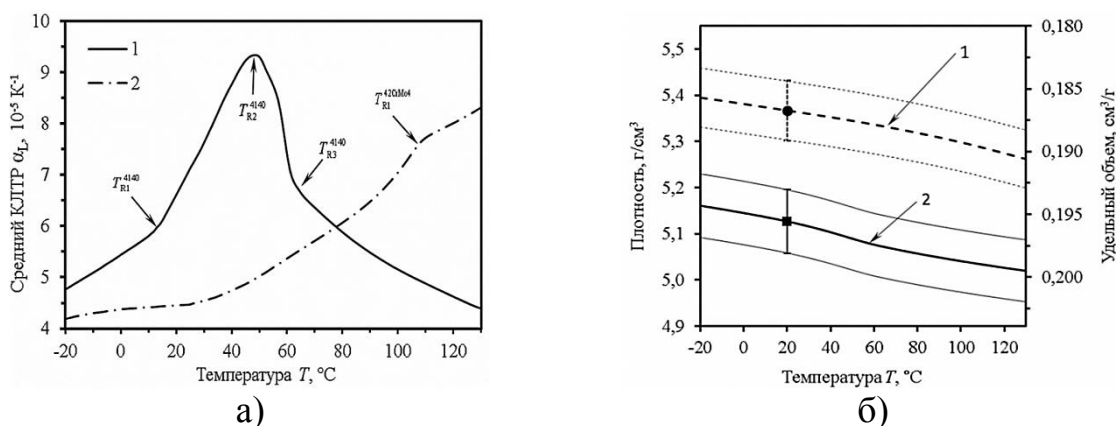


Рисунок 12: а) – Температурные зависимости среднего КЛТР фидстоков, где 1 – фидсток ММ-4140; 2 – фидсток Catamold 42CrMo4; б) – Температурные зависимости удельного объема фидстоков, где 1 – Catamold 42CrMo4; 2 – ММ-4140. Маркерами показаны результаты пикнометрических измерений с доверительными 3σ-интервалами

Температурные зависимости среднего КЛТР и точное измерение плотности по методике ГОСТ Р 57844-2017 (ISO 12154:2014) при помощи гелиевого пикнометра марки «G-DenPyc 2900» с пределом инструментальной погрешности ± 0,02 %, позволили оценить изменение удельного объема фидстоков (Рис. 12 б). В результате было установлено, что при охлаждении отформованной композиционной заготовки (зеленой детали) объем её

материала уменьшается приблизительно на 1,5 %, при этом величина этой некомпенсируемой усадки практически не зависит от выбранного из двух возможных типов фидстоков. Величину некомпенсируемой усадки отливки следует учитывать при оценке бюджета погрешностей при производстве прецизионных деталей с повышенными требованиями к размерной точности.

Для стадии уплотнения и подпитки композиционной заготовки, предваряющей стадию её охлаждения и извлечения, важнейшим свойством формуемого материала становится его сжимаемость, характеризуемая pVT -зависимостью. Измерение удельного объема фидстоков в зависимости от температуры и давления осуществлялось при помощи плунжерного dilatометра. Изобары фидстока марки МММ-4140, представленные на рис. 13 а, были любезно измерены сотрудником ИНХС РАН А.А. Шабеко. На изобарах видны петли гистерезиса удельного объема полимерно-порошковой смеси, связанные с плавлением и кристаллизацией компонентов связующего: воска и полипропилена. Таким образом показано, что для каждого из компонентов полимерного связующего фидстоков значение температуры плавления при нагреве T_M и значение температуры кристаллизации при охлаждении T_C с увеличением давления значимо возрастают. Так как условно показанные на рис. 13 а значения температур фазового перехода для компонентов полимерного связующего носят характер эффективных величин, полученных вследствие косвенных измерений в которых полимерные компоненты с распределенной молекулярной массой претерпевают фазовый переход при различных температурах, целесообразно было оценить влияние давления на температуру фазового перехода через среднее для каждого из компонентов исследуемых фидстоков. Полученные линеаризованные зависимости представлены на рис. 13 б.

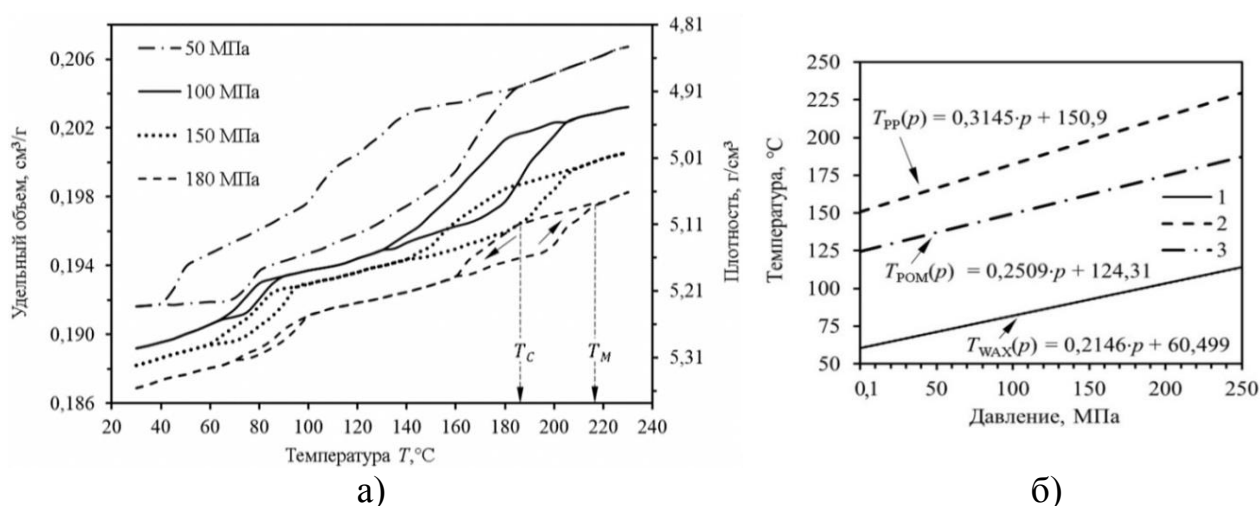


Рисунок 13: а) – Изобары фидстока МММ-4140, направления нагрева и охлаждения для гистерезисных петель показаны стрелками; б) – Влияние давления на температуру фазового перехода компонентов связующего в фидстоках: 1 – для воска в фидстоке МММ-4140; 2 – для полипропилена в МММ-4140; 3 – для полиоксиметилена в фидстоке Catamold

В силу того, что $p\nu T$ -параметры состояния фидстока должны изменяться непрерывно и описываться гладкой непрерывной функцией, становится возможным в диапазоне экспериментально изученных значений температур и давлений выполнить билинейную интерполяцию экспериментальных дискретных изобар фидстоков, показанных на рисунке 13 а. Интерполяция (Рис. 14а) позволяет определить для исследуемых фидстоков не только изобары, но и изотермы с изохорами, а нормируя интерполированную функцию $p\nu T$ -состояния относительно значения удельного объема при нормальных условиях, стало возможным перейти от абсолютных размерных величин для изохор к безразмерным нормированным значениям зависимости удельного объема фидстока, выраженным в процентах (Рис. 14 б).

В результате для исследуемых фидстоков были получены безразмерные нормированные изохоры, которые показывают, что существует такая зависимость изменения давления от температуры $p(T)$, при которой материал не претерпевает изменения своего удельного объема в процессе формования (нуль-изохора). Таким образом, была получена управляющая зависимость давления от температуры $p(T)$, которая является необходимым условием для компенсации объемной усадки материала. Рекомендованное технологическое окно выделено на рис. 14 б серым цветом. Отношение изохорных коэффициентов термической упругости («наклона» нуль-изохор) сравниваемых фидстоков позволило сделать количественный вывод: для полной компенсации термического изменения удельного объема фидстока со связующим на основе полиоксиметилена необходимо в 1,4 раза большее давление, чем для фидстока на основе воск-полипропиленовой смеси.

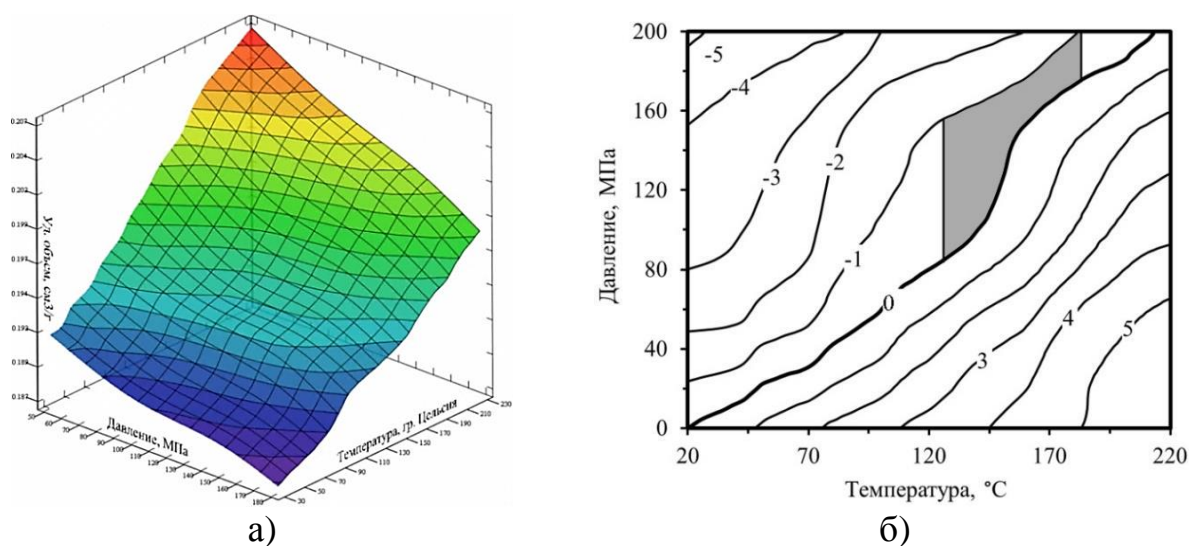


Рисунок 14: а) – Пример билинейной интерполяции дискретных изобар фидстока МИМ-4140; б) – Безразмерные нормированные изохоры охлаждения фидстока МИМ-4140, выраженные в процентах

В пятой главе решается задача разработки смеси полимерного связующего на основе полимеров отечественной номенклатуры, пригодных для растворно-термического способа удаления. Выполнен анализ свойств

различных типов и марок восков и полипропиленов отечественной номенклатуры. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии охарактеризован процесс плавления возможных компонентов связующего, их истинная плотность определена пикнометрическим методом, а на основе данных термогравиметрического анализа определен интервал пиролиза.

Сформированы требования к целевым характеристикам компонентов полимерного связующего фидстоков и проведена комбинаторная оценка применимости возможных сочетаний компонентов полимерной смеси. Построены ранжированные карты выбора и определена Парето-оптимальная комбинация марок полипропилена и воска для смеси связующего.

Отдельные результаты, представленные в главе 5, были получены по договору от 18.04.2017 г. № 2327/0240-17 между МГТУ им. Н.Э. Баумана и АО «Композит», в результате чего предложенный состав полимерного связующего на основе отечественной компонентной базы успешно прошел опытно-технологическую апробацию в полном производственном цикле МІМ-технологии (от изготовления фидстока до получения спечённых образцов) и оказался пригоден для использования с различными по морфологии и химическому составу порошковыми наполнителями, что подтверждено Актом о внедрении результатов диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что химический состав спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, производимых методом инжекционного формования порошково-полимерных смесей (МІМ), обеспечивается в пределах допусков, установленных стандартами на сталь 38ХМА и её аналоги. Показано, что полученная МІМ-методом среднеуглеродистая хромомолибденовая сталь, обеспечивает твердость, не уступающую конструкционной стали 38ХМА по ГОСТ 4543, что достигается за счет спекания и выбора режимов последующей ТО и ХТО спеченных деталей. Таким образом, МІМ-технология может использоваться для производства ответственных деталей из стали 38ХМА, обладающих заданным уровнем свойств, сложной геометрической конфигурацией, высоким качеством поверхностей и размерной точностью, обеспечивая при этом их оптимальную себестоимость при массовом и серийном производстве. Однако, показано, что «проблемным местом» при выборе МІМ-способа производства может стать появление различных макродефектов. Установлено, что макродефекты в спечённой детали образуются еще на стадии литья под давлением зеленой детали, т.е. выявленные дефекты в спеченных стальных МІМ-деталях, – это наследственные технологические дефекты. Предупреждение возникновения таких дефектов возможно лишь за счет выбора рациональных технологических режимов формования с учетом конструкции пресс-формы и её литниковой системы. Для каждого конкретного изделия, производимого МІМ-методом, выбор рациональных технологических режимов литьевого формования возможен лишь на основе изучения свойств формуемого

20

порошково-полимерного материала и свойств его жидкой при литье дисперсионной составляющей – полимерного связующего.

2. Исследованы микроструктура и свойства порошково-полимерных смесей (фидстоков) на основе аналогов стали 38ХМА и принципиально различных систем связующего. Дана характеристика состава и структуры порошково-полимерных смесей Catamold 42CrMo4 и MIM-4140. Описаны методики определения и определены теплофизические, механические, реологические и $p\nu T$ -характеристики порошково-полимерных смесей. Полученные результаты могут служить основой для компьютерного моделирования и совершенствования процессов литья зеленых заготовок различной номенклатуры деталей из аналогов стали 38ХМА.

3. Впервые показано, что использование порошково-полимерных смесей со связующим растворно-термического типа удаления более предпочтительно для формования полуфабрикатов с относительно крупногабаритными элементами, в которых существует риск образования усадочных дефектов. Использование порошково-полимерных смесей со связующим каталитического типа удаления, целесообразно рекомендовать для формования композиционных полуфабрикатов с тонкостенными геометрическими элементами.

4. Для стадий процесса формования композиционных полуфабрикатов из исследованных порошково-полимерных смесей определены диапазоны рекомендуемых температур (технологическое окно), обеспечивающие возможность осуществления этих стадий, включая возможность максимально компенсировать объемную усадку материала на стадии подпитки и уплотнения полуфабриката детали за счет обеспечения условий подпрессовки $p(T)$, необходимым условием которой являются впервые полученные в настоящей работе нуль-изохоры формуемых материалов.

5. Предложен вариант состава полимерной смеси связующего для порошково-полимерных смесей на основе российской компонентной базы. Экспериментально установлены температуры плавления и деструкции полимерных компонентов связующего, определяющие возможность осуществления технологических операций MIM-производства. Опытно-технологическая апробация разработанного состава полимерной смеси связующего в полном производственном цикле MIM-технологии (от изготовления фидстока до получения готовой спечённой детали), показала пригодность разработанного связующего для использования с порошковыми наполнителями различной морфологии и химической природы частиц: стали, никелевые жаропрочные сплавы, оксидные керамики.

6. Полученные в работе результаты исследования свойств, составов и структуры порошково-полимерных смесей и полимерных материалов, а также спечённых MIM-изделий могут служить основой для подготовки нормативных документов и совершенствования технологических процессов MIM-производства зеленых заготовок различной номенклатуры деталей из аналогов стали 38ХМА.

Положения диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Семенов, А.Б., Муранов, А.Н., Семенов, Б.И. Литейные технологии нового поколения, их освоение и развитие в России. Физическая природа и особенности моделей материалов с тиксотропными свойствами / А.Б. Семенов, А.Н. Муранов, Б.И. Семенов // Технология металлов. – 2016. – (в 2-х частях): Ч. 1 – № 8. – С. 8-17; Ч. 2 – № 9. – С. 7-18. (Перечень ВАК).

2. Семенов, А.Б., Муранов, А.Н., Семенов, Б.И. Thixo- и PIM технологии в современном двигателестроении / А.Б. Семенов, А.Н. Муранов, Б.И. Семенов // Грузовик. – 2017. – № 10. – С. 3-6. (Перечень ВАК).

3. Инжекционное литьё структурированных многофазных материалов / А.Б. Семенов, А.Н. Муранов [и др.] // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. – 2017. – Т. 18. – № 4. – С. 407-425. (Перечень ВАК).

4. Теплофизические свойства полимерно-порошковой смеси для изготовления деталей из стали 42CrMo4 методом инжекционного литья / А.Н. Муранов [и др.] // Перспективные материалы. 2018. – № 9. – С. 24-32. (Перечень ВАК).

5. Влияние термической и химико-термической обработки на структуру и свойства хромомолибденовой стали 38ХМА в изделиях, полученных МIM-методом / А.Н. Муранов [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. – 2018. – Т. 116, № 11. – С. 518-523. (Перечень ВАК).

6. Исследование термомеханических характеристик фидстоков с различными типами связующего / А.Н. Муранов, А.Б. Семенов [и др.] // Материаловедение. – 2019. – № 1. – С. 29-35. (Перечень ВАК).

7. Исследование свободной усадки основных типов порошково-полимерных смесей, применяемых для изготовления деталей из аналогов стали 38ХМА (42CrMo4) МIM-методом / А.Н. Муранов, А.А. Куцбах [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2019. – Т. 25, № 1. – С. 76-86. (Перечень ВАК).

7. Удельный объём и особенности уплотнения при формовании порошково-полимерных смесей с воск-полипропиленовым связующим / А.Н. Муранов [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – № 9. – С. 25-33. (Перечень ВАК).

9. Разработка связующей системы для литья под давлением деталей из порошка титана: зарубежный и отечественный опыт. / А.Б. Семёнов, А.Н. Муранов [и др.] // Технология металлов. – 2020. – (в 2-х частях): Ч. 1 – № 5. – С. 28-37; Ч. 2 – № 7. – С. 7-17. (Перечень ВАК).

10. Thermophysical properties of powder-polymer mixture for fabrication of parts of 42CrMo4 steel by the MIM method / A.N. Muranov et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. Vol. 10. № 2. P. 285-290. (БД Scopus).

11. Investigation of the thermomechanical characteristics of feedstocks with different binder types / A.N. Muranov et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10. – № 4. – P. 959-965. (БД Scopus).

12. Specific volume and features of compaction in molding of powder-polymer mixtures with wax-polypropylene binder / A.N. Muranov et al. // Polymer Science. Series D. – 2020. – Vol. 13. – № 2. – P. 228-234. (БД Scopus).