

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Семенов Б.И.

Москва, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЯ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ (PIM) КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СЕРИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА ТОЧНЫХ ФАСОННЫХ МАЛОГАБАРИТНЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИК	9
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	24
2.1. Исследуемые изделия и материалы.....	24
2.2. Методики испытаний и исследовательское оборудование.....	26
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА СТАЛИ 38ХМА В СПЕЧЕННЫХ ДЕТАЛЯХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ	32
3.1. Результаты исследования спеченной детали из аналога стали 38ХМА «Втулка центрирующая», изготовленной МIM-методом.....	33
3.2. Влияние термической и химико-термической обработки на структуру и свойства хромомолибденовой стали 38ХМА в изделиях, полученных МIM-методом	42
3.3. Результаты исследования спеченной детали из аналога стали 38ХМА «Фиксатор», изготовленной МIM-методом.....	47
ГЛАВА 4. ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ АНАЛОГОВ СТАЛИ 38ХМА И РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СВЯЗУЮЩЕГО	54
4.1. Состав и структура порошково-полимерных смесей	54
4.2. Теплофизические свойства порошково-полимерных смесей.....	57
4.3. Реологические свойства порошково-полимерных смесей	78
4.4. Механические свойства порошково-полимерных смесей.....	87
4.5. Уплотняемость порошково-полимерных смесей.....	101
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ РОССИЙСКОЙ КОМПОНЕНТНОЙ БАЗЫ.....	115
5.1. Определение характеристик различных марок полимеров отечественной номенклатуры, пригодных для связующего порошков-полимерных смесей	117
5.2. Комбинаторная оценка применимости компонентов полимерного связующего для порошково-полимерных смесей	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ А	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Наиболее эффективными технологиями производства малогабаритных металлических сложнопрофильных деталей сегодня являются технологии инжекционного литья порошковых композиций (МІМ) и аддитивного производства (АМ), а в случае производства керамических изделий – технологии шликерного и инжекционного литья порошков (СІМ), включая горячее литьё под низким давлением (LP СІМ) [1-5]. За счет сочетания производительности метода литья под давлением с универсальностью процесса спекания шихты порошков требуемого состава, РІМ-технология «net-shape» репликации, 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, технологии инжекционного литья порошково-полимерных смесей, имеющие общее название – РІМ, позволяют эффективно обеспечить именно массовое производство точных малогабаритных сложнопрофильных деталей, обладающих оптимальной себестоимостью и заданным комплексом свойств; более того, эти технологии эффективны для производства малогабаритных деталей сложной конфигурации из труднообрабатываемых материалов.

РІМ-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*») с последующим спеканием пористой порошковой детали («*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 РІМ-технологии, её практическое освоение в Российской Федерации начато менее десяти лет назад. Информация о научно-теоретических основах технологии общедоступна, однако информация частного и прикладного характера: составы и характеристики используемых материалов, параметры технологических режимов, весьма ограничена и содержится в режиме секрета производства, либо отсутствует вовсе. Разнообразие возможных сочетаний дисперсного наполнителя и полимерной связующей смеси приводит, как количественно, так и качественно, к существенному различию свойств фидстоков, которые определяют технологические режимы переработки и качество конечной продукции – металлических деталей, серийно производимых МІМ-методом. Следует подчеркнуть, что даже при использовании качественного

технологического оборудования и качественных фидстоков, производимых лидерами МИМ-индустрии, во многих случаях возникают трудности в определении технологических режимов, обеспечивающих выпуск необходимой продукции. Зачастую, выбранные технологические режимы являются результатом длительной и дорогостоящей опытно-технологической отработки, не всегда, тем не менее, приводящей к возможности выпуска качественных деталей. Потребность прогнозирования рациональных технологических режимов переработки фидстоков в качественные изделия с заданным уровнем свойств определяет необходимость исследования комплекса характеристик фидстоков. Одним из востребованных сплавов, детали из которого массово производятся МИМ-методом на территории России, является сплав 38ХМА – отечественный аналог зарубежных сталей 42CrMo4 и 4140. Однако отечественное производство многих ответственных деталей остается для производителя проблемным.

Практическая значимость работ, направленных на обеспечение качества и заданного комплекса свойств ответственных деталей из стали 38ХМА, производимых МИМ-методом, определила цель и основные задачи настоящей работы. Представленные результаты исследования свойств, составов и структуры уже спечённых металлических изделий, композиционного и полимерного сырья могут служить основой для подготовки соответствующих нормативных документов и совершенствования технологических процессов МИМ-производства различной номенклатуры деталей из стали 38ХМА.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью настоящей работы являлось определение свойств порошково-полимерных смесей для выбора рациональных технологических режимов инжекционного формования композиционных заготовок деталей из порошковой стали 38ХМА.

Основные задачи работы:

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 инжекционным формованием композиционных заготовок деталей из порошковых аналогов стали 38ХМА.
3. Сравнительный анализ технологичности порошково-полимерных смесей на основе порошков аналогов стали 38ХМА и полимерного связующего, предназначенного для различных способов удаления (дебиндинга).
4. Исследование химического состава, микроструктуры и качества спеченных деталей из порошковых аналогов стали 38ХМА, полученных инжекционным формованием порошково-полимерных смесей (МИМ методом).

Научная новизна:

1. Показано, что возможными дефектами спеченных стальных МПМ-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 формуемого материала и свойств его жидкой при литье дисперсионной составляющей – смеси полимерного связующего.

2. Впервые проведено сравнительное исследование pV -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 формовании (нуль-изохора), что является необходимым условием компенсации объемной усадки формуемого материала на стадии подпитки и уплотнения композиционного полуфабриката.

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 чего, 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 исключительно 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 формовании тонкостенных изделий, однако отличающаяся в 1,5 раза чувствительность к градиенту скорости сдвига приводит к их меньшей устойчивости к «джетам» и ликвации компонентов при формовании изделий с элементами существенно различной площади сечения.

4. Впервые показано, что порошково-полимерные смеси на основе связующего для каталитического способа удаления более технологичны по своим теплофизическим 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 связующего 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.

Практическая значимость:

1. Показано, что химический состав спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, производимых методом инжекционного 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 pV -характеристики. Полученные результаты могут служить основой для компьютерного моделирования и совершенствования процессов литья зеленых 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 порошково-полимерных смесей 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования химического состава, микроструктуры и качества композиционных полуфабрикатов и спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, полученных методом инъекционного формования порошково-полимерных смесей (МІМ методом).
2. Экспериментальные и расчетные данные по теплофизическим, механическим, реологическим и $p\nu T$ -характеристикам порошково-полимерных смесей с различным типом связующего, используемых для формования заготовок деталей из порошковой стали 38ХМА.
3. Результаты сравнительного анализа технологичности порошково-полимерных смесей с полимерным связующим для различных способов удаления.
4. Результаты исследования полимеров отечественной номенклатуры, пригодных для смеси связующего и, предназначенных для растворно-термического удаления.

Рекомендации по внедрению: результаты работы могут быть использованы для совершенствования технологии и оптимизации параметров технологических режимов инъекционного литьевого формования деталей из порошковых аналогов стали 38ХМА.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечена использованием взаимодополняющих методов исследования; применением стандартизированных экспериментальных методик; использованием теоретических моделей, основанных на фундаментальных физических соотношениях; согласием теоретических результатов с экспериментальными данными; апробацией полученных результатов работы.

Личный вклад автора заключается в исследовании теплофизических, механических, реологических и $p\nu T$ -свойств порошково-полимерных смесей, используемых для инъекционного формования композиционных заготовок деталей из аналогов стали 38ХМА; сравнительном анализе технологичности порошково-полимерных смесей со связующим для различных способов удаления; разработке вариантов состава полимерного связующего на основе отечественной компонентной базы для растворно-термического способа удаления связующего.

Отдельные результаты работы, представленные в главе 5, получены при выполнении договора от 18.04.2017 г. № 2327/0240-17 между МГТУ им. Н.Э. Баумана и АО «Композит», в связи с чем конкретные марки некоторых исследованных полимеров по соображениям конфиденциальности не указываются. Акт внедрения результатов представлен в Приложении.

Апробация основных результатов работы проведена на: Всеросс. научной конф. «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» (Москва, 2015 и 2018 гг.); 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 – пионеров освоения космического

пространства (Москва, 2016 г.); на IV-й Международной научно-практической конференции «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 конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (Москва, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертации 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 работы: работа состоит из введения, 5 глав, заключения и общих выводов. Работа содержит 153 страницы машинописного текста, 92 рисунка и 21 таблицу. Список литературы включает 167 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность доктору технических наук, профессору Борису Ивановичу Семенову за научное руководство работой и дружественную поддержку; благодарит за консультации доцента А.Б. Семенова. Также автор благодарит коллектив Лаборатории исследования теплофизических свойств ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ и сотрудников Лаборатории реологии полимеров ФГБУН «ИНХС им. А.В. Топчиева» РАН за помощь в проведении испытаний с применением специализированного оборудования.

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЯ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ Порошково-полимерных смесей (PIM) как эффективный способ серийного производства точных фасонных малогабаритных деталей из металлов и керамик

Совершенствование технологий изготовления деталей машин и приборов имеет две важные цели: повышение характеристик и качества материала в готовой детали и снижение стоимости технологического процесса переработки материала-заготовки в готовую деталь. Достижение этих целей может быть обеспечено за счет развития технологий, реализующих процесс создания материала и детали, когда деталь и материал формируются одновременно, а повышение качества материала в детали достигается за счет возможности многоуровневого управления структурой материала. Отдельные высокоэффективные технологии изготовления деталей используют совокупность методов формования и изменения состояния материалов, осуществляемых с использованием порошков металлов или керамик, либо шихты заданного состава, и развиваются на основе объединения достоинств порошковых технологий, обработки давлением и методов литейного производства. Таким современным экономически привлекательным методом серийного производства малогабаритных сложнопрофильных деталей, в частности, является метод литья под давлением порошков (PIM). Его преимущества достигаются за счет сочетания производительности метода литья под давлением с универсальностью процесса спекания шихты порошков требуемого состава. Диаграммы, показывающие условия, при которых PIM-технология более эффективна, чем традиционные технологии заготовительных производств машиностроения, представлены на рисунке 1.1.

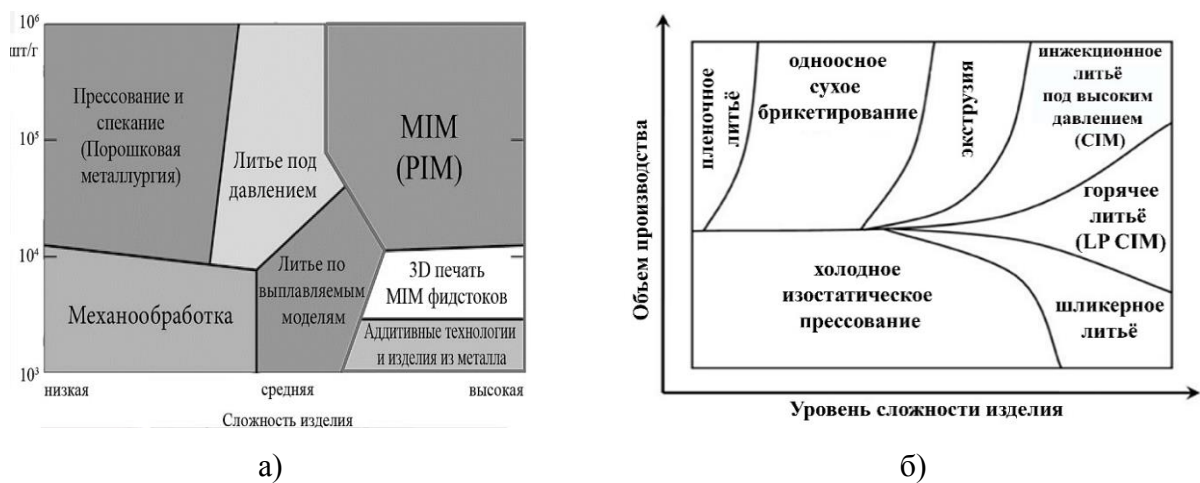


Рисунок 1.1 – Применимость различных технологий формообразования изделий:

а) – металлических [6]; б) – керамических [5]

В МІМ порошкообразный металл смешивают с полимерным связующим, чтобы получить композиционный материал – фидсток, превращаемый в процессе литья в шликер. Полимерное связующее обеспечивает шликеру текучесть при формовании, а отформованной отливке – требуемую геометрию и прочность при температуре окружающей среды. Из отформованной отливки, называемой «зеленой» деталью, полимерное связующее удаляется путем ряда последовательных операций, которые, как правило, включают в себя растворное удаление и термолиз полимера. После того как связующее удалено, металлические частицы в пористой фасонной детали, называемой «коричневой», подвергаются спеканию. При необходимости после спекания деталь подвергается финишной механической и химико-термической обработке. Схема РІМ процесса с термическим и растворным вариантами удаления связующего (дебиндинга) показана на рисунке 1.2.

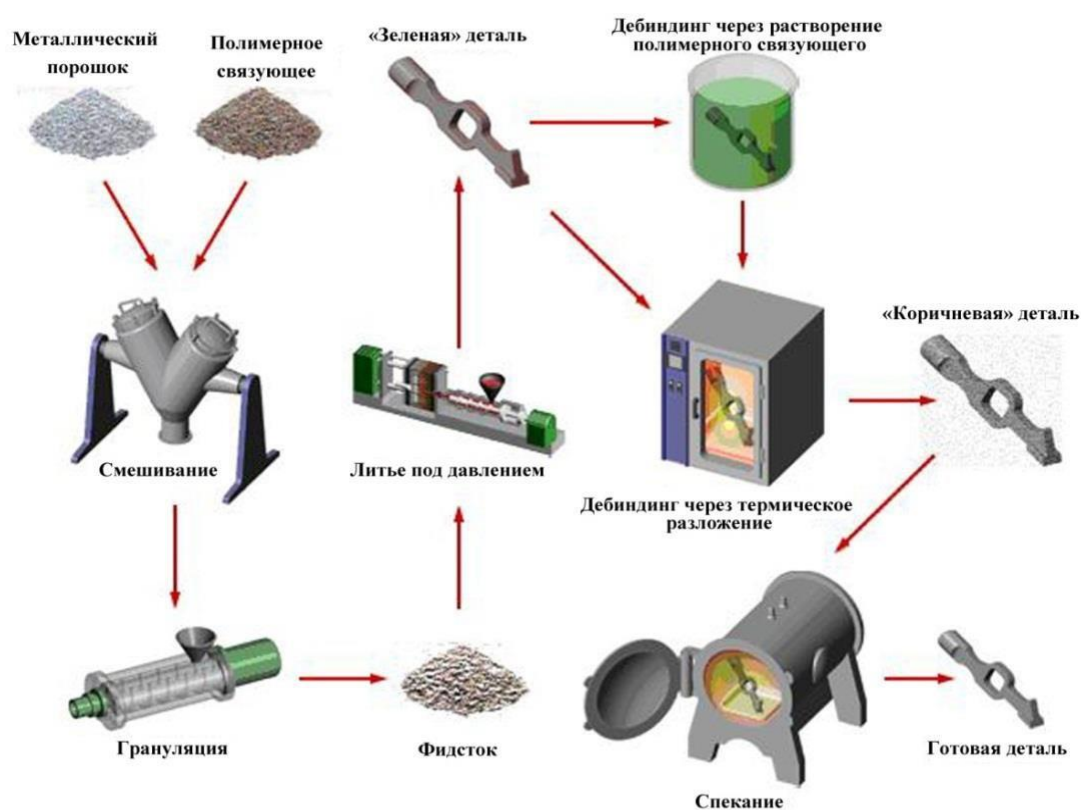


Рисунок 1.2 – Схема технологического процесса изготовления фасонных деталей, формируемых методом инжекционного литья порошково-полимерных смесей [7]

РІМ-технология можно считать современным этапом развития технологии литья керамических шликеров, имеющей глубокую историю. Ряд зарубежных публикаций [8] начало развития РІМ относят к первому патенту на производство керамических изделий из смеси керамических частиц и полимера, формируемой под давлением, выданному в 1938 году [9], или даже к более раннему периоду. В России первое авторское свидетельство в области технологии

горячего литья керамик под давлением было выдано еще в 1948 году, но его практическое использование долгое время не привлекало внимания металлургов [10]. Следует при этом отметить, что такие технологии как шликерное литье (slip casting) и горячее «парафиновое» шликерное литье (hot moulding) использовались долгое время только для производства керамических изделий. Однако, ситуация изменилась, когда в результате становления технологии пластических масс и распространения машин литья под давлением, технология hot molding получила своё развитие в виде технологии литья шликеров под низким давлением (low pressure injection moulding – LPIM), а затем – в виде технологии литья под высоким давлением (Powder Injection Moulding – PIM). Решающую роль сыграли освоенные в 70-х годах прошлого столетия технологии литья под давлением вязких жидкостей – традиционных пластмасс, и наполнение их порошками металлов. Стандартная схема операций порошковой металлургии, включающая уплотнение заготовок из порошков в специальной оболочке (брикетирование), последующую консолидацию спеканием с применением спеченных заготовок для процессов обработки металлов давлением с развитым пластическим течением, была переориентирована на подготовку и использование жидкостного поведения полуфабриката под названием «фидсток» для формирования из него литой фасонной заготовки («зеленой» детали), подвергаемой затем полному удалению полимера, для получения пористой порошковой «коричневой» детали, спекаемой в результате в требуемых атмосферах без использования каких-либо специальных контейнеров (рисунок 1.3) [11].

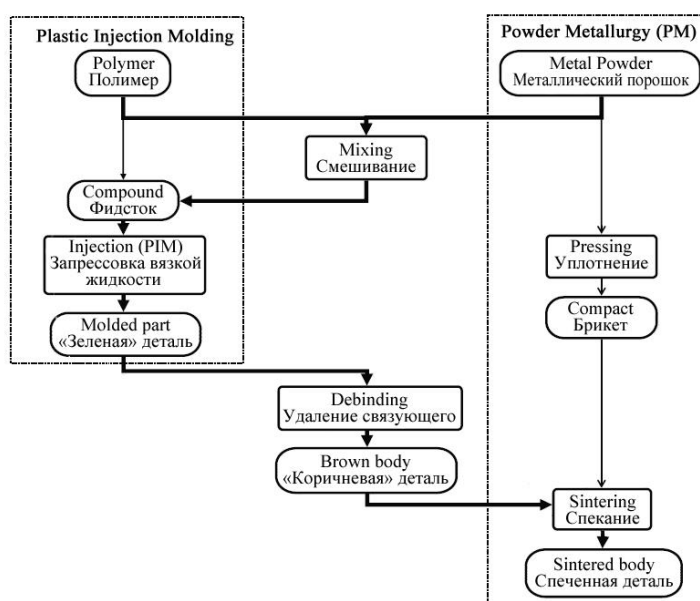


Рисунок 1.3 – Основные компоненты и технологические операции, характерные для традиционных методов порошковой металлургии и технологии инъекционного формования порошково-полимерных смесей [11]

Как показано на рисунке 1.4, началом коммерциализованного промышленного использования PIM-технологии, в том числе, в варианте с металлическими порошками (MIM), можно считать вторую половину 80-х годов XX столетия, а заметный рост объемов MIM-производства относится к началу 90-х годов. Начиная с этого периода, опираясь на единую научно-технологическую базу с СИМ, MIM-производство начало стремительно развиваться, конкурируя с представленными на рисунке 1.1 технологиями. На настоящий момент зарубежный рынок изделий, полученных инжекционным формованием из порошково-полимерных композиций, представляет сектор заготовительных производств с объемом около 3 млрд. \$, демонстрирующий уверенный рост. При этом, ёмкость сформировавшегося современного рынка аддитивных технологий (AM) специалисты также оценивают в 1,5-2,0 млрд. \$, но важно заметить, что в основном – это стоимость продаваемого оборудования.

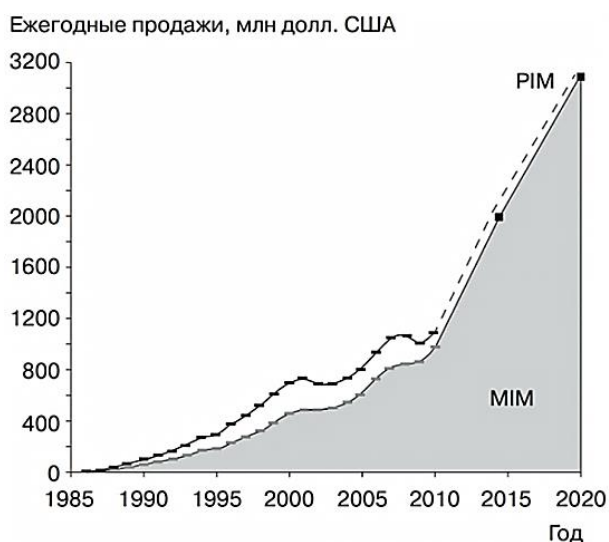


Рисунок 1.4 – Совокупный мировой объема продаж изделий, изготовленных по PIM и MIM технологии, в частности [12, 13]

В результате, стоимостная эффективность PIM-технологий привела к зависимостям, показанным на рисунке 1.4, где видно, что технология инжекционного литья порошковых композиций стала экономически эффективным способом массового производства деталей высокой сложности как из металлов, так и из керамик. Кроме того, некоторые детали в принципе нельзя изготовить другими методами, кроме как PIM и AM, тогда эти методы используются вне зависимости от вынужденных затрат. Тем не менее, по сравнению с другими технологиями порошковой металлургии, MIM-технология все еще является относительно новой и уступающей в объемах продаж, однако объем продаж MIM-продукции увеличивается на 11-14 % в год, значительно превышая рост в СИМ-отрасли. Если в 2011 году мировой объем MIM продукции оценивали примерно в 1 млрд. \$, то в 2017 он приблизился к 3 миллиардам [14].

В отличие от пористого брикета (пресс-агломерата) в технологиях порошковой металлургии (ПМ), конечный МИМ-продукт – это не заготовка, отличная от чертежа детали, а соответствующая чертежу деталь, имеющая почти предельную плотность, высокую точность размеров и чистоту поверхности, таким образом, обладающая конкурентным преимуществом по сравнению с большинством металлических деталей-аналогов, изготовленных другими способами, используемыми в машиностроении. Кроме того, производимые металлические изделия привлекательны большей прочностью по сравнению с литьем под давлением, лучшими допусками по сравнению с точным литьем по выплавляемым моделям, большей сложностью формы по сравнению с большинством других технологий порошковой металлургии. Формование порошков литьем под давлением не только позволяет повысить сложность формы, но и обеспечивает высокие объемы производства, отличную производительность, и зачастую меньшую стоимость по сравнению с конкурирующими технологиями. Достоинства МИМ в сравнении с другими методами производства и типичные характеристики МИМ-деталей описаны в таблицах 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

Сравнение МИМ с другими методами изготовления металлических деталей

Характеристика	МИМ	Порошковая металлургия	Литьё	Механическая обработка
Масса детали, г	0,03-300	0,1-10000	более 1	более 0,1
Диапазон толщин стенки, мм	0,025-15	более 2	более 5	более 0,1
Доля от теоретической плотности, %	95-100	85-90	94-99	100
Доля от теоретической прочности, %	95-100	75-85	94-97	100
Типичная шероховатость поверхности детали, мкм	0,3-1	2	3	0,4-2
Эффективный объем производства, шт.	более 2000	более 500	более 500	более 1

Таблица 1.2

Типичные характеристики деталей, производимых МИМ-способом

Характеристика	Минимум	Рекомендуемый диапазон	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
Достижимость теоретической плотности, %	93	98	100
Объем производства, шт.	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^8$

Термин PIM объединяет две основные группы материалов для литьевого формования – литье под давлением металлических порошков (MIM) и литье под давлением керамик (CIM). PIM-процесс также можно использовать для производства точных деталей из специальных материалов, отличных от обычных металлов и керамики, например, – жаропрочных никель-хромовых сплавов; твердых сплавов, включая WC; интерметаллидов и металлокерамики. Большая часть работ со специальными материалами, в основном, выполняется в качестве поисковых исследований, хотя некоторые изделия из твердых и жаропрочных сплавов уже производятся серийно по PIM-технологии. Теоретически PIM-процесс может быть использован для производства детали из любого пригодного для спекания материала, доступного в подходящей порошкообразной форме. Для MIM доступен широкий спектр материалов, а для значительного ряда сталей, титана и титановых сплавов, никелевых суперсплавов и для все большего числа специальных материалов, таких как вольфрам, кобальт, хром, уже предложены MIM-спецификации. Некоторые из материалов, особенно те, которые имеют очень высокую реакционную способность (Ti, Al), создают определенные трудности для процесса спекания, но интерес к ним так значителен, что уже, к примеру, только одна канадская фирма «Pratt & Whitney» производит для MIM, приблизительно, 30 тонн/год атомизированного плазмой титанового порошка. Кроме того, благодаря таким крупнейшим зарубежным корпорациям как «NASA», «Pratt & Whitney», «General Electric», «Rolls-Royce», «BASF», «Snecma», «Sandvik Osprey» и др., совокупный объем промышленного производства деталей из жаропрочных сплавов составляет 2 % всех MIM-продаж в мире, т.е. приблизительно 50 млн. \$ в год [15-17], однако отечественные работы, направленные на освоение MIM-технологии изготовления деталей из никелевых жаропрочных сплавов, пока носят лишь инициативный характер [3, 18].

Жаропрочные суперсплавы – одна из ниш в MIM. Целесообразность переработки жаропрочных сплавов MIM методом была продемонстрирована около 30 лет назад и сегодня 2% MIM продаж по всему миру являются деталями из суперсплавов. Производство изделий из жаропрочных MIM сплавов является одним из слабо освещенных разделов этой технологии, что связано с сохранением конфиденциальности информации по применению в аэрокосмической отрасли. Тем не менее накопился значительный объем открытых данных. Так как потребность в деталях и узлах с повышенными эксплуатационными характеристиками по прочности, износостойкости, способности работать при высоких температурах или в агрессивных средах постоянно увеличивается, то к микроструктуре изделий зачастую добавляется требование по уменьшению размера зерна до 5-10 мкм. Пример успешного применения MIM технологии для производства изделия из жаропрочного сплава с мелкозернистой структурой IN 718 представлен в состоянии после спекания и термообработки на рисунке 1.5.

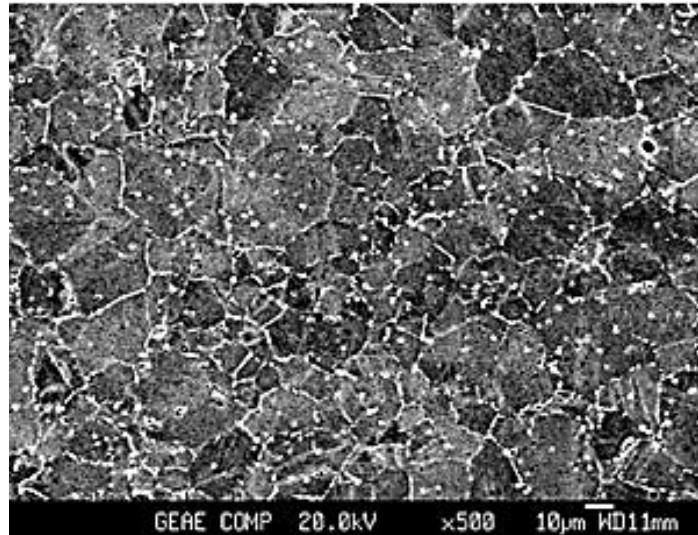


Рисунок 1.5 – Микроструктура сплава МИМ IN 718 после спекания и термообработки [19]

Первое поколение жаропрочных МИМ сплавов, которое было в центре внимания научных исследований и разработок в течение почти двух десятилетий, состояло в основном из двух систем сплавов (IN718 + IN625), в то время как второе поколение содержит большее число сплавов типа $\gamma - \gamma'$. Развитие МИМ суперсплавов первого поколения в основном происходило за счет аэрокосмической промышленности, в то время как рост использования сплавов второго поколения был обусловлен заказами автомобильной промышленности [11]. Пример этому является использование сплава IN713LC для турбинных колес турбокомпрессоров (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – Зеленое (слева), коричневое (в центре) и спеченное (справа) колесо турбокомпрессора, полученное из сплава IN713LC (Schunk Sintermetalltechnik GmbH) [11]

В опубликованной в 2006 году работе специалистов фирмы MTU Aero Engines GmbH [20] представлены результаты исследования по применению МИМ технологии для производства лопаток компрессора высокого давления реактивного двигателя и ряда других деталей [11]. На рисунке 1.7 показаны зеленая и спеченная детали из суперсплава на никелевой основе.

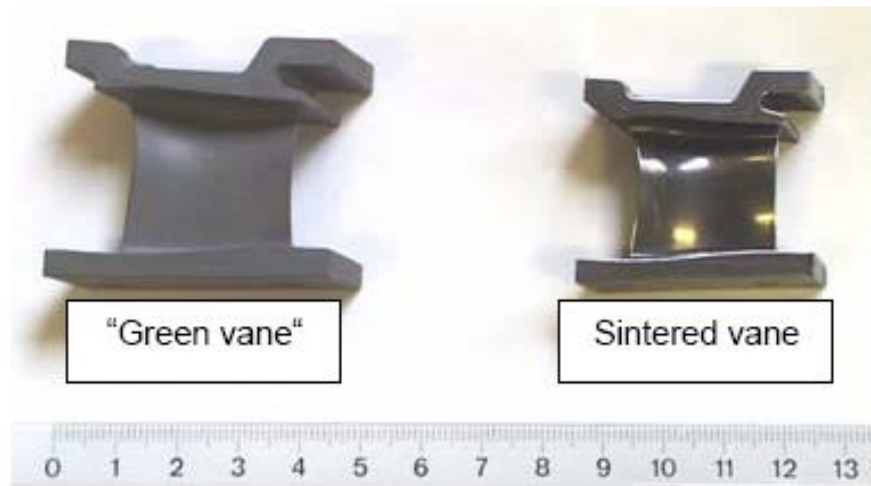


Рисунок 1.7 – Сравнение зеленой и спеченной детали [11]

Группа INI с 1950-ых годов имеет важное значения для авиационной промышленности. Эта компания – главный поставщик авиационных двигателей японским вооруженным силам, одновременно является и главным поставщиком двигателя GE 90 фирмы General Electric, используемого на пассажирских самолетах Боинг 777, и более свежего двигателя GEnX для Боинга Dreamliner [11]. В Группе INI Aero-Engine & Spase Operation была изучена возможность использования MIM технологии для изготовления секций лопастей компрессора высокого давления сложной геометрической формы из порошков суперсплава с целью сокращения стоимости и повышения свойств детали по сравнению с изделием, полученным механической обработкой из деформируемого сплава 718. Внешний вид секции лопастей компрессора высокого давления, полученных MIM методом, показан на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8 – Спеченные образцы MIM лопасти, изготовленные из сплава MIM 718 [16]

В MIM процессе, исследованном в INI группе, были использованы порошки суперсплава IN 718 со средним размером частиц менее 20 мкм, которые первоначально смешивали со связующим, состоящим из воска и нескольких термопластичных компонентов. С целью изучения влияния повышенного содержания кислорода на усталостную прочность использовали MIM

образцы для механических испытаний, изготовленные из порошков, полученных газовой и водяной атомизацией. Связующее из формируемых деталей удаляли методом растворения. Дефекты в виде микропор диаметром 0,1 мм были сознательно оставлены, чтобы изучить влияние микропористости в МИМ деталях. Результаты, полученные на испытательных стержневых МИМ образцах, показали, что у МИМ суперсплава IN 718 достигнут предел прочности, эквивалентный пределу прочности деформированного металла того же самого состава, и что у МИМ детали, изготовленной из порошков, атомизированных газом. Как видно на рисунке 1.9, усталостная прочность была более высокой, чем у деформированного суперсплава, даже при наличии искусственно созданных дефектов. Причиной более высокой усталостной прочности сплава МИМ 718 авторы работы считают более мелкий средний размер зерна, составивший 30 мкм в спеченных испытательных деталях по сравнению со средним размером зерна 90 мкм в деформированном металле [11].

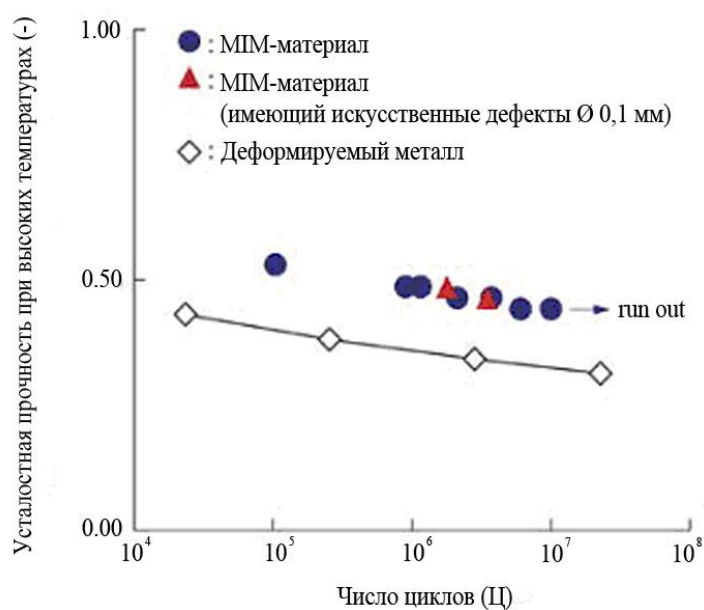


Рисунок 1.9 – Усталостная прочность сплава МИМ IN 718 [11, 17]

При использовании названного выше обычного связующего в опытном производстве МИМ образцов лопаток компрессора было установлено, что размерная точность изделий после удаления связующего и спекания не соответствовала чертежу. Однако при производстве опытных МИМ образцов с использованием нового специально разработанного связующего, состав которого в публикации не раскрывается, деформация детали была исключена и была достигнута удовлетворительная размерная точность.

Важным направлением исследований является изучение формируемости порошков Inconel 718 при различном составе связующего, результаты этих исследований опубликованы в [21]. Основная цель работы состояла в том, чтобы изучить влияние составов связующих низкой

вязкости на литейные свойства фидстоков Inconel 718 для LP PIM. В работе [21] использовали порошок суперсплава, атомизированный газом, состоящий из частиц сферической формы со средним размером 12 мкм при 60%-ом содержании порошка во всех составах фидстока. Авторами работы [22] показано, что вязкость смесей порошок-связующее является важнейшей характеристикой их формуемости, а главными переменными, влияющими на вязкость, являются скорость сдвига, температура, доля твердого порошка, размер и форма частиц порошка и состав связующего. Причины, по которым γ - γ' сплавы лишь недавно нашли дорогу в МИМ, не совсем понятны, особенно если принять во внимание, что системы сплавов были известны в течение длительного времени. Предполагается, что около десяти лет назад на рынке не было спроса на такую комбинацию сплава и технологии [11].

Перспективным и востребованным направлением использования PIM-технологии является производство деталей для применения в автомобильном, аэрокосмическом, медицинском секторах промышленности, оружейном производстве и приборостроении, однако внедрение новых материалов и технологий требует создания соответствующих нормативных стандартов. Наибольшие доли зарубежного рынка продукции МИМ технологии занимает производство деталей сектора автомобильной промышленности – 17,9 %, а также производство потребительских товаров и товаров электроники, – совокупно 20,6 % (рисунок 1.10).

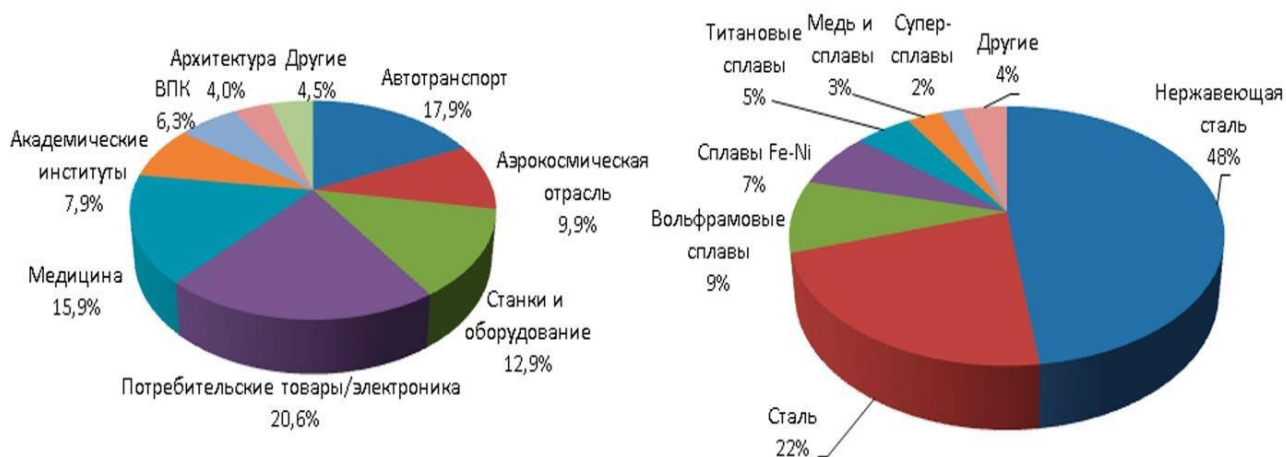


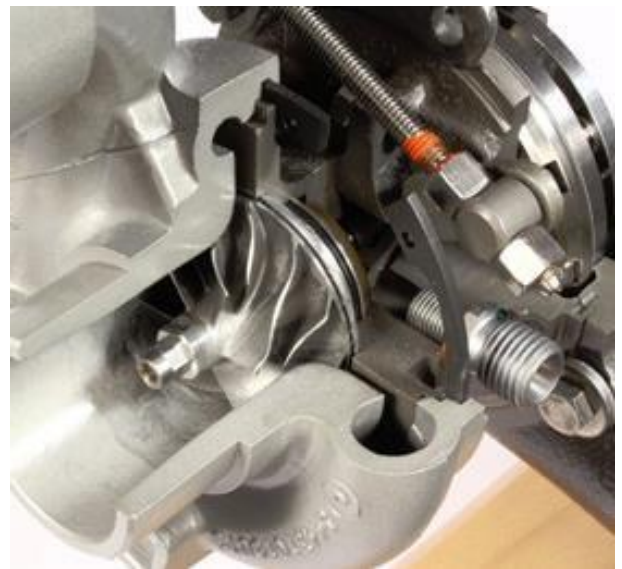
Рисунок 1.10 – Использование МИМ технологии в зарубежной промышленности [13]

Широкое использование МИМ технологии в производстве деталей автомобиля началось и продолжается в США. МИМ детали используются в изделиях таких фирм как «Buick» и «Chrysler». Велика доля автомобильных МИМ деталей, производимых в Японии для фирм «Honda» и «Toyota» [7]. Европейские производители МИМ-деталей также нашли свою нишу, на пример, в приложениях, связанных с малыми высокопроизводительными двигателями. Передовыми компаниями рынка МИМ технологий являются компании GKN Sinter Metals

(международная компания, большая часть производств которой находятся в Германии) и Schunk Sintermetalltechnik GmbH (Германия), развивающих МИМ производство различных автомобильных деталей, некоторые примеры их продукции представлены на рисунке 1.11. Особенно эффективным оказалось использование МИМ технологии для производства деталей турбокомпрессоров, такие крупносерийные производства созданы и функционируют в Венгрии («Advanced Forming Technology») и Корее («P.I.M. Korea Co.») [22].



а)



б)

Рисунок 1.11 – Примеры автомобильных деталей, производимых по МИМ технологии [22]:
 а) – детали рычагов клапанов, производимые компанией «Schunk Sintermetalltechnik GmbH» по заказу BMW; б) – детали турбокомпрессора, производитель – «GKN Sinter Metals»

Существенным достоинством МІМ технологии является возможность изготовления изделий сверхсложной формы, что зачастую невозможно при использовании методов традиционной порошковой металлургии. Традиционные же литейные технологии, такие, как литьё по выплавляемым моделям, в свою очередь, не в состоянии обеспечить аналогичную размерную точность и прочностные характеристики деталей. Необходимо отметить высокое качество поверхностей деталей, получаемых по МІМ технологии. Шероховатость поверхностей МІМ деталей преимущественно определяется размерами используемого металлического порошка в фидстоке. Так типичная шероховатость поверхностей МІМ деталей составляет менее Ra 2,5 [3, 7], в то время, как для технологии литья по выплавляемым моделям шероховатость Ra 2,5 является предельно достижимой, а в общем случае, шероховатость при литье по выплавляемым моделям лежит в диапазоне от Rz 20 до Rz 80.

К настоящему времени накоплен богатый зарубежный опыт МІМ производства ответственных деталей и созданы соответствующие стандарты качества автомобильных МІМ деталей, например, стандарт ISO/TS 16949, что позволяет снизить расходы производителей и еще больше расширить область применения МІМ технологии [7]. Примеры успешного применения МІМ технологии для изготовления автомобильных деталей представлены на рисунке 1.12.



Рисунок 1.12 – Примеры автомобильных деталей, полученных МІМ методом [22]:

а) – распылительная система; б) - элементы форсунок охлаждения поршня

Диапазон значений массы РІМ детали составляет от 0,02 г до 300 г, средняя масса РІМ детали находится в пределах от 6 до 10 г. Наиболее крупными МІМ деталями являются теплообменники для систем управления в гибридных электрических транспортных средствах и некоторые изделия из аэрокосмических суперсплавов, которые имеют габариты до 200 мм. Допуски для РІМ изделий приведены в таблице 1.3. Растущим РІМ рынком являются микроминиатюрные детали с субмиллиметровыми и микронными размерами.

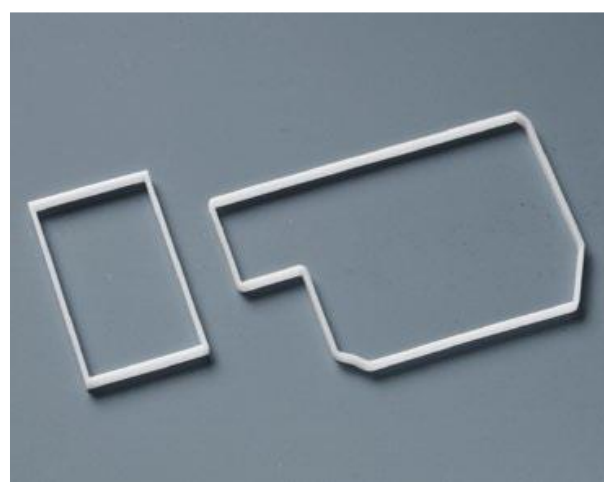
Пределно достижимые и типичные (средние) допуски РИМ изделий [23]

Параметр	Среднее значение	Максимальное значение
Основные размеры	0,1 мм	0,04 мм
Прочие размеры	0,3 %	0,05 %
Вес	0,4%	0,1%
Диаметр отверстий	0,1 %	0,04 %
Расстояние между внутренними секциями	0,3 %	0,1 %
Углы	2°	0,1°
Отклонения по плоскости	0,2 %	0,1 %
Параллельность	0,3 %	0,2 %
Цилиндричность	0,3 %	0,3 %
Шероховатость	0,3 мкм	0,01 мкм
Плотность	1 %	0,2 %

РИМ технологии находят широкое применение на рынках изделий из конструкционных керамик (рисунки 1.13-1.15), в том числе, при производстве деталей для работы в агрессивных средах, турбин и компрессорных систем, деталей спутников, ракет, в военных и оборонных приложениях, огнестрельном оружии. На рисунке 1.16 показан пример микроструктуры спеченной СИМ детали «статор турбины» из композиционного материала муллит-циркон.



а)

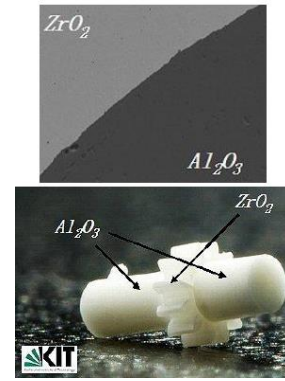


б)

Рисунок 1.13. – СИМ-детали из циркона: а) – детали хирургических приборов с диаметром элементов от 0,20 до 3,81 мм и длиной от 6,35 до 12,7 мм; б) – "изоляторы" массой менее 1 г, размера левой детали – 25 мм, правой – 40 мм



а)



б)

Рисунок 1.14 – а) – деталь аэрокосмического двигателя диаметром 38 мм, изготовленная из диоксида циркония из-за его жаропрочности и химической стойкости к авиакеросину;

б) – микрошестеренка и ось, изготовленные литьем из разнородных керамик



а)



б)

Рисунок 1.15 – Изделия, изготовленные СИМ методом: а) – ротор турбины из нитрида кремния (Fraunhofer IKTS); б) – статор турбины из композиционного материала муллит (43 об. %) + циркон (57 об. %) (Oregon State University, США)

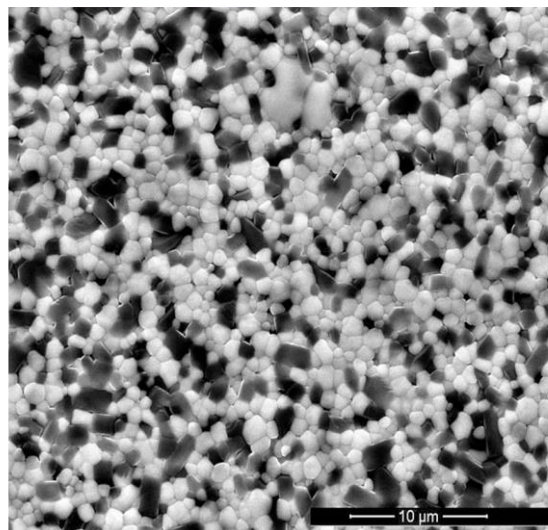


Рисунок 1.16 – Микроструктура спеченной СИМ-детали из КМ «муллит-циркон»

Заключение и выводы по главе 1.

За последнее время, применение PIM технологии расширилось от области производства сложнопрофильных деталей до области производства ответственных нагруженных деталей из весьма различных материалов. Гибкость технологических возможностей, которую обеспечивает PIM технология, не только повышает экономическую эффективность производства, но и способствует повышению качества конечной продукции, что предопределяет развитие и распространение этой технологии за рубежом [24].

В России научно-исследовательские и опытно-технологические работы, направленные на развитие и совершенствование основ PIM-технологии, инициированы менее десяти лет назад. В этой связи, описанию различных аспектов технологии инжекционного формования изделий из металлического порошка в русскоязычной периодике посвящено относительно небольшое число работ, по-видимому, хронологически наиболее ранними можно считать работы: [1, 2, 25-32]. С 2010 г. исследования MIM-технологии начаты в СамГТУ [33-41]. Направленность совместных с АО «ФНПЦ «Производственное объединение «Старт» им. М.В. Проценко» исследований – это разработка отечественного MIM-гранулята на основе полиоксиметилена. Опубликованы результаты разработки рецептур и свойств гранулята на основе порошка карбонильного железа – аналога фидстока немецкого концерна «BASF». В 2014 году в Национальном исследовательском Томском политехническом университете начата работа «Разработка лабораторной технологии получения порошковых композиций для изготовления методом инжекционного формования металлических изделий сложной формы с повышенными физико-механическими свойствами для транспортных и космических систем». Цель работы – создание научно-технического задела в области инжекционных технологий производства из композиций на основе алюминиевых, титановых и стальных металлических порошков микронного размера многокомпонентного термопластичного связующего и их модификаций порошками субмикронного и нанометрового размеров металлических изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях высоких динамических нагрузок. Основные результаты данной работы представлены в статьях [42-45]. В 2018-2020 годах появились сведения о инициированных АО «ФНПЦ «Производственное объединение «Старт» им. М.В. Проценко» работах по изготовлению MIM методом изделий из магнитных Fe-Cr-Co-сплавов с применением отечественного связующего для каталитического способа удаления [46, 47]. При этом, в большинстве описанных работ выбор режимов формования композиционных полуфабрикатов осуществляется лишь опытно-технологическим способом, не всегда приводящим к требуемому результату. Сведения о методически обоснованном выборе режимов формования исходя из комплекса свойств порошково-полимерных смесей с различным составом связующего в отечественной научно-технической литературе отсутствуют, что во многом определило направленность настоящей работы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследуемые изделия и материалы

В соответствии с целью работы объектами исследования определены:

- спеченные детали из порошковых аналогов стали 38ХМА, формируемые методом инжекционного литья порошково-полимерных смесей;
- порошково-полимерные смеси (фидстоки) на основе различного полимерного связующего и порошковых аналогов стали 38ХМА.

Для изучения микроструктуры и качества спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, изготовленных по МИМ-технологии, в качестве объектов исследования были выбраны «проблемные» детали, которые планируют к серийному производству этим методом на территории России. Такими деталями являются: деталь «Фиксатор» и деталь «Втулка центрирующая». Внешний вид этих деталей показан на рисунках 2.1 и 2.2. Принципиальное различие названных деталей, определившие их выбор в качестве объектов исследования, 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 исследуемых деталей при их изготовлении приводят к различию процессов тепло- и массопереноса при литьевом формовании, приводят к различным полям усадочных деформаций в материале на стадии уплотнения зеленой детали и стадии спекания.

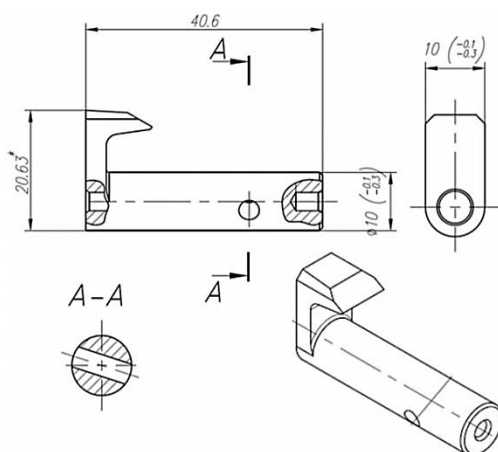


Рисунок 2.1 – Форма и размеры детали «Фиксатор», производимой МИМ-методом из аналога стали 38ХМА



Рисунок 2.2 – Внешний вид заготовки детали «Втулка центрирующая», изготовленной МИМ-методом из аналога стали 38ХМА

Промышленно производимые в России МИМ-методом детали из аналогов стали 38ХМА возможно изготовить лишь с использованием фидстоков, изготовленных с участием зарубежного производителя лигатур, т.к. фидстоки-аналоги российского производства отсутствуют. Указанные детали изготовлены МИМ-методом с использованием фидстока МИМ-4140, производимого компанией «ТСК» (Доминиканская республика) [48]. Аналогом этого фидстока является Catamold 42CrMo4, производимый фирмой BASF (Германия) [49]. Оба фидстока имеют в своей основе порошок конструкционной низколегированной стали, аналогичной марке 38ХМА, однако существенное отличие фидстоков заключается в типе используемой полимерной связующей смеси: фидсток МИМ-4140 изготовлен со связующим, предназначенным для растворно-термического способа дебиндинга, а фидсток Catamold 42CrMo4 – со связующим, предназначенным для каталитического дебиндинга. Различные составы полимерных смесей двух названных фидстоков не влияют на выбор машины для литья под давлением, но значимы для выбора режимов литья, и определяют выбор оборудования для последующих стадий производства конечного изделия. Влияние полимерного связующего на качество конечного изделия так велико, что стоимость МИМ-фидстоков может превышать стоимость используемых металлических порошковых наполнителей на десятичный порядок величины и начинает снижаться только при их массовом производстве. Стремление производителей фидстоков сохранить конфиденциальность точного состава и условий производства продаваемой продукции заставляет потребителя фидстоков на стадии входного контроля и подготовки к производству исследовать свойства порошково-полимерных смесей (фидстоков), определяющих их технологичность. Результаты и методическая сторона такого контроля становятся конфиденциальной информацией фирм, специализирующихся, например, на моделировании стадии литья фасонных деталей, как это демонстрируется немецкой фирмой SIGMA®, владельца моделирующего пакета SIGMASOFT®. В настоящей работе, для исследования свойств фидстоков, – сырья для МИМ-технологии производства деталей «Фиксатор» и «Втулка

центрирующая», – были выбраны две альтернативные порошково-полимерные смеси на основе различного полимерного связующего, но одинаковых порошковых аналогов стали 38ХМА: фидсток МІМ-4140, изготовленный со связующим, предназначенным для растворно-термического способа дебиндинга; фидсток Catamold 42CrMo4 – аналог со связующим, предназначенным для каталитического дебиндинга. Названные МІМ-фидстоки, таким образом, наряду со спеченными МІМ-детальями из порошковых аналогов стали 38ХМА, также являются объектами исследования.

2.2. Методики испытаний и исследовательское оборудование

Контроль линий спая и иных поверхностных макродефектов в спечённых МІМ-детальях из стали 38ХМА и зеленых заготовках этих деталей осуществлялся при помощи оптического стереомикроскопа «Olympus SZX7». Контроль дефектов в объеме спечённых стальных МІМ-деталей и зеленых заготовок проводили неразрушающим методом рентгеновской компьютерной микротомографии, для чего использовался лабораторный микротомограф «Bruker SkyScan 1172» с напряжением источника излучения 80 кВ.

Химический состав спечённой стали 38ХМА определялся методом оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС), при помощи искрового оптико-эмиссионного спектрометра «Bruker Elemental Fe110», а содержание углерода в спеченной стали уточнялось при помощи прибора «Bruker G4 Icarus CS HF», в принципе работы которого лежит метод, основанный на ТВЧ-выжигании исследуемой пробы в потоке кислорода с последующим анализом газообразных продуктов сгорания, проходящих через твердотельный бездисперсионный инфракрасный детектор.

Структура спечённой стали 38ХМА изучалась методами металлографического анализа с использованием оптического цифрового микроскопа «Optika Microscopes В-800». Металлографическая пробоподготовка заключалась в изготовлении шлифов различных сечений спеченных стальных деталей, а выявление микроструктуры стали проводилось травлением поверхности шлифов 4-х %-м раствором азотной кислоты в спирте. Кроме того, изучение микроструктуры спеченной МІМ-стали проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), для чего использовали сканирующий электронный микроскоп «FEI Phenom ProX». Для исследования микроструктуры порошково-полимерных смесей (фидстоков) также использовали сканирующий электронный микроскоп, что позволило при помощи метода энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) дать оценку химического состава стального порошка, используемого в фидстоках.

Микромеханические испытания исследуемых материалов (как спечённой стали, так и отформованных фидстоков) по определению твердости выполнялись в соответствии с ГОСТ 9450-76. Твердость измеряли при температуре 20 ± 3 °С по методу Виккерса на микротвердомере «EmcoTest DuraScan 20 G5» вдавливанием алмазного индентора в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием, вычисление измеренного значения твердости осуществлялось основным методом – по восстановленному отпечатку. Нагрузка, в зависимости от исследуемого материала, составляла от 5 до 100 Н.

Исследование фазовых переходов для компонентов полимерных связующих смесей фидстоков было проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения удельного теплового потока, проводились на приборе ДСК «Netzsch DSC 204F1» при скорости нагрева $H_R = 10$ К/мин в инертной атмосфере аргона со скоростью продувки измерительной ячейки 50 мл/мин по методике ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009).

Для определения фактических температурных зависимостей удельной теплоемкости для каждого исследуемого фидстока калориметрические измерения по ГОСТ Р 55134-2012 проводились с использованием эталонных калибровочных образцов, а значение удельной теплоемкости определялось в интервалах температур, в которых отсутствуют изменения агрегатного состояния. Обработка экспериментальных данных проводилась по методу отношений (ГОСТ Р 55134-2012, ИСО 11357-1:2009).

Температуропроводность фидстоков при различных температурах, вплоть до пластикации, была определена в соответствии со стандартом ASTM E1461 методом лазерной вспышки (LFA) на установке «Netzsch LFA427», предел относительной инструментальной погрешности измерения которой составляет ± 2 %. Для измерений использовали образцы в виде диска диаметром 12,5 мм и толщиной 1,5 мм. Сущность метода LFA заключается в кратковременном воздействии высокоинтенсивного лазерного излучения на фронтальную поверхность исследуемых образцов, в результате чего температура тыльной поверхности образца возрастает. Температуропроводность χ вычисляется по формуле (2.1) исходя из толщины образца h и времени $t_{1/2}$, необходимого для нагрева нижней поверхности образца до температуры, равной половине от максимальной в эксперименте:

$$\chi = \frac{0,13879 \cdot h^2}{t_{1/2}}. \quad (2.1)$$

Исследование реологических свойств фидстоков – шликеров было проведено методом ротационной и капиллярной вискозиметрии, измерения проводились на реометрах «Malvern Kinexus Pro» и «Dynisco LCR 7000» при различных температурах и скоростях сдвига.

Механические свойства фидстоков при температурах вплоть до пластикации были исследованы методами динамического (ДМА) и термомеханического анализа (ТМА), что позволило изучить релаксационные вязкоупругие переходы в материале, оценить деформационную теплостойкость, дать количественную оценку термомеханическим характеристикам материала зеленых деталей. Для проведения испытаний из исследуемых фидстоков были изготовлены образцы, показанные на рисунке 2.3.

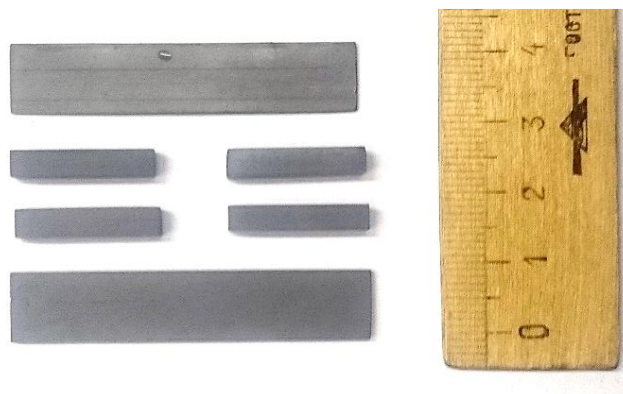


Рисунок 2.3 – Вид образцов, отформованных из фидстоков для динамических механических и термомеханических испытаний

Исследование температурной зависимости модуля упругости $E'_F(T)$ и модуля потерь $E''_F(T)$ для каждого из исследуемых фидстоков было выполнено методом динамического механического анализа [50] на приборе «Netzsch DMA 242». Измерения проводились в соответствии с ГОСТ Р 56801-2015 (ISO 6721-1:2011) методом трехточечного изгиба образцов (Рисунок 2.3) с базой опор 40 мм при синусоидальной нагрузке частотой 1 Гц и изменении температуры с постоянной скоростью 5 К/мин в защитной атмосфере.

Измерение температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) каждого из исследуемых фидстоков было проведено методом линейной термодилатометрии [51] при помощи термомеханического анализатора «ТМА/SDTA 840» фирмы «Mettler Toledo». Термомеханические измерения проводились в соответствии с методикой и требованиями ГОСТ 32618.2-2014 (ISO 11359-2:1999) при знакопостоянной нагрузке и непрерывном изменении температуры со скоростью 5 К/мин в инертной атмосфере гелия при скорости продувки 70 мл/мин.

Измерение pVT -зависимости удельного объема от давления и температуры порошково-полимерных смесей было проведено специалистами ФГБУН ИНХС им. А.В. Топчиева РАН методом объемной дилатометрии при помощи плунжерного дилатометра высокого давления, разработанного проф. Ю.Я. Подольским. Схема дилатометра представлена на рисунке 2.4.

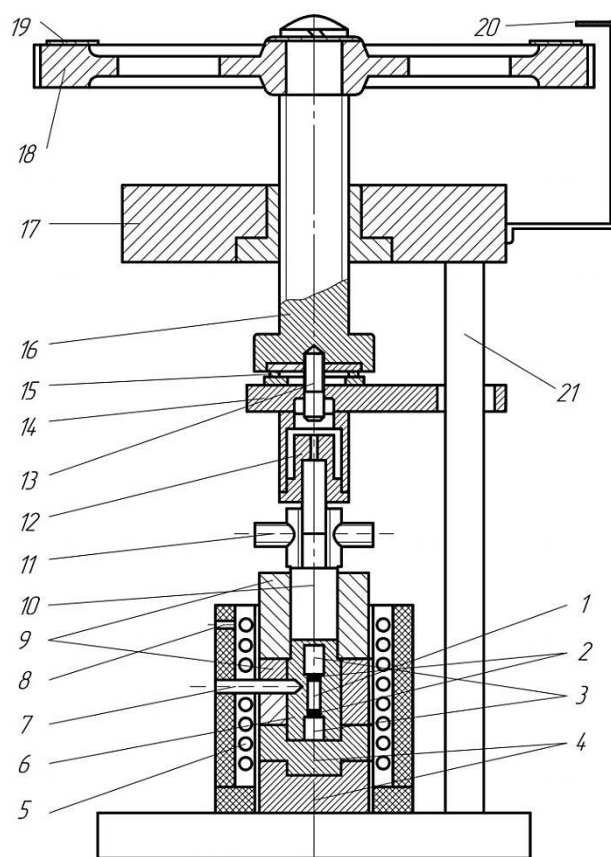


Рисунок 2.4 – Схема плунжерного дилатометра высокого давления:

- 1 – исследуемый образец; 2 – уплотнители; 3 – поршни-толкатели;
 4 – плита запорная; 5 – нагревательный элемент; 6 – измерительная ячейка;
 7 – контрольная термопара; 8 – управляющая термопара; 9 и 10 – втулки;
 11 – контур теплоносителя; 12 – динамометр; 13 – болт; 14 – плита направляющая;
 15 – опорный подшипник; 16 – винтовая передача; 17 – гайка; 18 – алидада;
 19 – лимб; 20 – индикатор стрелочный; 21 – стойки опорные

Принцип действия показанного дилатометра заключается в том, что гидростатическое давление на образце создается через поршень с помощью винтовой передачи. Изменение давления в процессе нагрева или охлаждения образца компенсируется соответствующим перемещением сжимающего поршня так, что давление остается постоянным, а перемещение поршня позволяет регистрировать изменение объема образца как функцию температуры при выбранном постоянном давлении. Предел относительной погрешности измерения удельного объема для использованного плунжерного дилатометра составляет менее 2 %.

В соответствии со схемой дилатометра, показанной на рисунке 2.4, исследуемый образец (1) помещается в цилиндрическую камеру (6) с внутренним диаметром 7 мм. Внутри измерительной ячейки (6) образец (1) запирается между двумя колоколообразными медными

прокладками-уплотнителями (2). В свою очередь, уплотнители (2) запираются верхним и нижним цилиндрическими толкателями (3) из закаленной инструментальной стали. Снизу камера запирается плитой (4), состоящей из двух частей: верхней металлической части, воспринимающей сжимающую силу стального нижнего цилиндра (3), и нижней асбестовой термоизолирующей части. Измерительная камера (6) изготовлена из высокопрочной нержавеющей стали. На верхний цилиндр (3) устанавливается втулка (10), для которой верхняя часть поддержки (9) является направляющей. На втулку (10) устанавливается динамометр (12), предоставляющий собой два полых цилиндра, на образующие которых наклеены тензометрические датчики. Под действием осевой силы, возникающей при сжатии образца, внутренний цилиндр подвергается растяжению, тогда как наружный сжимается. Проволочные тензометрические датчики включены в мостовую схему, показания которой регистрируются потенциометром. При вращении алидады (18), винт (16) перемещается в вертикальном направлении в неподвижной гайке (17), закрепленной на трех опорных стойках (21). Между винтом (16) и динамометром (12) расположена подвижная в вертикальном направлении плита (14) и опорный подшипник (15). Смещение лимба на одно деление при повороте алидады (18), регистрируемое относительно неподвижного индикатора (20), соответствует перемещению поршня во внутренней камере на 1/120 мм. Нагрев камеры (6) осуществляется печью (5), а температура задается микропроцессорным регулятором, который соединен с управляющей термопарой (8), находящейся в верхней части печи (5). В камере (6) также размещается контрольная термопара (7), с помощью которой температура исследуемого образца регистрируется потенциометром.

Предварительное таблетирование образцов фидстоков для испытаний производилось непосредственно в камере дилатометра нагревом до температуры, превышающей ликвидус наиболее тугоплавкого полимерного компонента связующего. При достижении заданной температуры образец выдерживался под давлением 50 МПа в течение 10 минут, а затем охлаждался. Нагрев и охлаждения проводили со скоростью 2 К/мин. После охлаждения таблетированный образец выпрессовывался из камеры для измерения плотности. Описанный порядок пробоподготовки обеспечивал однородность отформованных образцов.

Перед началом испытаний по определению зависимости удельного объема от температуры и давления отдельно определяли зависимости удельного объема образца от давления при температуре 20 °С и давлении до 200 МПа. Для этого образец помещали в камеру высокого давления и сжимали его. С помощью лимба снимали показания дилатометра. Давление сначала увеличивали до 200 МПа, затем снижали до 50 МПа с шагом 10 МПа. Процесс нагрузки и разгрузки образца проводили 2 раза. При каждом давлении выдерживали образец

в течение 5 минут для достижения постоянного удельного объема. Удельный объем при постоянной температуре рассчитали по формуле (2.2):

$$v(p) = \frac{1}{\rho} - \frac{k \cdot \Delta h_1}{m}, \quad (2.2)$$

где $v(p)$ – удельный объем при давлении p и температуре 20 °С; ρ – плотность образца при атмосферном давлении и температуре 20 °С; m – масса образца; Δh_1 – изменение высоты образца под давлением p , выраженное в делениях лимба; $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ – изменение объема, соответствующие одному делению лимба.

Дальнейшее определение зависимости удельного объема от температуры и давления проводилось в изобарическом режиме. Расширение исследуемого образца при нагреве с заданной скоростью 2 К/мин компенсируется соответствующим перемещением поршня так, что давление в камере остается постоянным. Это перемещение и пропорциональное ему изменение объема образца регистрируется по лимбу. Удельный объем рассчитывается по формуле (2.3):

$$v(p, T) = v(p) + \frac{k \cdot \Delta h_2}{m}, \quad (2.3)$$

где $v(p, T)$ – удельный объем при давлении и температуре опыта; $v(p)$ – удельный объем при давлении p и температуре 20 °С; Δh_2 – изменение высоты образца при температуре T и давлении p , выраженное в делениях лимба.

Точное измерение истинных плотностей исследуемых материалов выполнялось пикнометрическим методом в соответствии с ISO 12154:2014 при помощи газового гелиевого пикнометра марки «G-DenPyc 2900» с пределом относительной инструментальной погрешности менее $\pm 0,02 \%$.

Диапазон температур термического удаления полимерных компонентов фидстоков, а также температурную устойчивость полимерных компонентов разрабатываемого связующего, определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА). Для измерений использовали прибор «SDTQ600 фирмы TA Instruments». Все измерения проводили с учетом рекомендаций ГОСТ 29127-91; образцы нагревали с темпом 5 К/мин в среде аргона. Измерения потери веса фидстоков при нагреве, кроме того, позволили точно контролировать массовое содержание полимерных компонентов связующего в исследуемых материалах.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА СТАЛИ 38ХМА В СПЕЧЕННЫХ ДЕТАЛЯХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

При изготовлении детали МІМ-методом материал претерпевает существенные технологических переделы и подвергается изменениям на каждой из стадий МІМ-процесса. Наглядной характеристикой таких изменений является плотность материала; пример зависимости плотности для исследуемого материала, – спечённой стали 38ХМА, полученной МІМ-методом при использовании в качестве исходного сырья фидстока МІМ-4140, произведенного компанией «ТСК» [48], представлен далее на рисунке 3.1.

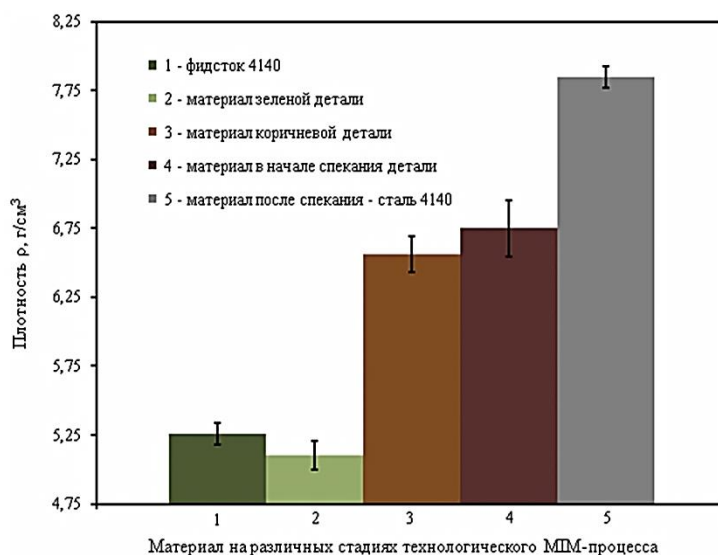


Рисунок 3.1 – Плотность материала при технологических переделах на различных стадиях МІМ-производства деталей из порошковой стали 38ХМА при использовании в качестве исходного сырья фидстока МІМ-4140, произведенного компанией «ТСК» [48]

Существенное изменение структуры и свойств материала в многостадийном МІМ-процессе может приводить к возникновению различных технологических дефектов, которые могут наследоваться и развиваться на каждой технологической стадии. Данное обстоятельство приводит к необходимости определения рациональных технологических режимов для каждой из стадий производства для каждого конкретного изделия. Технологическими стадиями, требующими особого внимания, являются стадия литьевого формования зеленой детали и стадия спекания коричневой детали. Далее представлены результаты исследования некоторых «проблемных» МІМ-деталей из стали 38ХМА.

3.1. Результаты исследования спеченной детали из аналога стали 38ХМА «Втулка центрирующая», изготовленной МИМ-методом

Внешний вид зеленой детали-отливки и уже готовой спеченной детали «Втулка центрирующая», формуемых МИМ-методом, показан на рисунках 3.2 а-б; на рисунке 3.2 в также показан внешний вид уже спеченной детали после финишной технологической операции механической обработки.



Рисунок 3.2 – Внешний вид: а) – зеленой заготовки детали; б) – спеченной заготовки детали; в) – конечной детали «Втулка центрирующая», изготовленных МИМ-методом

Необходимость завершающей операции механической обработки уже спеченной детали обусловлена введением в МИМ-деталь (Рисунках 3.2 а, б) конструктивных изменений, по отношению к целевой детали (Рисунок 3.2 в). Эти конструктивные изменения не связаны с изменением размеров зеленой детали из-за объемной усадки фидстока и усадки при спекании, а продиктованы особенностями технологии. В частности, измененными являются геометрия и площади поперечного сечения четырех разрываемых участков внешнего кольца и «узкие» сечения четырех лапок, фиксирующих положение элементов конического разрезного кольца. Указанные конструктивные изменения показаны на рисунке 3.3.

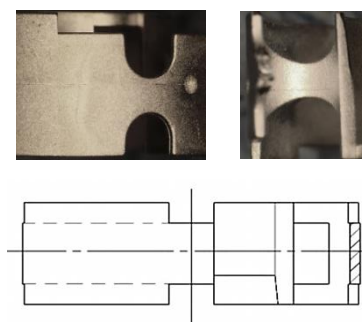


Рисунок 3.3 – Конструктивные изменения в детали при переходе к её производству МИМ-методом

Отмеченные конструктивные изменения вызваны необходимостью исключить при литьевом формовании возникновение ликвации компонентов и «джетов» – струйного течения, возникающего при резком изменении площади проходного сечения канала. Кроме того, малая толщина стенки детали потребовала введения специализированного элемента – опоры с большой плоской поверхностью, осуществляющей поддержку детали при спекании. Данное конструктивное изменение показано и выделено цветом на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Внешний вид детали: а) – требуемая деталь;
б) – МИМ-деталь с изменениями: опорой для спекания

МИМ-детали спекаются при высоких температурах, а спекаемый материал пористой порошковой коричневой детали подвержен деформации и разрушению при малейшей нагрузке. Достаточно даже действия собственного веса, чтобы исказить геометрию спекаемой коричневой детали, если деталь не будет должным образом поддерживаться. Поэтому конструктору предлагается ввести, а технолог пытается найти у детали плоскую поверхность, на которую она может опереться при спекании. Когда в наличии нет плоских поверхностей, как например, у детали «Втулка центрирующая», решение принимает технолог, добавляя к детали технологические элементы (Рисунок 3.4 б), чтобы создать плоскую опорную поверхность. Добавленные конструктивные элементы затем должны быть механически удалены и такое вынужденное технологическое решение увеличивает итоговую стоимость МИМ-изделия.

Технические требования к детали «Втулка центрирующая» предусматривают, что твердость её материала по Бринеллю должна составлять $HB < 163$, что соответствует числу твердости по Виккерсу $HV < 162$ [52]. По стандарту MPIF микротвердость порошковой стали МИМ-4140 не определена, а для спечённой порошковой стали, полученной из фидстока марки Catamold 42CrMo4 [53], в конечной спеченной детали допустимые числа микротвердости могут быть от 130 до 230 HV; после термической обработки составлять более 450 HV10 (45 HRC), а в случае азотирования, твердость поверхности может достигать 600 HV10 и более [53]. Российские нормативы отсутствуют.

Первичное исследование твердости детали было выполнено на внешней цилиндрической поверхности и на плоской поверхности технологической опоры спеченной МИМ-детали. Твердость стали измерялась по методу Виккерса [54] на твердомере «EmcoTest DuraScan 20 G5» вдавливанием алмазного индентора в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием при температуре 20 ± 3 °С. Вычисление измеренного значения осуществлялось основным методом – по восстановленному отпечатку.

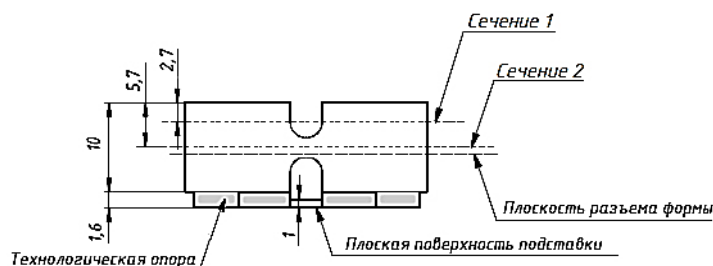


Рисунок 3.5 – Расположение сечений для измерения твердости на поверхности и в объеме детали «Втулка центрирующая»

Среднее значение твердости HV1 на цилиндрической поверхности детали составило 300 ± 5 HV1, а на поверхности технологической опоры – 272 ± 10 HV1. Для анализа корректности полученных значений микротвердости на внешних поверхностях детали, были также проведены измерения микротвердости в объеме материала изделия. Измерения твердости в объеме материала проведены в 2-х сечениях спеченного изделия, обозначенных на рисунке 3.5, по схемам, показанным далее на рисунках 3.6 и 3.7, где указаны ряды измеренных значений твердостей в представленных областях спеченного изделия.

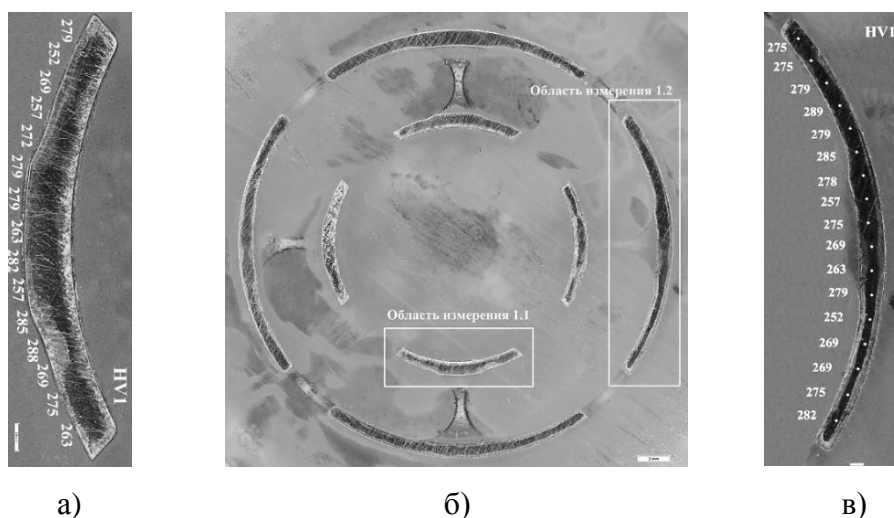


Рисунок 3.6 – Фотографии сечения 1 детали «Втулка центрирующая» (б) и областей измерения твердости (а и в) с указанными полученными значениями

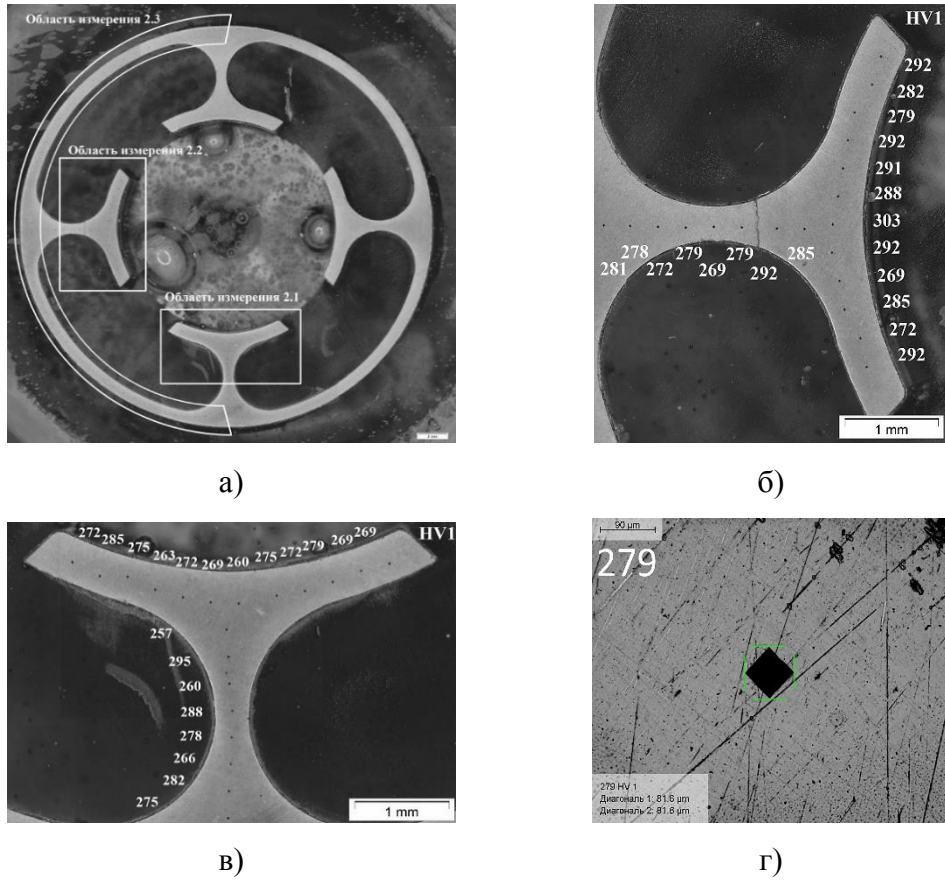


Рисунок 3.7 – Фотографии сечения 2 детали «Втулка центрирующая» (а) и областей измерения твердости с указанием значений (б и в) и типичного отпечатка индентора в материале (г)

Макрофотографии ответственного сечения 2.3 с отпечатками индентора и измеренными значениями твердости представлены на рисунке 3.8.

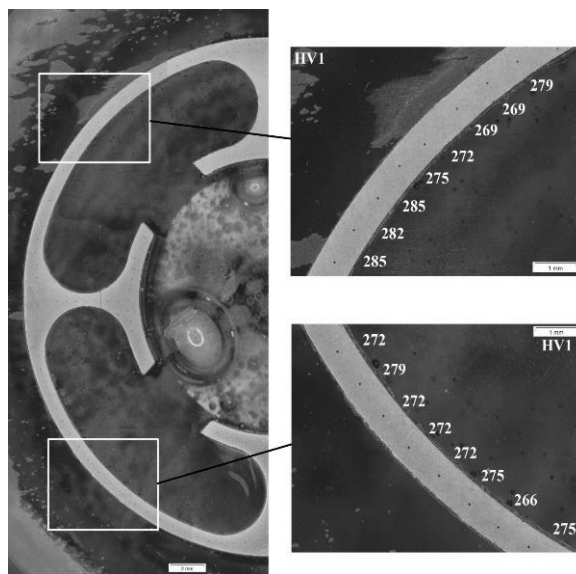


Рисунок 3.8 – Результаты измерения твердости в ответственной области 2.3

Во всех сечениях измеренные числа твердости имеют разброс менее 4 %; полученные результаты статистически обработаны для сравнения с результатами измерений твердости на поверхностях детали; результаты обработки представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Результаты измерения твердости материала детали «Втулка центрирующая»

Место измерения	Сечение 1	Сечение 2	Общий результат
Количество измерений	32	96	128
Минимальное значение, HV1	252	241	241
Максимальное значение, HV1	289	303	303
Среднее значение, HV1	272,5	276,9	275,8
Среднеквадратическое отклонение, HV1	10,2	11,1	11,0
Коэффициент вариации:	3,7 %	4,0 %	3,9 %

Таким образом установлено, что измеренные значения твердости не соответствуют техническим требованиям по значению твердости по Виккерсу $HV < 162$, значительно превышая его. Микроструктура спеченной не термообработанной порошковой стали 42CrMo4 (аналог 38ХМА), обеспечивающая, по данным концерна BASF твердость в диапазоне значений от 130 до 230 HV, показана на рисунке 3.9, где видно примерно равное соотношение долей ферритной и перлитной фаз.

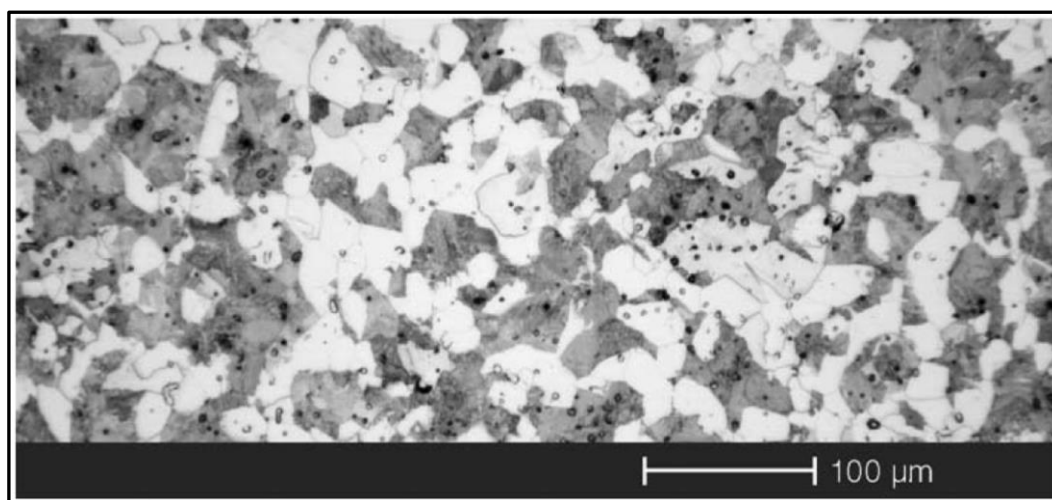


Рисунок 3.9 – Микроструктура спеченной порошковой стали, полученной с использованием фидстока Catamold 42CrMo4 [49] (материал спечён в атмосфере N_2 при температуре $1250^\circ C$)

Полученные результаты потребовали анализа микроструктуры и химического состава материала детали. Для исследования микроструктуры материала детали были изготовлены шлифы по сечению 2, в соответствии с рисунком 3.5; произведено их травление в течение 20 с 4-х %-м раствором азотной кислоты в спирте. При помощи цифрового микроскопа «Optika Microscopes B-800» были получены фотографии микроструктуры материала исследуемой детали (Рисунок 3.10), где видна структура с явным преобладанием тонкопластинчатой перлитной фазы, полученная в результате термической обработки.

Исследование химического состава материала детали, изготовленной из материала ММ-4140, было выполнено методом оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС), при помощи прибора «Bruker Elemental Fe110», результаты измерений представлены в таблице 3.2.

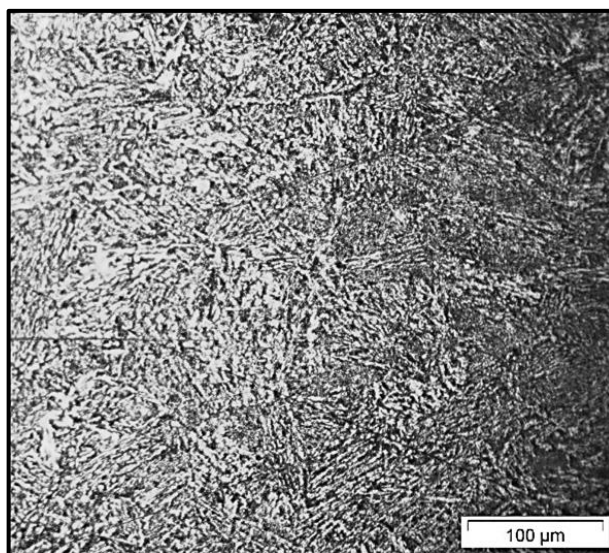


Рисунок 3.10 – Микроструктура спечённой порошковой стали-аналога 38ХМА в детали «Втулка центрирующая», изготовленной ММ-методом

Полученный методом ОЭС результат измерения содержания углерода имеет высокую относительную погрешность. Содержание углерода было уточнено при помощи специализированного для измерения содержания углерода прибора «Bruker G4 Icarus CS HF», в принципе работы которого лежит метод, основанный на ТВЧ-выжигании исследуемой пробы в потоке кислорода с последующим анализом газообразных продуктов сгорания, проходящих через твердотельный инфракрасный детектор. Результаты измерения химического состава образцов, полученные на основе использования двух различных методик, а также сравнение этих результатов с нормативными значениями по российскому и зарубежным стандартам на состав стали 38ХМА и ее аналогов приведено в таблице 3.3. Значения, отмеченные в таблице 3.3. знаком «←», не регламентированы.

Результаты измерения химического состава спечённой порошковой стали
MIM-4140, аналога 38ХМА в детали «втулка центрирующая», мас. %

Наименование	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Fe
Среднее значение	0,488	0,321	1,015	0,0088	1,128	0,227	0,031	0,0072	0,074	96,54
СКО	0,010	0,004	0,019	0,0004	0,006	0,005	0,003	0,0002	0,008	0,019
Коэффициент вариации, %	2,029	1,215	1,872	4,773	0,505	2,159	9,677	3,194	10,410	0,02
Итоговый результат:	0,488 ± 0,0297	0,321 ± 0,012	1,015 ± 0,057	0,0088 ± 0,0012	1,1280 ± 0,0171	0,2270 ± 0,0147	0,0310 ± 0,0090	0,0072 ± 0,0007	0,0740 ± 0,0231	96,54 ± 0,057
Наименование	Bi	Ce	Co	Nb	Pb	Ta	La	V	W	Zr
Среднее значение	0,036	0,010	0,0069	0,017	0,021	0,014	0,0026	0,0077	0,020	0,0062
СКО	0,004	0,002	0,0002	0,0007	0,0023	0,0061	0,0005	0,0004	0,0029	0,0008
Коэффициент вариации, %	12,22	16,00	3,043	4,176	10,95	43,57	18,08	4,80	14,50	13,55
Итоговый результат	0,036 ± 0,013	0,010 ± 0,005	0,0069 ± 0,0006	0,0170 ± 0,0021	0,0210 ± 0,0069	0,0140 ± 0,0183	0,0026 ± 0,0014	0,0077 ± 0,0011	0,0200 ± 0,0087	0,0062 ± 0,0024

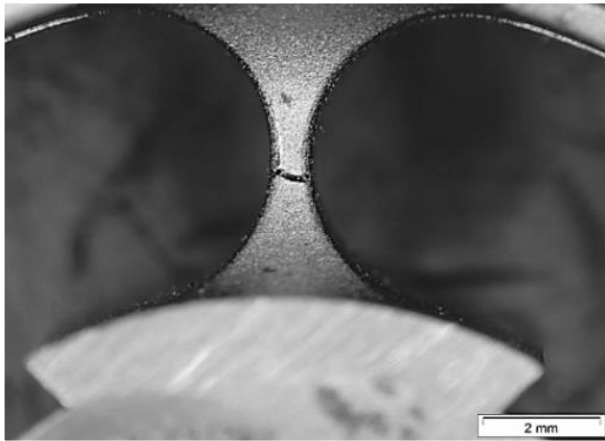
Точное измерение содержания углерода, выполненное на спектрометре «Bruker G4 Icarus CS HF», позволило сделать вывод, что содержание углерода в исследуемом материале находится в пределах установленного стандартами допуска. Измерение содержания легирующих элементов, выполненное на спектрометре «Bruker Elemental Fe110», в свою очередь, позволило сделать вывод, что химический состав спеченной MIM-стали аналога 38ХМА достаточно точно обеспечивается в пределах допусков, установленных зарубежными стандартами, хотя содержание хрома, марганца и кремния близко к предельным значениям.

Химический состав спеченной стали МММ-4140 в детали и его сравнение с допусками
русского и зарубежных стандартов на состав стали 38ХМА

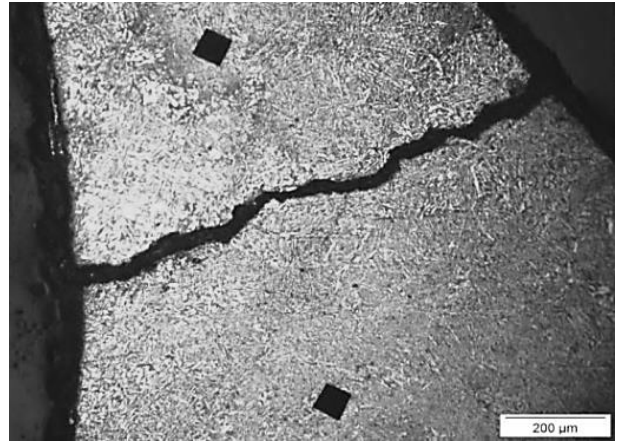
Сталь конструкционная 38ХМАи её аналоги	Массовая доля элементов, %						
	С	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
Измерение на приборе Bruker Elemental Fe110	0,488 ± 0,030	0,321 ± 0,012	1,015 ± 0,057	0,031 ± 0,009	1,128 ± 0,017	0,227 ± 0,015	96,54 ± 0,057
Измерение на приборе Bruker G4 Icarus CS HF	0,4102 ± 0,0045	–	–	–	–	–	–
ГОСТ 4543-71 38ХМА	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
Catamold 42CrMo4	от 0,32 до 0,42	-	-	-	от 0,90 до 1,20	от 0,15 до 0,30	ост
МММ-4140 [56] 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

Значение твердости HB < 163, предусмотренной техническими требованиями на деталь «Втулка центрирующая» из спеченной стали 38ХМА, изготовленной МММ-методом, должно обеспечиваться режимами термической обработки (ТО). Для исследования влияния ТО и ХТО на структуру и свойства спеченной порошковой стали МММ-4140 были изготовлены образцы, которые были подвергнуты обработке по различным режимам; результаты исследования влияния ТО и ХТО на структуру и свойства стали 38ХМА, в изделиях, полученных МММ-методом, представлены далее в параграфе 3.2.

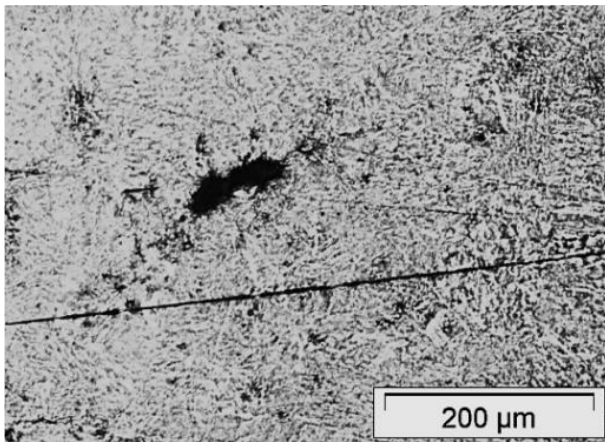
Помимо описанных особенностей свойств и микроструктуры материала спеченной детали «Втулка центрирующая» при исследовании шлифа детали был выявлен ряд дефектов в объеме материала: магистральная трещина на лапке, идущая вглубь детали от поверхности (Рисунок 3.11 а и б); крупные поры (Рисунок 3.11 в и г) в определенных участках внешнего кольца детали. К серьезным технологическим дефектам, выявляемым на поверхности детали, также можно отнести линии спаев. Выбранная литниковая система порождает при литье четыре позиции встречи потоков, идущих при заполнении полости формы навстречу друг другу на внешнем кольце детали (Рисунок 3.11 д и е). Проведенное исследование показало, что использование МММ-метода для производства данной детали требует существенной конструкторско-технологической доработки.



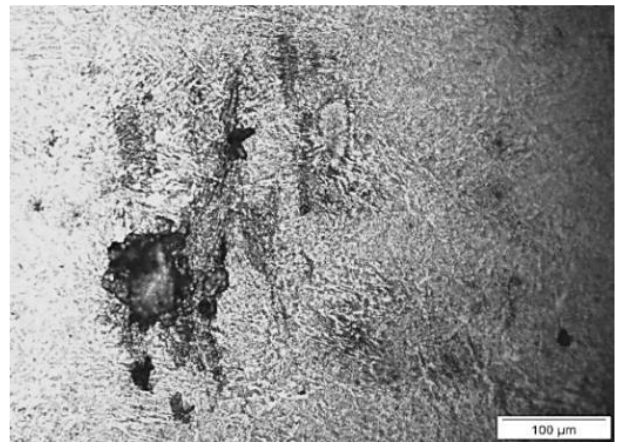
а)



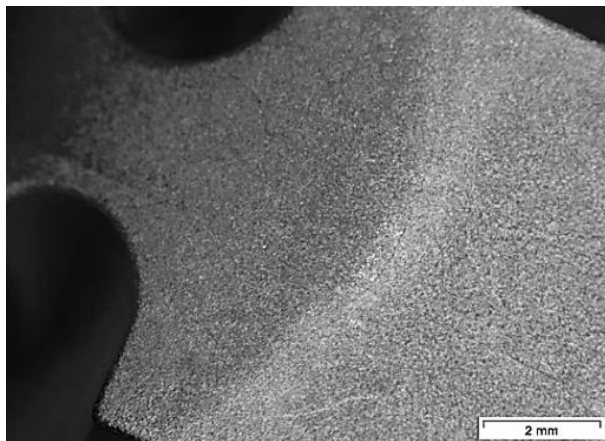
б)



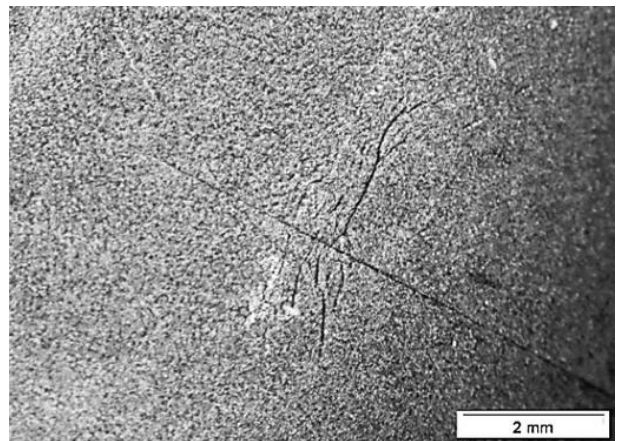
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.11 – Внешний вид дефектов на поверхности и в объеме детали:
 а), б) – магистральная трещина; в), г) – крупные поры в местах встречи фронтов потоков при литье; д), е) – «линии спая» – дефекты, порождаемые при литье встречными потоками

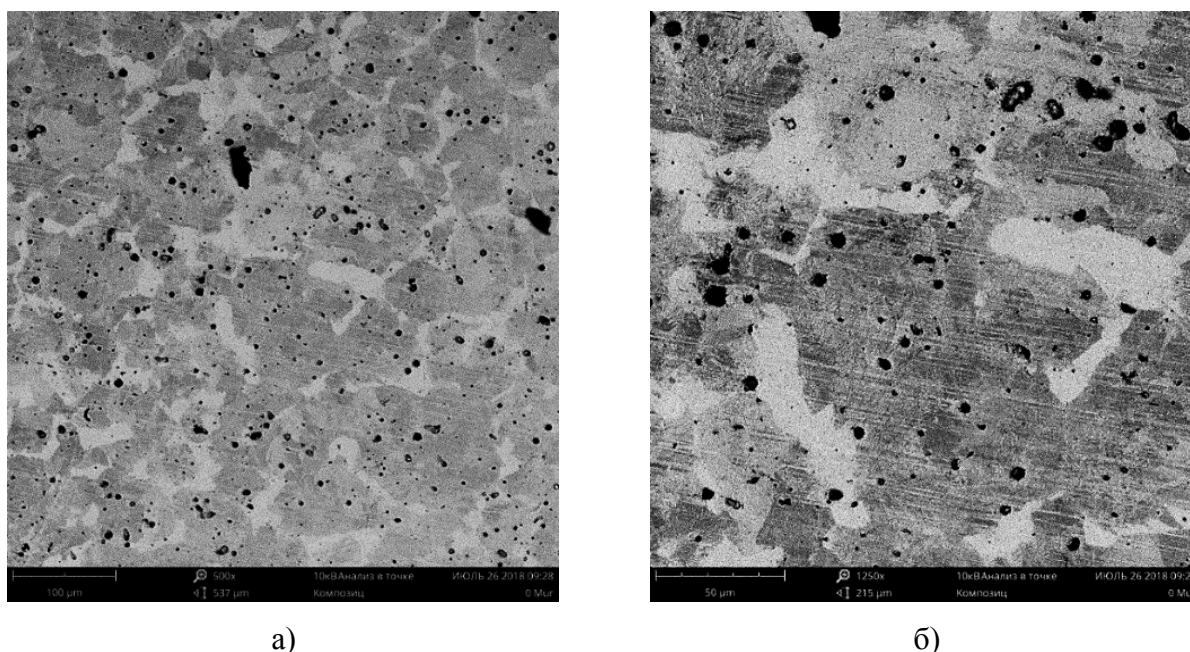
3.2. Влияние термической и химико-термической обработки на структуру и свойства хромомолибденовой стали 38ХМА в изделиях, полученных МІМ-методом

Высококачественная конструкционная среднеуглеродистая хромомолибденовая сталь 38ХМА по ГОСТ 4543 имеет высокие прочностные и вязко-пластические свойства и применяется для изготовления ответственных деталей общего назначения, работающих при температуре до 400 °С. Технические требования к химическому составу и характеристикам спеченных металлических материалов, полученных инъекционным формованием смеси тонкого металлического порошка и полимерного связующего, устанавливаются международным стандартом ИСО 22068. Требования указанного стандарта не применимы к деталям, произведенным с помощью других процессов порошковой металлургии, таких как прессование и спекание или порошковая ковка. В соответствии с требованиями стандарта ИСО 22068 все материалы, перерабатываемые МІМ-методом, получают специальное обозначение, выносимое в основную надпись чертежа детали. Например, изделие из стали марки 38ХМА в соответствии с международным стандартом будет обозначено маркой МІМ-4140-400 в спеченном состоянии и марками МІМ-4140-600Н и МІМ-4140-1200Н – после спекания и соответствующей термической обработки [56]. Информация о структуре и характеристиках непрерывнолитой и деформируемой стали 38ХМА и её зарубежных аналогов в зависимости от технологии и режимов ТО и ХТО освещена в литературе довольно подробно [57, 58], однако структурные особенности и характеристики спеченной порошковой стали 38ХМА известны лишь для малого числа базовых режимов термообработки [49, 59]. Следует подчеркнуть, что свойства материала в МІМ-изделии могут отличаться от аналогов. Потребность прогнозирования рациональных технологических режимов производства качественных изделий с заданным уровнем свойств приводит к необходимости определения зависимостей структуры и свойств спеченной стали 38ХМА, полученной МІМ-методом, от режимов её последующей ТО и ХТО.

Образцы для исследования влияния ТО и ХТО на структуру и свойства спечённого аналога стали 38ХМА были изготовлены в условиях промышленного МІМ-производства и имели размеры 55×10×5 мм. Спекание образцов осуществлялось в течение 3 часов при температуре 1350 °С в атмосфере азота при абсолютном давлении 80 кПа.

Металлографические исследования полученной МІМ-методом стали 38ХМА проводились методом растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего микроскопа «FEI Phenom», а также с использованием оптического микроскопа «Optika Microscopes В-800». Пробоподготовка заключалась в изготовлении шлифов, а выявление микроструктуры осуществлялось травлением 4 %-м раствором азотной кислоты в спирте.

Полученная МИМ-методом спеченная не термообработанная сталь 38ХМА имеет относительно крупнозернистую феррито-перлитную микроструктуру (Рисунок 3.12), что характерно для доэвтектоидных сталей. При этом в структуре наблюдается близкое соотношение долей феррита и перлита, хотя доля перлита несколько выше ($\approx 55\%$). Кроме того, феррит располагается в виде толстой сетки по границам перлитных зерен, что характерно для нормализованной структуры. Следует отметить, что в зависимости от температуры, времени спекания и скорости охлаждения в исследуемой стали может также быть получена бейнитная структура [59].



а)

б)

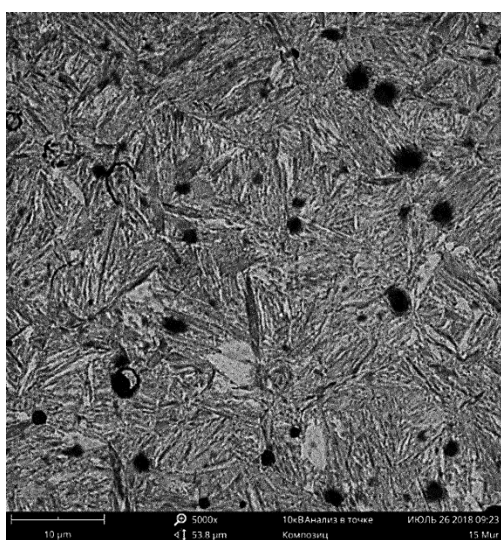
Рисунок 3.12 – РЭМ-изображения микроструктуры спеченной стали 38ХМА в полученных МИМ-методом образцах: а) – увеличение $\times 500$; б) – увеличение $\times 1250$

Полученные МИМ-методом образцы спеченной стали 38ХМА были подвергнуты закалке в масло и последующему отпуску при четырех различных температурах, в соответствии с указанными в таблице 3.4 режимами. Для термической обработки полученных МИМ-методом образцов спеченной стали 38ХМА использовалась лабораторная муфельная печь типа «СНОЛ», оснащенная цифровым микропроцессорным терморегулятором. Для закалки образцов в качестве закалочной среды использовалось масло типа «МЗМ». Азотирование образцов проводили в универсальной вакуумной установке при температуре $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ в аммиаке при давлении $5,6\text{ кПа}$ в течение 8 часов.

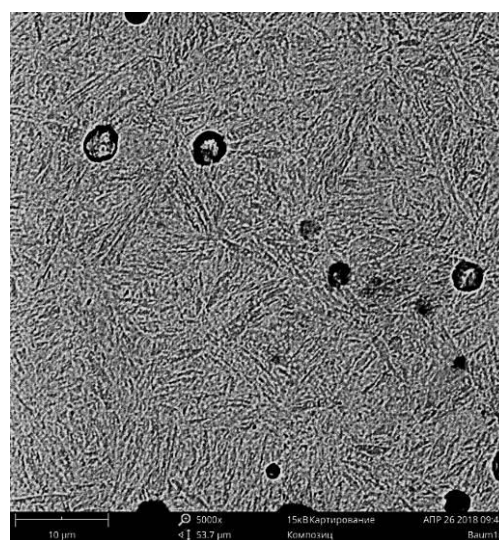
Влияние температуры отпуска на микроструктуру стали 38ХМА после закалки в масло показано на рисунке 3.13, а влияние на твердость представлено на рисунке 3.14.

Режимы закалки и отпуска полученных МММ-методом образцов стали 38ХМА

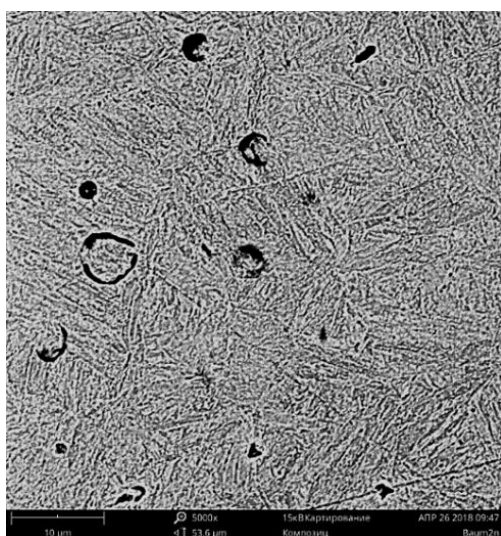
Маркировка образца на рис. 3.13	Закалка				Отпуск в воздушной атмосфере	
	Нагрев в воздушной атмосфере		Охлаждение в закалочной среде масла			
	Температура	Время	Температура	Время	Температура	Время
а)	850±5 °С	35±1 мин	20±3 °С	>3 мин	160±5 °С	1,5 ч
б)					400±5 °С	
в)					500±5 °С	
г)					600±5 °С	



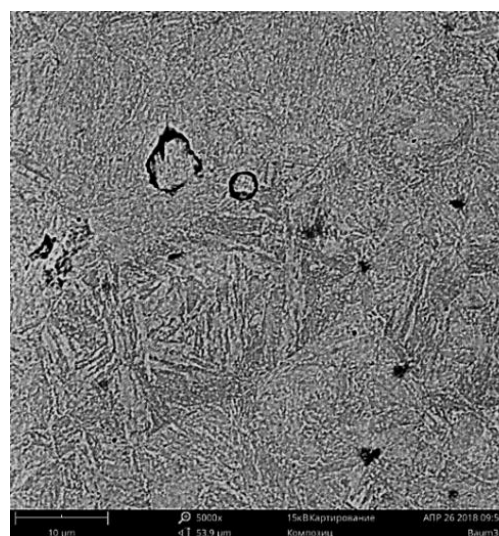
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.13 – Влияние температуры отпуска на микроструктуру стали 38ХМА после закалки с температуры 850 °С (увеличение ×5000):

а) – отпуск 160 °С; б) – отпуск 400 °С; в) – отпуск 500 °С; г) – отпуск 600 °С

После низкого отпуска в спеченной стали 38ХМА наблюдается (Рисунок 3.13 а) структура мелкоигольчатого мартенсита, что подтверждается её высокой твердостью (Рисунок 3.14). После термического улучшения, включающего закалку и высокий отпуск, в спеченной стали 38ХМА наблюдаются (Рисунок 3.13 б-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, вызвано тем, что сочетающиеся со сфероидизацией карбидной фазы процессы рекристаллизации затруднены из-за легирования стали 38ХМА молибденом и хромом [60].

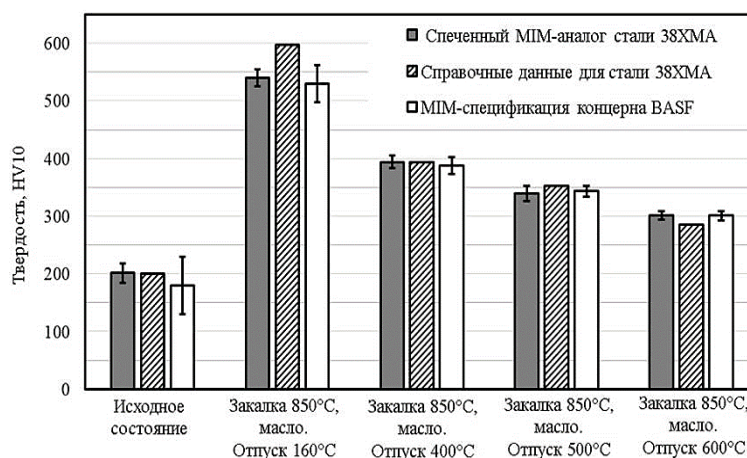


Рисунок 3.14 – Влияние температуры отпуска на твердость стали 38ХМА, планками погрешностей обозначены границы 95 %-го доверительного 2σ -интервала

Из представленных на рисунке 3.14 данных о твердости стали 38ХМА, после проведения её закалки в масло и последующего отпуска при различных температурах, можно сделать вывод, что полученная по ММ-технологии среднеуглеродистая хромомолибденовая сталь для всех режимов отпуска обеспечивает твердость, не уступающую [57] деформируемой высококачественной конструкционной стали 38ХМА по ГОСТ 4543.

Помимо термической обработки высокие эксплуатационные свойства изделий из стали, в том числе износостойкость, могут быть обеспечены посредством модификации поверхностных слоев [61, 62]. Металлографический анализ структуры азотированного слоя полученных ММ-методом изделий из спеченной стали 38ХМА показал (Рисунок 3.15) наличие внешнего нитридного слоя в виде светлой нетравящейся полосы, представленного, по-видимому, γ' -нитридом. Ниже расположена более темная область внутреннего азотирования, состоящая из азотистого α -твердого раствора с включениями γ' -нитридов, плавно переходящая в основу [62].

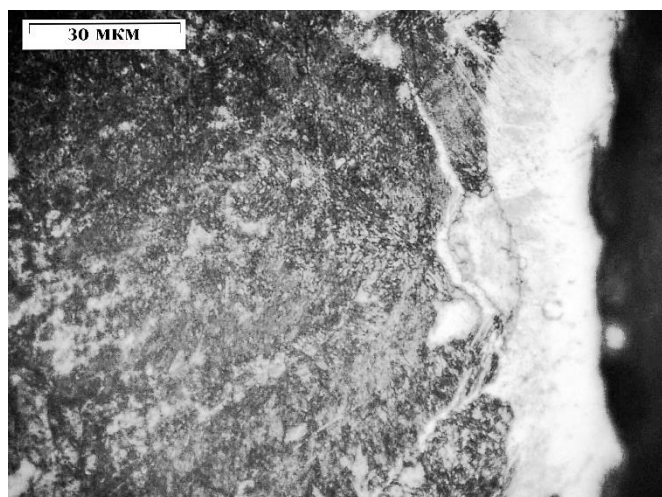


Рисунок 3.15 – Микроструктура приповерхностной части азотированного слоя в полученном МИМ-методом образце из стали 38ХМА.

Микроскоп «Optika Microscopes В-800», увеличение $\times 1000$

После вакуумного азотирования в течение 8 часов твердость поверхности полученных МИМ-методом изделий из спеченной стали 38ХМА после термического улучшения с отпуском при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $823\pm 56\text{ HV}_1$, что превышает гарантированное концерном «BASF» [49] значение 600 HV_{10} . Толщина высокотвердого нитридного слоя составляет около 20 мкм, что обеспечивает высокую износостойкость поверхности азотированных МИМ-изделий. Поскольку выбранная температура азотирования ($540\text{ }^{\circ}\text{C}$) ниже, чем температура высокого отпуска ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$), следует ожидать сохранения механических характеристик сердцевины изделий при длительном азотировании.

Таким образом, показано, что выбор рациональных режимом термической и химико-термической обработки деталей из стали 38ХМА, полученных по МИМ-технологии, может обеспечить высокие прочностные свойства при серийном производстве ответственных малогабаритных деталей с характерной для МИМ-деталей сложной геометрической конфигурацией при высоком качестве поверхностей и размерной точности. Полученная МИМ-методом среднеуглеродистая хромомолибденовая сталь после проведения её закалки в масло и последующего отпуска при различных температурах обладает твердостью, не уступающей твердости высококачественной конструкционной стали 38ХМА по ГОСТ 4543. Азотирование деталей из спеченной стали 38ХМА в течение 8 часов обеспечивает формирование на поверхности высокотвердого слоя нитридной фазы толщиной около 20 мкм, что обеспечивает высокую износостойкость изделий.

3.3. Результаты исследования спеченной детали из аналога стали 38ХМА «Фиксатор», изготовленной МПМ-методом

Внешний вид зеленой детали-отливки и уже готовой спеченной детали «Фиксатор» того же производителя, формуемых МПМ-методом, показан далее на рисунке 3.16, габаритные размеры детали были показаны ранее на рисунке 2.1.



Рисунок 3.16 – Внешний вид зеленой детали-отливки и готовой спеченной детали «Фиксатор», изготовленных МПМ-методом

Для исследования микроструктуры материала спеченной детали «Фиксатор», произведенной МПМ-методом из аналога стали 38ХМА, были изготовлены шлифы в различных сечениях цилиндрической части детали и проведено их травление в растворе азотной кислоты. С использованием цифрового микроскопа «Optika Microscopes В-800» были получены фотографии микроструктуры материала детали «Фиксатор», представленные на рисунке 3.17. Было установлено, что микроструктура спеченной порошковой стали соответствует представленной на рисунке 3.9, что должно приводить к микротвердости в диапазоне значений от 130 до 230 HV.

Контроль твердости материала спеченной детали «Фиксатор» был проведен для четырех её сечений в соответствии со схемой измерений, представленной на рисунке 3.18, при помощи микротвердомера «EmcoTest DuraScan 20 G5» вдавливанием алмазного индентора в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием, вычисление измеренного числа микротвердости по Виккерсу осуществлялось основным методом – по восстановленному отпечатку. Нагрузка при измерении для всех точек и сечений была постоянна и составляла 1 кг, что соответствует HV1. Типичный вид отпечатка индентора в спеченной стали 38ХМА после измерения твердости показан на рисунке 3.18, а данные статистического анализа результатов измерения твердости представлены в таблице 3.5.

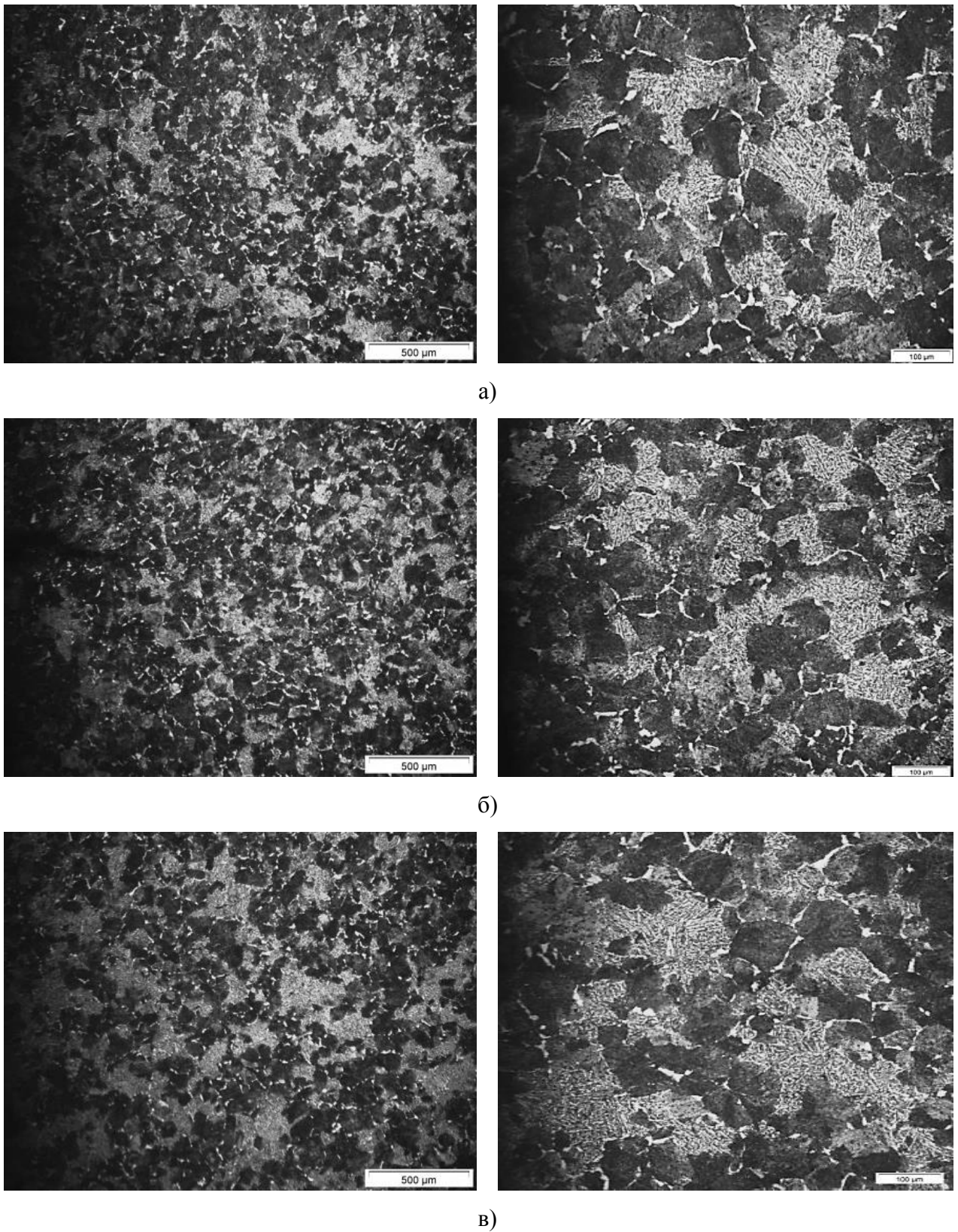


Рисунок 3.17 – Микроструктура спеченной стали 38ХМА в различных сечениях цилиндрической части детали «Фиксатор», изготовленной МІМ-методом с использованием фидстока МІМ-4140: а) и в) – на краях детали; б) – в центральной части

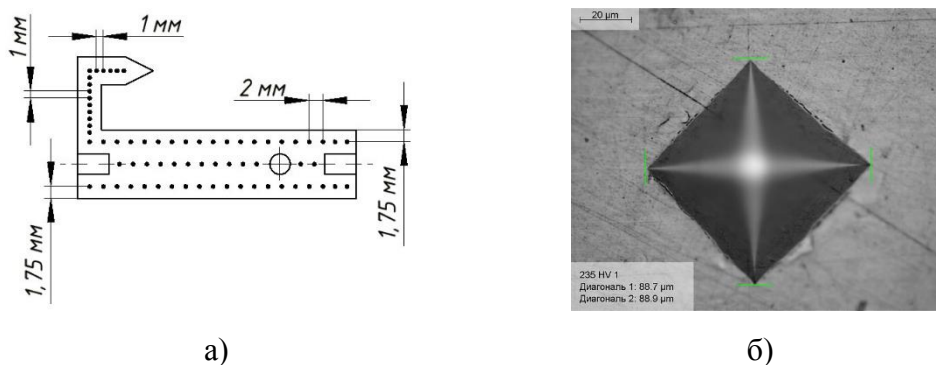


Рисунок 3.18 – Схема измерения твердости материала детали «Фиксатор» (а) и типичный отпечатков индентора в спеченной порошковой стали 38ХМА (б)

Таблица 3.5

Результаты измерения твердости стали 38ХМА в спеченной детали «Фиксатор»

Параметр	Сечение 1	Сечение 2	Сечение 3	Сечение 4	Общий результат
Минимальное значение, HV1	207	218	213	208	207
Максимальное значение, HV1	252	252	251	245	252
Среднее значение, HV1	231,1	233,8	230,9	227,6	231,0
Среднеквадратическое отклонение, HV1	7,8	8,0	9,4	8,7	8,7
Коэффициент вариации	3,37 %	3,41 %	4,05 %	3,77 %	3,75 %

В результате проведенной металлографии и исследования твердости материала детали «Фиксатор» установлено, что микроструктура её материала является ферритно-перлитной (Рисунок 3.9), а полученное среднее значение твердости лишь на 6 % отлично от нормативного. Так как данная деталь производится с использованием того же фидстока МІМ-4140, что и деталь «Втулка центрирующая», исследование химического состава её материала не проводилось. Сделан вывод, что в материале спечённой детали «Фиксатор» достигнуты необходимая микроструктура и требуемый уровень свойств.

Несмотря на достижение требуемого качества стали 38ХМА в спеченной детали «Фиксатор», изготовленной МІМ-методом, в ней имеется ряд дефектов, недопустимых для данного изделия. С использованием стереомикроскопа «Olympus SZX7» был проведен оптический контроль детали, который выявил наличие макротрещины (Рисунок 3.19 а) в одном из двух отверстий, расположенных в торцах цилиндрической части спеченной детали. Кроме того, в результате контроля было обнаружено множество линий спаев в области выхода питателя (Рисунок 3.19 б, в).

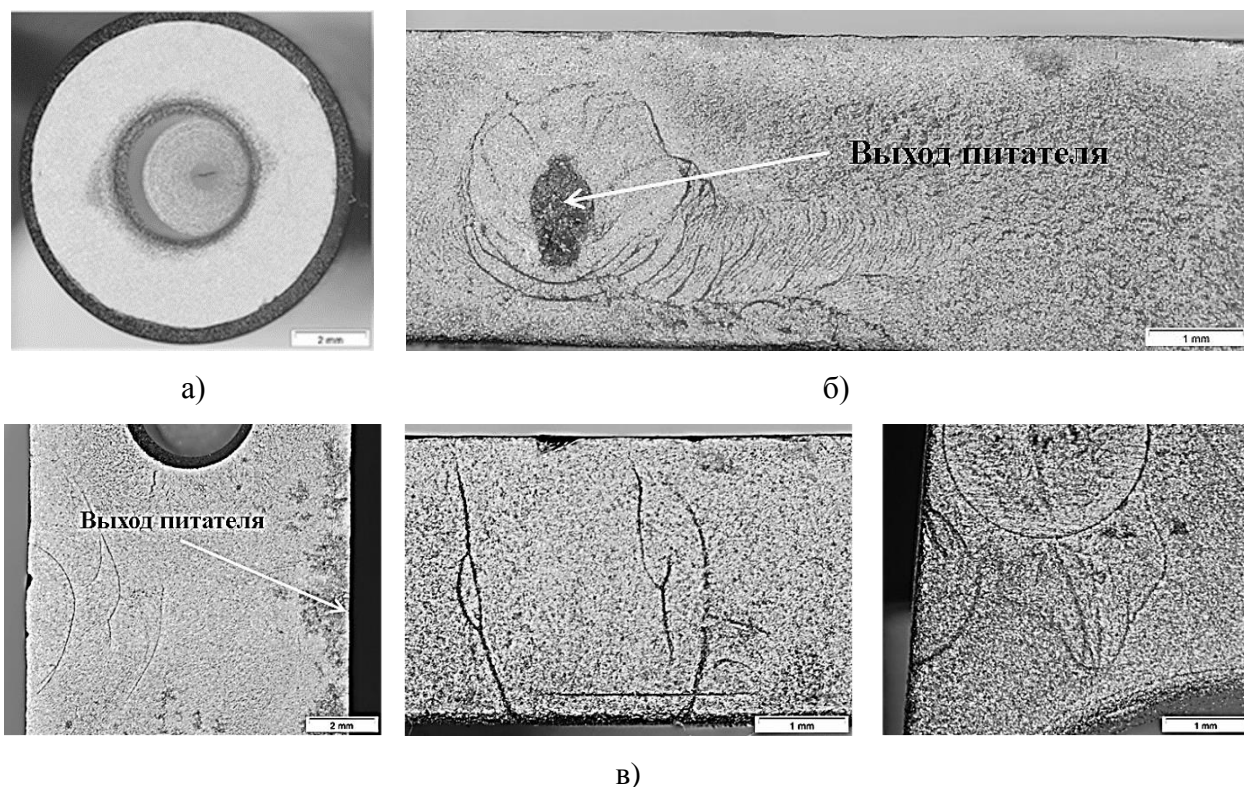


Рисунок 3.19 – Макродефекты спеченной детали «Фиксатор» из стали 38ХМА:
 а) – трещина в отверстии спеченной детали; в) – линии спаи, расположенные противоположно по отношению к выходу питателя; б) – спаи в области выхода питателя

Таким образом, в объеме материала детали «Фиксатор» образуются макродефекты, которые могут оказаться недопустимыми для данного изделия. Для металлографического исследования материала спеченной детали «Фиксатор» был изготовлен её шлиф по сечению 1, в соответствии с рисунком 3.20; в сечении 1 дефектов обнаружено не было, далее контроль проводился также послойно, – по сечениям, указанным на рисунке 3.20.

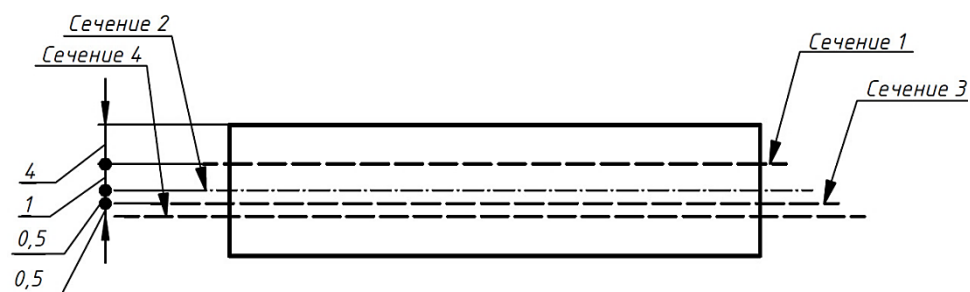
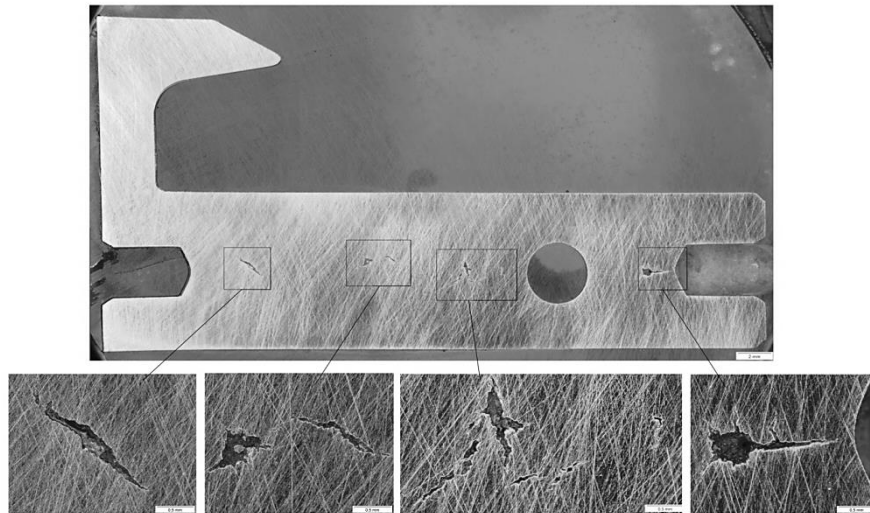
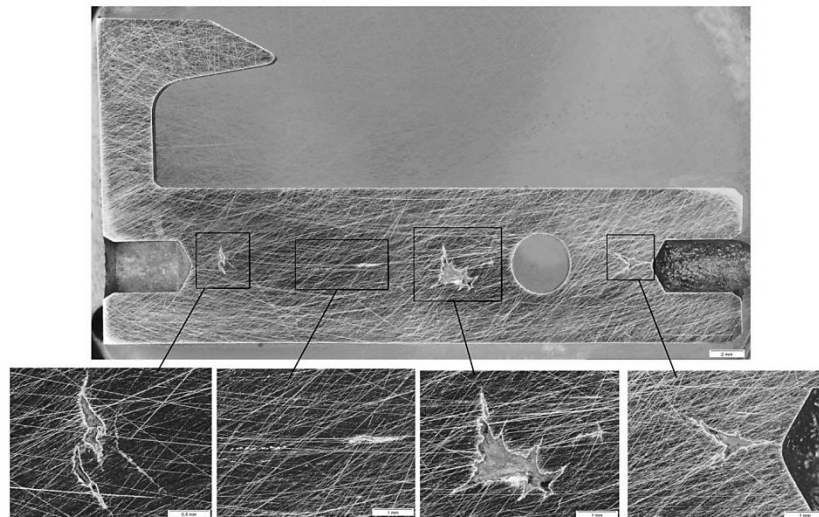


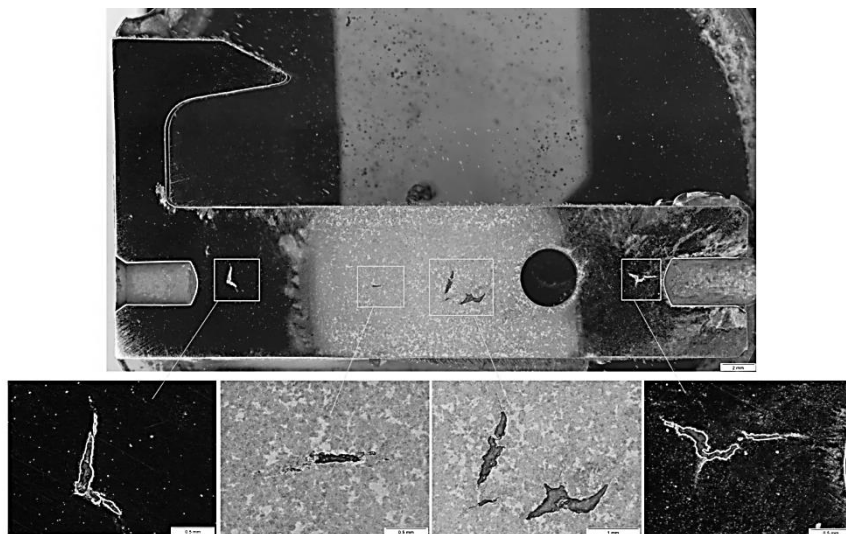
Рисунок 3.20 – Схема расположения сечений для исследования микроструктуры спеченной детали «Фиксатор»



а)



б)



в)

Рисунок 3.21 – Изменение дефектности в различных сечениях спеченной детали «Фиксатор»:

а) – сечение 2; б) – сечение 3; в) – сечение 4

Выявленные макродефекты, сосредоточенные в центре цилиндрической части спеченной детали «Фиксатор», показаны на рисунке 3.21. Последовательно, от сечения 2 к сечению 3, обнаруженные макродефекты видоизменяются: некоторые увеличиваются в размере, некоторые наоборот начинают уменьшаться; однако область обнаружения дефектов не изменяется. В сечении 4 выявлена тенденция к уменьшению дефектности.

Далее было выполнено исследование зеленых деталей, представляющих собой отформованные заготовки детали «Фиксатор». Неразрушающим методом рентгеновской компьютерной микротомографии при помощи микротомографа «Bruker SkyScan 1172» было установлено, что выявленные дефекты наследуются: локализованный дефект спеченной детали присутствует и в её заготовке – зеленой детали (Рисунок 3.22).

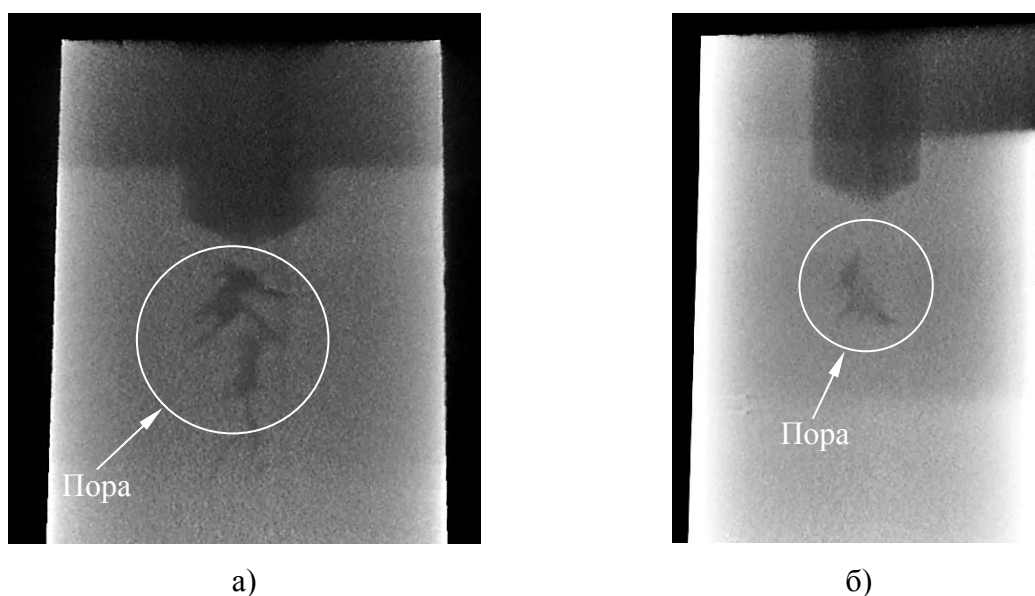


Рисунок 3.22 – Технологическая наследственность ММ-дефектов:

а) – дефекты в зеленой детали; б) – дефекты в спечённой детали

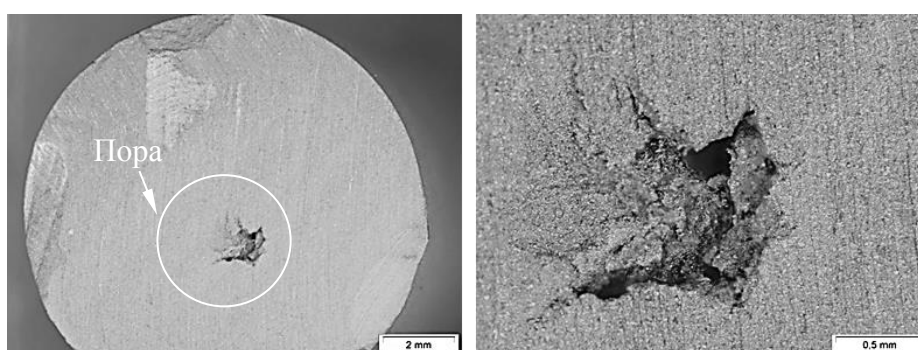


Рисунок 3.23 – Оптические стереофотографии дефекта, обнаруженного в поперечном сечении цилиндрической части зеленой детали «Фиксатор»

Заключение и выводы по главе 3.

В результате исследования химического состава спеченных стальных МІМ-деталей из аналогов стали 38ХМА установлено, что их химический состав достаточно точно обеспечивается в пределах допусков, установленных стандартами на сталь 38ХМА и её аналоги. Наиболее значимыми управляющими факторами, влияющими на состав спеченных МІМ-изделий, является состав используемого мастер-сплава, углеродный остаток от используемого полимерного связующего, атмосфера и режимы спекания коричневой детали, которые должны обеспечить не только консолидацию порошкового материала, но и диффузионное выравнивание химического состава до более равновесного. Микроструктура спеченной порошковой стали 38ХМА в МІМ-деталях, несмотря на микропористость, обеспечивает требуемый уровень свойств материала изделий, что достигается за счет выбора режимов спекания и последующей термической обработки уже спеченных деталей. Однако результаты проведенного исследования спеченных МІМ-деталей из аналогов стали 38ХМА показали, что «проблемным местом» при выборе МІМ-способа производства является появление различных недопустимых макродефектов. При этом, результаты рентгеновской микротомографии, подтвержденные результатами оптической микроскопии (Рисунок 3.23), показали, что макродефекты в материале МІМ-детали образуются еще на стадии литья под давлением зеленой детали, т.к. не компенсируются приложенным давлением подпрессовки. Таким образом, усадочные макропоры, коробление и линии спая, выявленные в спеченных стальных МІМ-деталях, – это наследственные технологические дефекты. Появление таких дефектов во многом зависит от геометрии производимого МІМ-изделия: в массивных МІМ-деталях при узком проходном сечении питателя (Рисунок 3.19 б) проявляется склонность к появлению усадочных раковин, а сложная переменная геометрия фасонных изделий может приводить при их литьевом формовании к появлению линий спая. Предупреждение возникновения названных макродефектов возможно лишь за счет выбора рациональных технологических режимов литьевого формования с учетом конструкции пресс-формы и её литниковой системы. Выбор рациональных технологических режимов формования возможен лишь на основе изучения свойств формируемого материала – фидстока и свойств его связующего. Результаты исследования свойств фидстоков, определяющих их технологичность и качество полученных методом инъекционного литья изделий из аналогов стали 38ХМА, представлены в главе 4. Основные результаты по 3-ей главе диссертации изложены в следующей статье: Семенов А.Б., Смирнов А.Е., Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов Б.И. Влияние термической и химико-термической обработки на структуру и свойства хромомолибденовой стали 38ХМА в изделиях, полученных МІМ-методом // Заготовительные производства в машиностроении. 2018. Т. 16. № 11. С. 518-523.

ГЛАВА 4. ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ АНАЛОГОВ СТАЛИ 38ХМА И РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СВЯЗУЮЩЕГО

Качество изделий, произведенных МІМ (PIM) методом во многом определяется свойствами используемого фидстока и многостадийной технологией его переработки. Связующее фидстока должно работать как текучая и транспортирующая среда при высокой объемной доле порошкового наполнителя во время смешивания и литья под давлением. Связующее должно хорошо смачивать порошок для качественного смешивания, обеспечивать высокую прочность полуфабриката (зеленой детали) и предотвращать сегрегацию во время литья. После формования связующее должно быть удалено без нарушения целостности детали, сохраняя прочность полуфабриката, называемого коричневой деталью, и исключая неблагоприятное воздействие на конечные состав, структуру и свойства материала спеченной детали.

В первом приближении, литейный материал, называемый фидстоком, может рассматриваться как двухкомпонентный дисперснонаполненный композиционный материал, но фактически используемая полимерная дисперсионная среда много сложнее, а требуемая комбинация свойств полимерного связующего может быть достигнута только с использованием нескольких компонентов, которые, в общем случае, образуют полимерную смесь [63, 64]. Другими факторами, определяющими, может ли фидсток формоваться литьем или нет, являются объемная доля, размеры и геометрия порошинок. При производстве фидстоков в качестве дисперсной металлической составляющей можно использовать как шихту порошков чистых металлов, так и порошки готовых сплавов или мастер-сплавов точного, или обогащенного составов. Многообразие возможных сочетаний дисперсного наполнителя и связующей полимерной смеси приводит, как количественно, так и качественно, к существенному различию свойств фидстоков, что, в свою очередь, требует исследования их характеристик для определения оптимальных технологических режимов переработки фидстоков в изделия.

4.1. Состав и структура порошково-полимерных смесей

Объектами исследования были определены зарубежные промышленные фидстоки MIM-4140 и Catamold 42CrMo4 (обозначения соответствуют действующим международным стандартам; отметим, что отсутствуют как аналогичные материалы российского производства, так и стандартизированные нормативы для их обозначения). Фидсток Catamold 42CrMo4 произведен компанией BASF (Германия) [49], а фидсток MIM-4140 произведен компанией

«ТСК» (Доминиканская республика) [59]. Оба фидстока имеют в своей основе порошок конструкционной низколегированной стали, аналогичной марке 38ХМА, однако существенное отличие фидстоков заключается в типе используемой полимерной связующей смеси: фидсток ММ-4140 изготовлен с использованием связующего, предназначенного для растворнотермического способа дебиндинга, а фидсток Catamold 42CrMo4 производится со связующим, предназначенным для каталитического способа удаления связующего.

Изучение микроструктуры названных порошково-полимерных смесей (фидстоков) проводили методом растровой электронной микроскопии, для чего использовали сканирующий электронный микроскоп. Опираясь на полученные РЭМ-изображения (Рисунок 4.1), можно сделать вывод, что обе порошково-полимерные смеси обладают однородной микроструктурой и преимущественно содержат металлические частицы сферической формы, что обеспечивает однородность и воспроизводимость усадки при спекании заготовок деталей.

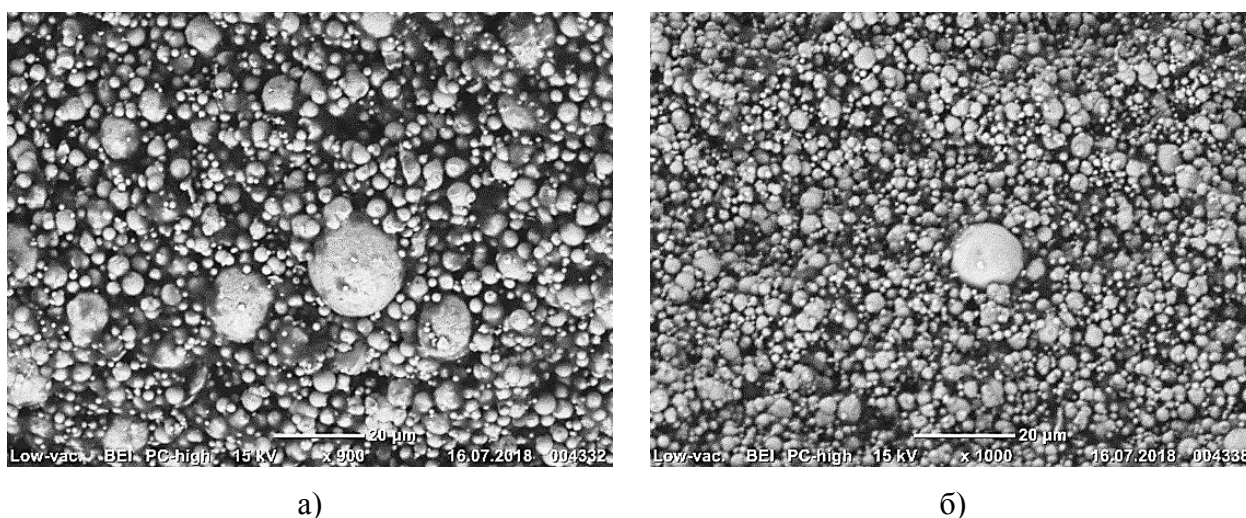


Рисунок 4.1 – РЭМ-фотографии микроструктуры порошково-полимерных смесей:
а) – фидстока ММ-4140; б) – фидстока Catamold 42CrMo4

Фидсток ММ-4140 (ASTM B883-17) имеет в своей основе 61,8 об. % порошка стали ММ-4140 с размером сферических частиц от 2 до 16 мкм при среднем $D_{50} = 6-8$ мкм. В качестве связующего для фидстока ММ-4140 выступает смесь полимеров: воск, полипропилен (PP), стеариновая кислота (SA) и аддитивы-модификаторы в малом количестве [59], но точный состав полимерной связующей смеси фидстока ММ-4140 содержится в режиме секрета производства.

Фидсток Catamold 42CrMo4 имеет в своей основе, приблизительно, 62 об. % порошка стали 42CrMo4 (обозначение в соответствии с номенклатурой Европейского союза) со средним размером сферических частиц $D_{50} = 3,5$ мкм. В качестве связующего в фидстоке Catamold 42CrMo4 выступает полимерная смесь на основе полиоксиметилена (ПОМ) и малого

количества аддитивов-модификаторов [65, 66], однако точный состав связующего в фидстоке Catamold 42CrMo4 также содержится в режиме секрета производства.

В случае каталитического способа дебиндинга, связующее на основе полиоксиметилена удаляется из зеленой детали в парах азотной кислоты в специализированной печи, которая без операций переустановки порошковых заготовок деталей используется для их спекания в дальнейшем. В случае воск-полипропиленовых смесей связующего для растворно-термического способа удаления восковая часть полимерной смеси связующего из отформованной заготовки элюируется неполярным растворителем, оставляя за собой развитую систему сообщающихся пор. Сформировавшаяся в результате растворного дебиндинга система пор при последующем нагреве обеспечивает беспрепятственный выход газообразных продуктов пиролиза полиолефинового компонента полимерной смеси, на долю которых в зависимости от типа полиолефина приходится более 99,91 % его начальной массы, а массовая доля золы, соответственно, составляет менее 0,09 % и практически не влияет на химический состав спекаемого материала. Такая двустадийная технология удаления связующего из отформованного полуфабриката предотвращает появление трещин и локальных неоднородностей в теле спекаемой порошковой «коричневой» детали, обеспечивает сохранность её геометрии.

Оценка химического состава порошкового аналога стали 38ХМА была получена методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на образце коричневой детали (пористой порошковой не спеченной детали, в которой уже удалено полимерное связующее). Микроструктура исследуемой области материала коричневой детали и полученный энергодисперсионный спектр показаны на рисунке 4.2.

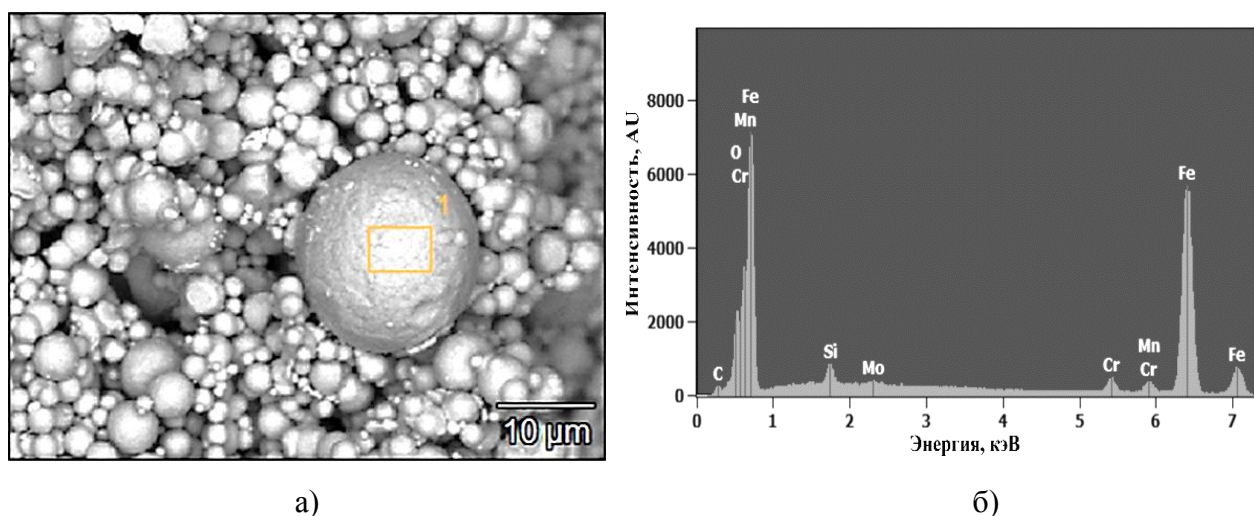


Рисунок 4.2 – РЭМ-фотография микроструктуры материала коричневой детали (а) и энергодисперсионный спектр, характеризующий химический состав её порошинок (б)

4.2. Теплофизические свойства порошково-полимерных смесей

Для исследования фазовых переходов в компонентах полимерных связующих смесей фидстоков ММ-4140 и Catamold 42CrMo4, представляющих собой на стадии литья шликеры, был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения удельного теплового потока, проводились на приборе ДСК «Netzsch DSC 204F1» с темпом нагрева $H_R = 10$ К/мин в инертной атмосфере аргона при скорости продувки измерительной ячейки 50 мл/мин по методике ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009). Измеренные калориметрические кривые показаны далее (Рисунок 4.3).

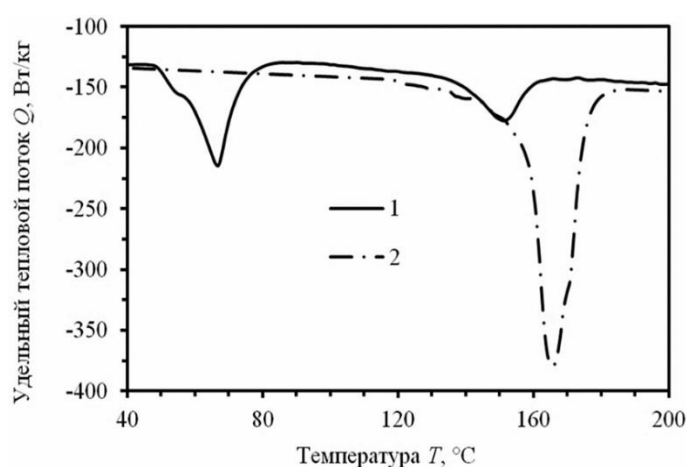


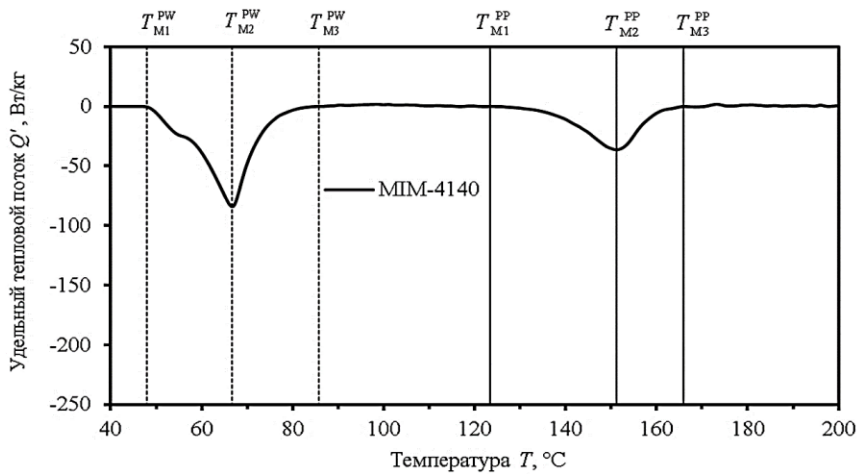
Рисунок 4.3 – Калориметрические кривые нагрева фидстоков:

1 – фидстока ММ-4140; 2 – фидстока Catamold 42CrMo4

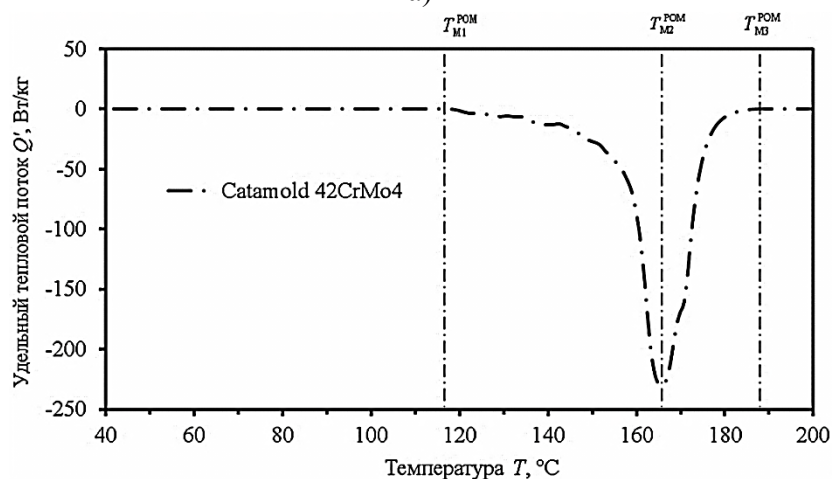
Представленные на рисунке 4.3 калориметрические кривые $Q(T)$ можно преобразовать в температурные зависимости удельного теплового потока $Q'(T)$, раскрывающие информацию о скрытой теплоте фазового перехода плавления компонентов полимерного связующего в исследуемых фидстоках (Рисунок 4.4). Такое преобразование, вводящее нуль отсчета для теплоты фазового перехода, одновременно позволяет точно определить параметры T_{M1} , T_{M2} и T_{M3} (температуры начала, максимума интенсивности и конца фазового перехода), характеризующие индивидуальный температурный интервал плавления компонентов связующего и позволяющие выполнить интегрирование в установленных пределах в соответствии с выражением (4.1), в результате чего определить значение удельной теплоты E_M фазового перехода плавления для каждого компонента полимерного связующего в исследуемых фидстоках (Таблица 4.1) с учетом скорости нагрева. Значения температур, показанные в таблице 4.1 в скобках, определены по методу секущих, – в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009), остальные значения температур, указанные в таблице 4.1, определены исходя из производной $d[Q'(T)]/dT$.

$$E_{Mi}^j = \int_{\frac{T_{M1}^j}{H_R}}^{\frac{T_{M3}^j}{H_R}} Q_i^j \left(\frac{T}{H_R} \right) d \frac{T}{H_R}, \quad (4.1)$$

здесь E_{Mi}^j – удельная теплота фазового перехода плавления j -ого полимерного компонента в связующем i -ого фидстока; T_{M1}^j и T_{M3}^j – температуры начала и конца фазового перехода плавления j -ого полимерного компонента в связующем i -ого фидстока; H_R – скорость нагрева при calorиметрических измерениях; T – температура; Q_i^j – удельный тепловой поток от фазового перехода j -ого полимерного компонента в связующем i -ого фидстока.



а)



б)

Рисунок 4.4 – Температурные зависимости удельного теплового потока от скрытой теплоты фазового перехода плавления компонентов полимерного связующего в исследуемых фидстоках: а) – в фидстоке MIM-4140; б) – в фидстоке Catamold 42CrMo4

Показанные на рисунке 4.4 кривые $Q'(T)$, представляют собой температурные зависимости удельных тепловых потоков, связанных только с поглощением скрытой энергии фазового перехода плавления компонентов полимерного связующего в исследуемых фидстоках, т.е. уже без учета потока тепла, вызываемого изменением теплоемкости материала и поглощением энергии при нагреве.

Таблица 4.1

Характеристики фазового перехода плавления компонентов полимерных связующих смесей фидстоков Catamold 42CrMo4 и МММ-4140

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

Зависимость величины удельного теплового потока $Q'(T)$ позволяет в соответствии с выражением (4.2) рассчитать температурные зависимости объемной доли жидкой фазы $\xi_{LB}(T)$ в полимерном связующем и во всем фидстоке $\xi_{LF}(T)$, соответственно. Изменение плотности полимеров в рамках такого оценочного расчета не учитывается. Температурные зависимости объемной доли жидкой фазы $\xi_{LB}(T)$ и $\xi_{LF}(T)$ представлены далее (Рисунок 4.5).

$$\xi_{LBi}(T) = \frac{\int Q'_i(T) dT}{\sum_j \varphi_{Bj}^j \cdot \int_{T_{M1}^j}^{T_{M3}^j} Q_i^j(T) dT}, \quad (4.2)$$

$$\xi_{LFi}(T) = \varphi_{Bi} \cdot \xi_{LBi}(T),$$

где ξ_{LBi} – объемная доля жидкой фазы в связующем i -ого фидстока; ξ_{LFi} – объемная доля жидкой фазы i -ом фидстоке; φ_{Bj}^j – объемная доля j -ого полимерного компонента в связующем i -ого фидстока.

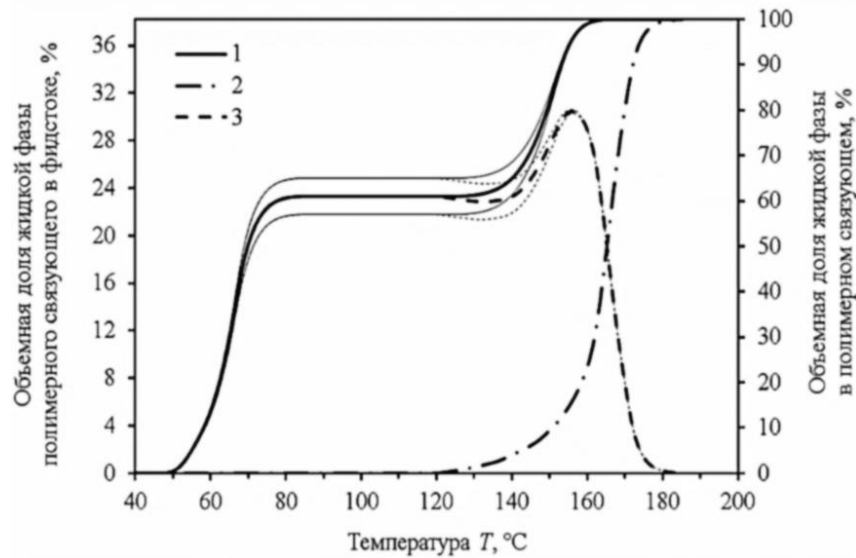


Рисунок 4.5 – Зависимости объемной доли жидкой фазы от температуры:

- 1 – для фидстока МММ-4140; 2 – для фидстока Catamold 42CrMo4;
- 3 – разность объемных долей жидкой фазы в исследуемых фидстоках
(тонкими линиями показаны границы возможного диапазона значений)

На рисунке 4.5 кривая 3 показывает, что в интервале температур от 80 °С до 165 °С количество жидкой фазы в фидстоке МММ-4140 существенно выше, чем в Catamold 42CrMo4. С позиций технологичности литейного материала при условии сохранения жидкой фазы в активированном и свободном (не связанном с твердым наполнителем) состоянии это должно приводить к формруемости шликера МММ-4140 при более низких температурах.

В определенных условиях, представленные на рисунке 4.3 калориметрические кривые позволяют также определить фактические температурные зависимости удельной теплоемкости $c_{PF}(T)$ для каждого конкретного фидстока. Для этого, в соответствии с методикой измерений ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009), все калориметрические исследования проводились с использованием эталонных калибровочных образцов, предел относительной погрешности определения удельной теплоемкости составлял менее $\pm 3\%$. Значение удельной теплоемкости определялось в интервалах температур, в которых отсутствуют изменения агрегатного состояния. Обработка экспериментальных данных проводилась по методу отношений (ГОСТ Р 55134-2012, ИСО 11357-1:2009) в соответствии с выражением (4.3):

$$c_P^{SP}(T) = c_P^{CAL}(T) \cdot \frac{m^{CAL} [Q_{SP}(T) - Q_{EMP}(T)]}{m^{SP} [Q_{CAL}(T) - Q_{EMP}(T)]}, \quad (4.3)$$

в котором c_p^{SP} – удельная теплоемкость исследуемого образца при заданной температуре; c_p^{CAL} – удельная теплоемкость эталонного образца при заданной температуре; Q_{SP} – удельный тепловой поток исследуемого образца при заданной температуре; Q_{EMP} – удельный тепловой поток от двух пустых тиглей при заданной температуре; Q_{CAL} – удельный тепловой поток эталонного образца при заданной температуре; m^{CAL} – масса эталонного образца; m^{SP} – масса исследуемого образца. Полученные экспериментальные зависимости удельных теплоемкостей каждого из фидстоков показаны далее (Рисунок 4.6).

В расчетном методе определения удельной теплоемкости материалов, представляющих собой дисперснонаполненные композитные материалы, может быть использовано и чаще всего используется правило смеси в виде выражения (4.4 а). Однако в работах [67-69] было показано, что полученные в результате такого расчета значения удельной теплоемкости фидстоков оказываются заниженными, в связи с чем авторы названных работ использовали для расчетов дополненное корректировочным коэффициентом модифицированное правило смеси в виде выражения (4.4 б):

$$c_{PFi}(T) = c_{PPi}(T) \cdot X_{Pi} + c_{PBi}(T) \cdot X_{Bi}, \quad (4.4 \text{ а})$$

$$c_{PFi}(T) = [c_{PPi}(T) \cdot X_{Pi} + c_{PBi}(T) \cdot X_{Bi}] \cdot (1 + A_0 \cdot X_{Pi} \cdot X_{Bi}), \quad (4.4 \text{ б})$$

где c_{PFi} – удельная теплоемкость i -ого фидстока; c_{PPi} – удельная теплоемкость металлического порошка в i -ом фидстоке; c_{PBi} – удельная полимерной теплоемкость связующего в i -ом фидстоке; X_{Pi} – массовая доля металлического порошка в i -ом фидстоке; X_{Bi} – массовая доля связующего в i -ом фидстоке; A_0 – корректировочный коэффициент, равный 0,2 [68].

Расчеты по формуле (4.4 б) требуют перехода от объемных к массовым долям металлического порошка и полимерного связующего в фидстоке, что выполняется расчетом в соответствии с выражением (4.5):

$$X_{Pi} = \frac{\varphi_{Pi} \cdot \rho_{Pi}}{\varphi_{Pi} \cdot \rho_{Pi} + \varphi_{Bi} \cdot \rho_{Bi}}, \quad (4.5)$$

$$X_{Bi} \equiv 1 - X_{Pi},$$

При расчетах принимались следующие значения: $\rho_{P_i} = 7810 \text{ кг/м}^3$ – плотность стали 38ХМА, аналога 42CrMo4 и ММ-4140; ρ_{B_i} – плотность полимерного связующего в i -ом фидстоке, которая в случае фидстока Catamold C42CrMo4 со связующим на основе полиоксиметилена равна $\rho_{B_i} = 1415 \text{ кг/м}^3$, а в случае фидстока ММ-4140 со связующим на основе полимерной смеси из воска и полипропилена равна $\rho_{B_i} = 884 \text{ кг/м}^3$. Температурным изменением плотности при расчетах пренебрегали.

Для расчета удельных теплоемкостей фидстоков по модели (4.4 б) задавались оценочными значениями теплоемкостей металлического порошка и полимерного связующего. Температурная зависимость удельной теплоемкости сталей марок 38ХМА и 40ХФА, которые являются аналогами сталей 42CrMo4 и ММ-4140, известна [70-72] и с коэффициентом линейной корреляции $r = 0,994$ в диапазоне температур от 0 до 800 °С описывается выражением (4.6):

$$c_{PP}(T) = 445,125 + 0,286 \cdot T. \quad (4.6)$$

Удельные теплоемкости полимерных компонентов, зависящие от температуры, также потребовали аналитического описания. Так как точный компонентный состав полимерных связующих смесей в исследуемых фидстоках не известен, для расчета удельных теплоемкостей фидстоков по модели (4.4 б) требуемые аналитические зависимости были построены на основе информации, представленной в публикациях [73-77], и далее для каждого компонента полимерных смесей задавались в виде аппроксимативного приближения (4.7):

$$\begin{aligned} c_P^{PP}(T) &= 1821,58 + 5,40 \cdot T, \quad r = 0,988; \\ c_P^{WAX}(T) &= 2182,78 + 2,93 \cdot T, \quad r = 0,999; \\ c_P^{POM}(T) &= 1365,87 + 1,52 \cdot T, \quad r = 0,871. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Так, при температуре 20 °С, теплоемкость воска будет равна 2240 Дж/(кг·К); полипропилена – 1930 Дж/(кг·К); полиоксиметилена – 1400 Дж/(кг·К).

Для исследуемых фидстоков с целью оценки корректности расчетных моделей далее было проведено сравнение расчетных значений удельных теплоемкостей с полученными экспериментальными температурными зависимостями. Для сравнения вычислялась относительная невязка значений, полученных экспериментальным и расчетным путем. В результате было подтверждено, что при использовании расчетных методов наиболее

достоверным выбором будет модель (4.4 б). Температурные зависимости удельных теплоемкостей фидстоков, рассчитанные в соответствии выражением (4.4 б), показаны далее на рисунке 4.6, там же приведены температурные зависимости удельных теплоемкостей фидстоков, полученные экспериментальным путем.

Из представленных на рисунке 4.7 результатов следует, что в области температур переработки фидстоков, значение относительной невязки (относительной разности) расчетных и экспериментальных значений удельной теплоемкости для обоих фидстоков не превышает 10 %. Таким образом можно утверждать, что рассчитанные на основе модели (4.4 б) значения удельной теплоемкости фидстоков обладают приемлемой точностью; соответственно, полученные экспериментальные температурные зависимости удельной теплоемкости для каждого из фидстоков корректны и, следовательно, могут быть использованы в дальнейшем.

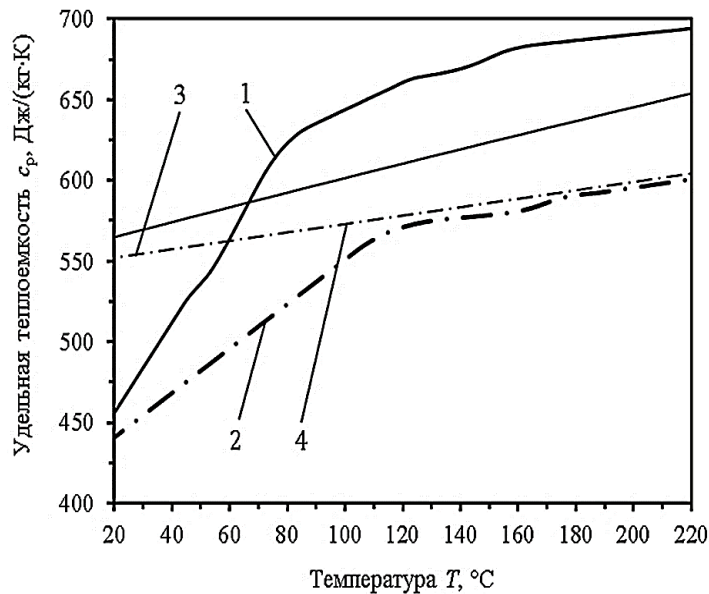


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости удельной теплоемкости фидстоков:

- 1 – экспериментальная MIM-4140; 2 – экспериментальная Catamold 42CrMo4;
- 3 – расчетная оценочная MIM-4140; 4 – расчетная оценочная Catamold 42CrMo4

Относительная невязка расчетных и экспериментальных температурных зависимостей удельной теплоемкости для каждого из исследуемых фидстоков показана далее на рисунке 4.7.

Если для каждого из фидстоков как расчетные температурные зависимости удельной теплоемкости, так и полученные экспериментальные значения установлены достаточно точно, то становится возможным корректное сравнение удельных теплоемкостей фидстоков MIM-4140 и Catamold 42CrMo4 (Рисунок 4.8). В результате сделан вывод, что в широком диапазоне температур по величине удельной теплоемкости фидсток MIM-4140 превосходит фидсток

Catamold 42CrMo4, причем разница теплоемкостей достигает 6-ти % по расчётным данным и 16-ти % – по экспериментальным.

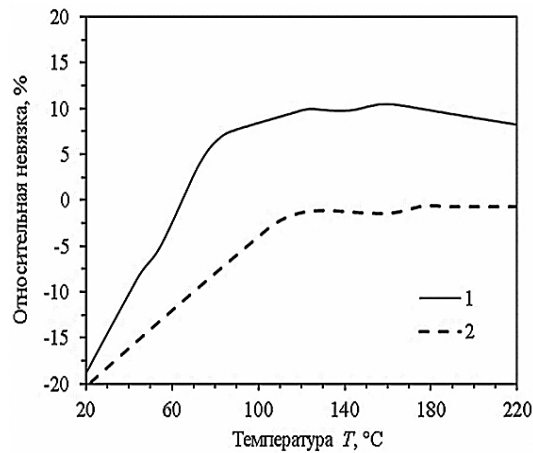


Рисунок 4.7 – Относительная невязка экспериментальных и расчетных значений удельной теплоемкости фидстоков: 1 – фидстока ММ-4140; 2 – фидстока Catamold 42CrMo4

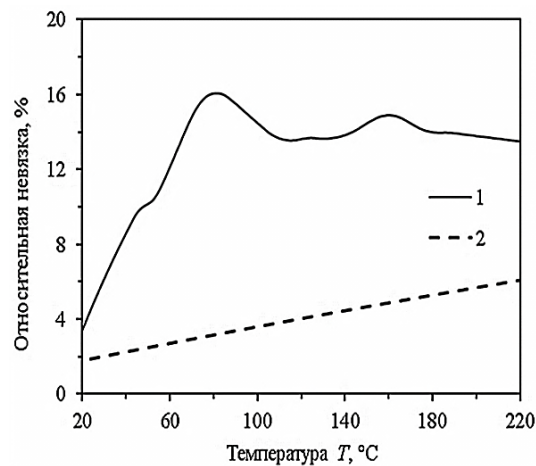


Рисунок 4.8 – Относительная невязка удельных теплоемкостей фидстоков ММ-4140 и Catamold 42CrMo4: 1 – по экспериментальным данным; 2 – по расчетным оценочным моделям

Температурные зависимости удельной теплоемкости фидстоков $c_{PF}(T)$ и температурные зависимости удельного теплового потока $Q'(T)$ из-за фазового перехода плавления компонентов полимерного связующего в фидстоках, полученные на основе калориметрических кривых, позволяют использовать зависимость (4.8) для оценки минимальной работы, необходимой для тепловой пластикации 1 кг фидстока. Работа рассчитывалась как сумма затрат энергии на нагрев фидстока до заданной температуры T и затрат энергии на плавление. Результаты расчета для каждого типа фидстока представлены графически на рисунке 4.9.

$$W_{PLi} = \int_T c_{PFi}(T) dT + \int_{\frac{T}{H_R}} Q'_i \left(\frac{T}{H_R} \right) d \frac{T}{H_R}, \quad (4.8)$$

где W_{PLi} – работа, затрачиваемая для тепловой пластикиции 1 кг фидстока.

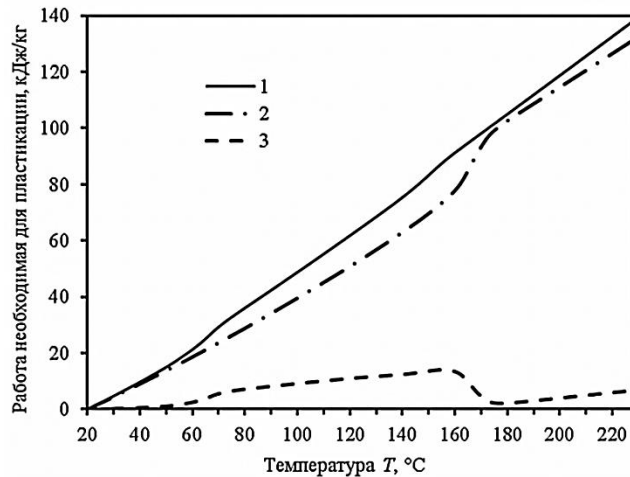


Рисунок 4.9 – Работа, затрачиваемая на плавление и нагрев 1 кг фидстока от $T = 20$ °C до заданной температуры T : 1 – для фидстока MIM-4140; 2 – для фидстока Catamold 42CrMo4; 3 – разность работ, необходимых для пластикиции фидстоков MIM-4140 и Catamold 42CrMo4

В результате проведенного расчета (Рисунок 4.9) установлено, что для плавления и нагрева фидстоков до одинаковой температуры T в случае фидстока MIM-4140 требуется затратить на 5-15 % больше энергии, чем для фидстока Catamold 42CrMo4, т.е. при одинаковой температуре в фидстоке MIM-4140 запасено больше тепловой энергии, чем в фидстоке Catamold 42CrMo4. При одинаковых режимах литья в одинаковых пресс-формах это обстоятельство должно смещать момент начала затвердевания и будет приводить к различию в темпе затвердевания зеленых деталей (отливок) из исследуемых фидстоков. Соответственно, это должно приводить к необходимости использования различных режимов подпрессовки на завершающей стадии литья деталей из этих фидстоков.

Из зависимостей (Рисунок 4.9) видно, что в исследованном интервале температур они могут быть линеаризованы; т.е. для оценочных расчетов величины тепловой энергии, выделяющейся в зеленой детали при изменении её температуры, возможно использовать уравнение вида $\Delta Q = \bar{c} \cdot \Delta T$, в котором \bar{c} – кажущаяся теплоемкость материала. С коэффициентом линейной корреляции $r = 0,999$ для фидстока MIM-4140 величина $\bar{c} = 685,66$ кДж/(кг·K), а для Catamold 42CrMo4 $\bar{c} = 674,35$ кДж/(кг·K) при $r = 0,992$.

Удельная теплоемкость исследованных фидстоков в 1,2-1,4 раза больше, чем у стали, но при этом в 3,1-5,6 раз меньше, чем у полимеров, используемых в качестве связующего в фидстоках. Относительно низкая теплоемкость шликера при литье в холодные формы грозит преждевременным отключением затвердевающего в формообразующей полости материала от подпитки из рабочего цилиндра экструдера при «перемерзании» тонкого сечения каналов литниковой системы еще до полного затвердевания формуемой детали, делая неизбежным возникновение усадочного дефекта в отливке. Различие теплофизических свойств полимеров и ММ-фидстоков влечет за собой невозможность использования норм технологических режимов литья, применяемых в промышленности пластических масс.

Существенное влияние на выбор технологических параметров литья ММ-фидстоков на стадиях заполнения формообразующей полости и подпрессовки формуемой детали оказывает также теплопроводность фидстоков. В этой связи далее было проведено исследование теплопроводности фидстоков ММ-4140 и Catamold 42CrMo4. Теплопроводность смесевых и композиционных материалов является структурно чувствительной физической величиной, для количественной оценки которой разработано большое число методик, основанных на различных модельных представлениях [78-85]. Существенно, что для величины эффективной теплопроводности представительного элемента объема композиционного или смесового материала могут быть количественно определены «нижние» и «верхние» оценки [78-86]; при этом известно, что возникающий в результате таких двусторонних оценок диапазон возможных значений эффективной теплопроводности обычно весьма велик. Таким образом, при расчетах необходимо с особой тщательностью подходить к выбору расчетных моделей и точности определения теплофизических характеристик компонентов композиционного или смесового материала, которые являются исходными данными для расчета.

В настоящей работе для расчета эффективной теплопроводности фидстоков Catamold 42CrMo4 и ММ-4140 задавались температурными зависимостями теплопроводности компонентов полимерных связующих смесей фидстоков: полиоксиметилена, полипропилена и воска. Теплопроводность полимерных компонентов задавалась в приближенном аппроксимативном виде, исходя из данных, представленных в работах [75, 77, 87-91], и реальных значений температур фазового перехода компонентов связующего в фидстоках, которые были в настоящей работе определены (Таблица 4.1). Графики зависимостей теплопроводности компонентов полимерных связующих смесей фидстоков представлены на рисунке 4.10.

Так как связующее фидстока ММ-4140 представляет собой полимерную смесь, структура и свойства которой изменяются с температурой, была рассчитана эффективная теплопроводность этой смеси. При повышении температуры компоненты полимерного связующего фидстока ММ-4140, – сначала воск, а затем и полипропилен, – переходят из твердого агрегатного состояния в

жидкое, а само связующее, таким образом, последовательно проходит через следующие состояния: связнодисперсная система в виде взаимопроникающих твердых полимерных фаз; связнодисперсная суспензия с дисперсионной средой в виде жидкого воска; свободнодисперсная полимерная эмульсия.

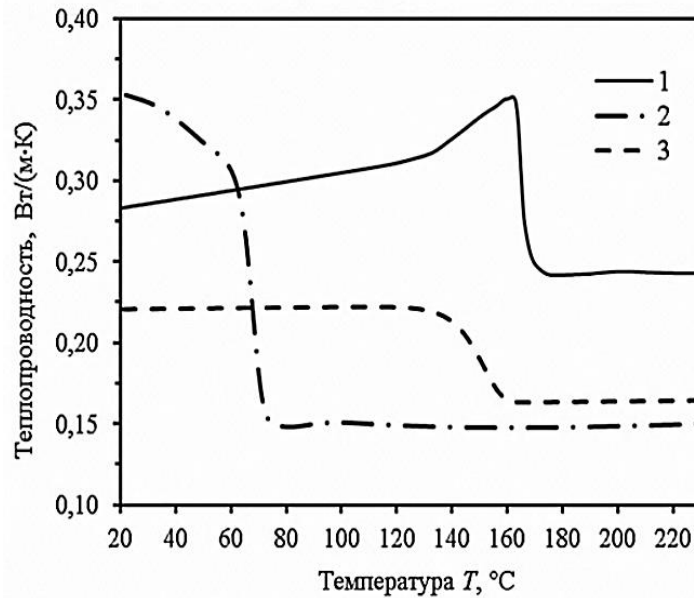


Рисунок 4.10 – Теплопроводности компонентов полимерных связующих смесей:

1 – полиоксиметилена; 2 – воска; 3 – полипропилена

В работе [78] показано, что при расчете эффективной теплопроводности эмульсий правило смеси в виде уравнения (4.9 а) является лишь весьма грубым приближением, соответствующим эквивалентной модели в виде пластин, расположенных параллельно потоку тепла. Для более корректного расчета эффективной теплопроводности эмульсий может быть использована [78] зависимость для расчета эффективной теплопроводности полимерной связующей смеси, находящейся при высоких температурах в состоянии свободнодисперсной эмульсии (4.9 б).

$$\lambda_B^{EF}(T) = \lambda_W(T) \cdot X_W + \lambda_{PP}(T) \cdot X_{PP}, \quad (4.9 \text{ а})$$

$$\lambda_B^{EF}(T) = \lambda_W(T) \cdot X_W + \lambda_{PP}(T) \cdot X_{PP} - A_1 \cdot X_W \cdot X_{PP} \cdot |\lambda_W(T) - \lambda_{PP}(T)|, \quad (4.9 \text{ б})$$

где λ_B^{EF} – эффективная теплопроводность полимерной связующей смеси; λ_w – теплопроводность воска; λ_{PP} – теплопроводность полипропилена; X_W^B – массовая доля воска в составе полимерного связующего; X_{PP}^B – массовая доля полипропилена в составе полимерного связующего; A_1 – коэффициент, принимающий значение от 0,53 до 0,72.

Для связующего со структурой в виде связнодисперсной системы взаимопроникающих твердых полимерных фаз в той же работе [78] предложена модель в виде выражения (4.10):

$$\lambda_B^{EF}(T) = \lambda_w(T) \cdot \left[\Omega^2 + \frac{\lambda_w(T) \cdot (1-\Omega)^2}{\lambda_{PP}(T)} + \frac{2 \cdot \lambda_w(T) \cdot \Omega \cdot (1-\Omega)}{\lambda_{PP}(T) + \lambda_{PP}(T) \cdot \Omega \cdot \left(\frac{\lambda_w(T)}{\lambda_{PP}(T)} - 1 \right)} \right], \quad (4.10)$$

$$\Omega = 0,5 - \cos \left(\frac{\arccos(2 \cdot \Phi_{PP}^B - 1)}{3} \right),$$

где Φ_{PP}^B – объемная доля полипропилена в составе связующей смеси МММ-4140.

Температурная зависимость эффективной теплопроводности полимерной связующей смеси фидстока МММ-4140, рассчитанная в соответствии с моделями (4.9 а), (4.9 б) и (4.10), представлена в виде графиков на рисунке 4.11. Из рисунка 4.11 видно, что правило смеси в виде (4.9 а) дает завышенные результаты для всего диапазона расчетных температур (кривая 1); зависимости эффективной теплопроводности, полученные по модели (4.9 б) – для свободнодисперсной эмульсии (кривая 3) и модели (4.10) – для связнодисперсной системы взаимопроникающих твердых фаз (кривая 2) практически совпадают, за исключением области температур, при которых полимерная смесь находится в состоянии суспензии. Для дальнейших расчетов эффективная теплопроводность полимерной смеси принималась как среднее (кривая 4) между значениями, полученными по моделям (4.9 б) и (4.10).

Выполненные расчеты дают возможность выполнить сравнение эффективных теплопроводностей полимерных связующих фидстоков МММ-4140 и Catamold 42CrMo4. Такое сравнение, представленное далее на рисунке 4.12, показало, что в диапазоне температур переработки теплопроводность связующего фидстока Catamold 42CrMo4 превосходит эффективную теплопроводность связующего фидстока МММ-4140 в 1,5-2,0 раза.

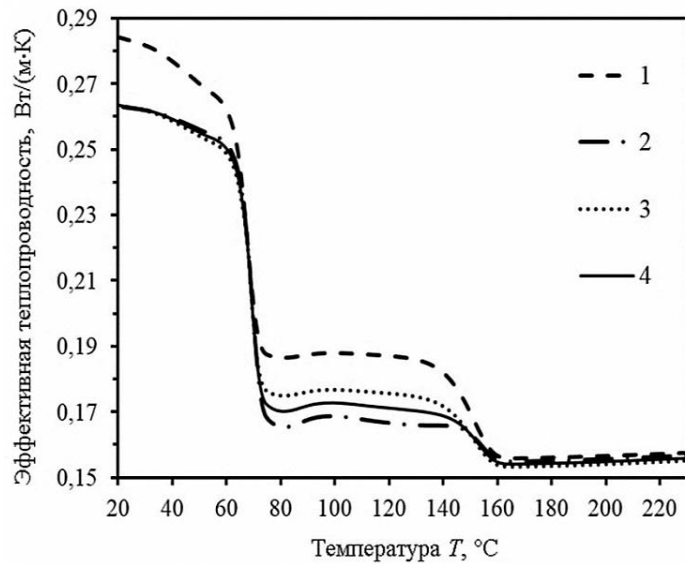


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость эффективной теплопроводности полимерной связующей смеси фидстока МІМ-4140: 1 – рассчитанная по правилу смеси (4.9 а); 2 – рассчитанная для связнодисперсной системы взаимопроникающих твердых фаз (4.10); 3 – рассчитанная как для эмульсии (4.9 б); 4 – средняя из (4.9 б) и (4.10)

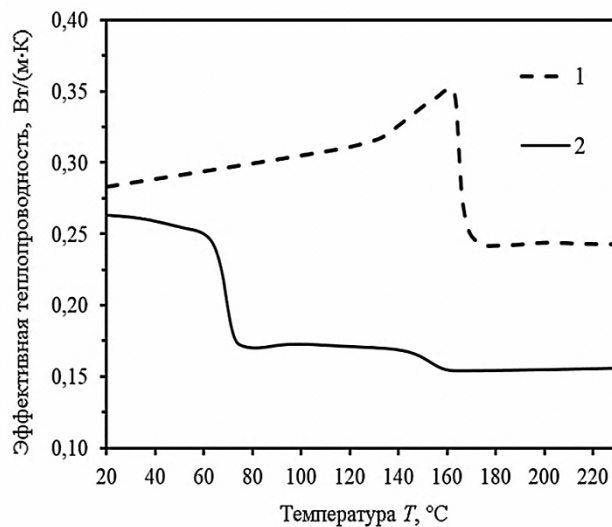


Рисунок 4.12 – Эффективная теплопроводность полимерной связующей смеси:
1 – фидстока Catamold 42CrMo4; 2 – фидстока МІМ-4140

Для расчетов эффективной теплопроводности исследуемых фидстоков предварительно задавались температурной зависимостью теплопроводности сталей 38ХМА и 40ХФА [70-72], которые являются аналогами сталей МІМ-4140 и 42CrMo4. Эта зависимость с коэффициентом корреляции $r = 0,998$ в диапазоне температур от 0 °C до 250 °C описывается выражением (4.11).

$$\lambda_p(T) = 32,361 + 0,028 \cdot T, \quad (4.11)$$

где λ_p – теплопроводность стального порошка-наполнителя фидстоков.

Для расчета эффективной теплопроводности фидстоков могут быть использованы различные модели [78-83, 86]. Для «нижней» оценки теплопроводности фидстоков может быть использована [80-82, 87] модель Максвелла (Maxwell model) в виде уравнения (4.12) или модель Рэлея (Rayleigh model) в виде уравнения (4.13):

$$\lambda_F^{EF}(T) = \lambda_p(T) \frac{\lambda_B^{EF}(T) + 2 \cdot \lambda_p(T) + 2 \cdot \varphi_p \cdot (\lambda_B^{EF}(T) - \lambda_p(T))}{\lambda_B^{EF}(T) + 2 \cdot \lambda_p(T) - \varphi_p \cdot (\lambda_B^{EF}(T) - \lambda_p(T))}, \quad (4.12)$$

$$\lambda_F^{EF}(T) = \lambda_B^{EF}(T) \cdot \left[1 + \frac{3 \cdot \varphi_p}{\left(\frac{\lambda_p(T) - 2 \cdot \lambda_B^{EF}(T)}{\lambda_p(T) - \lambda_B^{EF}(T)} \right) - \varphi_p + 1,569 \cdot \left(\frac{\lambda_p(T) - \lambda_B^{EF}(T)}{3 \cdot \lambda_p(T) - 4 \cdot \lambda_B^{EF}(T)} \right)} \right], \quad (4.13)$$

где λ_F^{EF} – эффективная теплопроводность фидстока.

Для «верхней» оценки эффективной теплопроводности фидстока может быть использована [80-83, 87] модель Лихтенекера-Рэтклифа (Lichtenecker & Ratclife model) в виде уравнения (4.14) или модель Льюиса-Нильсона (Lewis & Nielsen model) в виде уравнения (4.15).

$$\lambda_F^{EF}(T) = \lambda_p(T)^{\varphi_p} \cdot \lambda_B^{EF}(T)^{(1-\varphi_p)}. \quad (4.14)$$

Особенностью модели Льюиса-Нильсона является учет перколяции, вызванной близостью фактического объемного наполнения к предельно возможному, исходя из фактора формы частиц наполнителя. При расчетах по модели Льюиса-Нильсона (4.15) коэффициент, фактора формы сферических частиц A_2 , принимался равным 1,5 [81, 87]; коэффициент φ_p^{MAX} , отвечающий за близость к предельному наполнению, принимался равным 0,65 [81, 87].

$$\lambda_F^{EF}(T) = \lambda_B^{EF}(T) \cdot \left[\frac{1 + \varphi_P \cdot A_2 \cdot \mathcal{G}(T)}{1 - \varphi_P \cdot \Phi \cdot \mathcal{G}(T)} \right],$$

$$\mathcal{G}(T) = \left(\frac{\lambda_P(T)}{\lambda_B^{EF}(T)} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\lambda_P(T)}{\lambda_B^{EF}(T)} + A_2 \right),$$

$$\Phi = 1 + \varphi_P \cdot \left(\frac{1 - \varphi_P^{MAX}}{(\varphi_P^{MAX})^2} \right),$$
(4.15)

Двусторонние оценки и среднее значение эффективной теплопроводности фидстоков Catamold 42CrMo4 и MIM-4140, полученные в результате расчетов в рамках моделей (4.12-4.15), представлены далее (Рисунок 4.13).

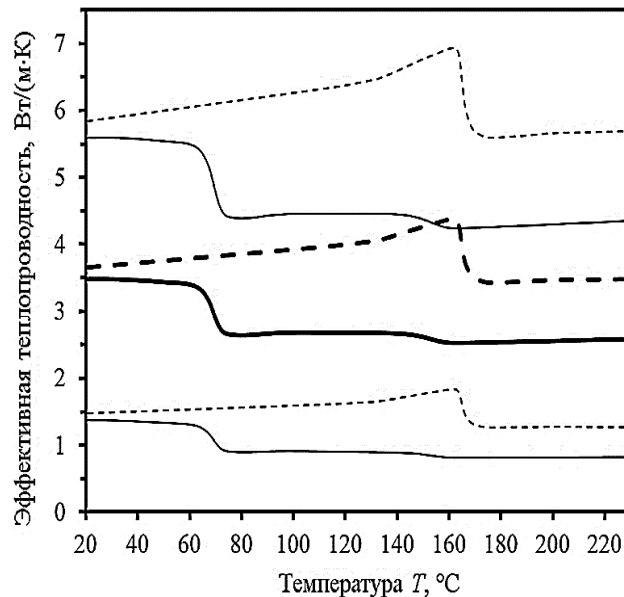


Рисунок 4.13 – Двусторонние оценки и среднее значение эффективной теплопроводности фидстоков: сплошные линии соответствуют MIM-4140; пунктирные линии соответствуют фидстоку Catamold 42CrMo4

Полученные количественные оценки позволили сравнить эффективную теплопроводность фидстоков. Установлено, что при температуре от 80 °C до 210 °C теплопроводность Catamold 42CrMo4, приблизительно, в 1,3-1,8 раза больше. Двусторонние оценки и средняя величина относительной невязки эффективных теплопроводностей исследуемых фидстоков представлены далее на рисунке 4.14.

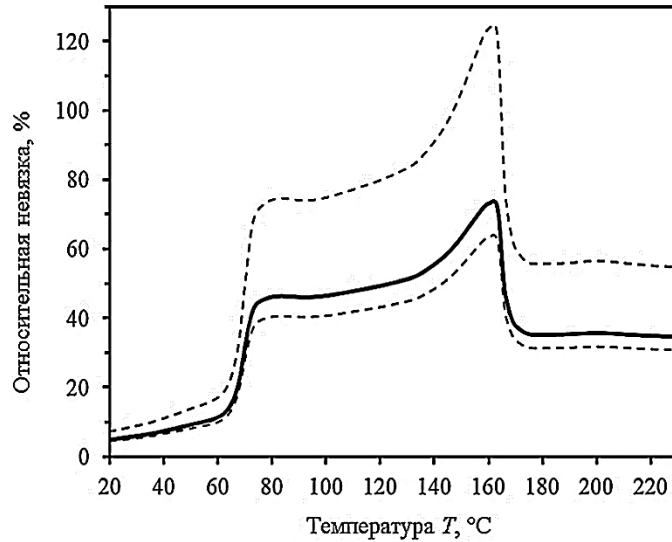


Рисунок 4.14 – Двусторонние оценки и среднее значение относительной невязки эффективных теплопроводностей фидстоков MIM-4140 и Catamold 42CrMo4

Различие теплофизических свойств (ТФС) фидстоков MIM-4140 и Catamold 42CrMo4 объясняется разницей ТФС используемых полимерных связующих. Однако если различие удельных теплоемкостей исследуемых фидстоков составляет менее 15 %, то различие эффективных теплопроводностей при температурах переработки составляет 40-70 %, что должно приводить к существенно различной кинетике неравновесных тепловых процессов при заполнении полости формы и подпрессовке формуемых изделий из этих фидстоков. Для сравнения кинетики тепловых процессов в материале отливки из исследуемых фидстоков далее был проведен расчет температуропроводности и тепловой инерции каждого из фидстоков. Эффективная температуропроводность материала фидстоков рассчитывалась в соответствии с уравнением (4.16), а величина тепловой инерции фидстоков – в соответствии с уравнением (4.17). В отечественной технической литературе, посвященной теплообмену между отливкой и формой, эта теплофизическая характеристика называется теплоаккумулирующей способностью материала, или коэффициентом аккумуляции тепла b [92-94].

$$\chi_{F i}^{\text{EF}}(T) = \frac{\lambda_{F i}^{\text{EF}}(T)}{\rho_{F i} \cdot c_{\text{PFI}}(T)}, \quad (4.16)$$

$$I_{F i}^{\text{EF}}(T) = \sqrt{\rho_{F i} \cdot c_{\text{PFI}}(T) \cdot \lambda_{F i}^{\text{EF}}(T)}, \quad (4.17)$$

где χ_{Fi}^{EF} – эффективная температуропроводность материала i -го фидстока;
 I_{Fi}^{EF} – тепловая инерция i -го фидстока; ρ_{Fi} – плотность i -го фидстока.

Расчитанные двусторонние оценки и средние значения величин тепловой инерции и эффективной температуропроводности фидстоков представлены далее на рисунке 4.15 и рисунке 4.16. Плотности фидстоков при расчете принимались постоянными: для ММ-4140 – $\rho_F = 5,1269 \pm 0,0913$ г/см³; для фидстока Catamold 42CrMo4 – $\rho_F = 5,3671 \pm 0,0852$ г/см³. Используемые значения истинных плотностей фидстоков были получены в результате измерений пикнометрическим методом в соответствии с ISO 12154:2014 при помощи гелиевого пикнометра марки «G-DenPyc 2900», предел относительной инструментальной погрешности которого составляет $\pm 0,02$ %.

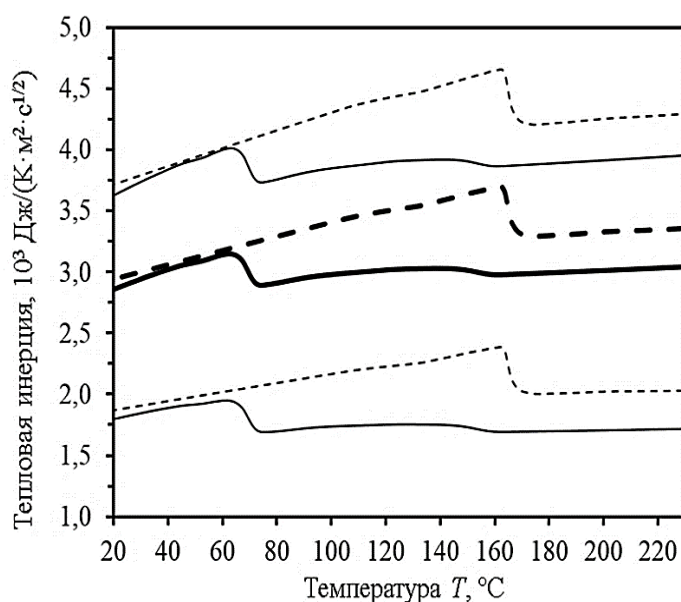


Рисунок 4.15 – Двусторонние оценки и среднее значение тепловой инерции фидстока ММ-4140 – сплошные линии и Catamold 42CrMo4 – пунктирные

Для оценки корректности расчетных значений температуропроводности фидстоков была проведена их верификация с экспериментальными данными, измеренными в соответствии со стандартом ASTM E1461 методом лазерной вспышки (LFA) на установке «Netzsch LFA427», предел относительной погрешности измерения температуропроводности для которой равен ± 2 %. Для измерений использовали образцы в виде диска диаметром 12,5 мм и толщиной 1,5 мм. Измеренные при различных температурах, вплоть до пластичности образцов значения температуропроводности фидстоков Catamold 42CrMo4 и ММ-4140 показаны на рисунке 4.16 вместе с расчетными зависимостями.

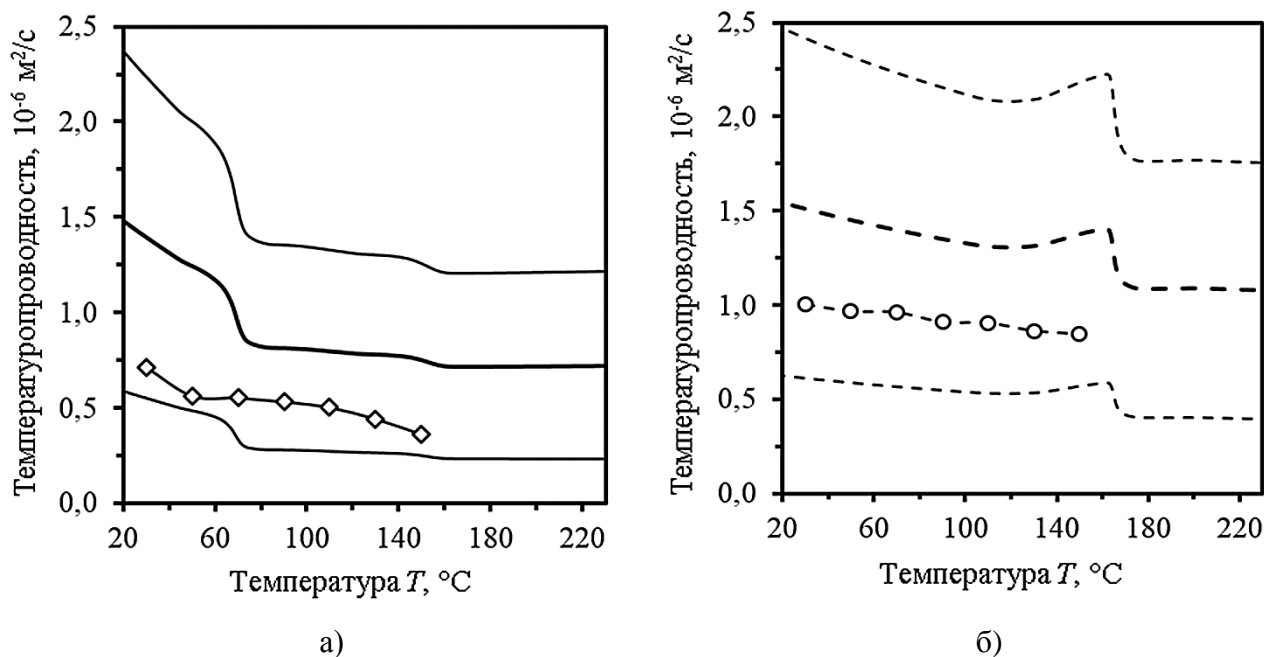


Рисунок 4.16 – Расчетные двусторонние оценки и среднее значение температуропроводности фидстоков: а) – фидстока MIM-4140; б) – фидстока Catamold 42CrMo4. Маркерами показаны экспериментально измеренные значения температуропроводности

В результате верификации расчетных и экспериментальных значений температуропроводностей обоих фидстоков (Рисунок 4.16) можно сделать вывод, что измеренные экспериментальные значения находятся в пределах двусторонних аналитических оценок, а среднее расчетное значение с удовлетворительной точностью совпадает с экспериментальными данными. Следует отметить, что для обоих фидстоков верхние расчетные оценки температуропроводности существенно превышают экспериментальные значения, однако данное соотношение может принципиально изменяться на этапах течения и подпрессовки, когда начинают срабатывать перколяционные механизмы теплопередачи между высокотеплопроводными частицами наполнителя фидстоков. Исходя из изложенного можно заключить, что полученные аналитические зависимости температуропроводности и, соответственно, теплопроводности и тепловой инерции для обоих фидстоков являются корректными (адекватными) и могут быть использованы в дальнейших расчетах.

Полученные количественные оценки для величины эффективной температуропроводности и величины тепловой инерции позволяют сравнить кинетику протекания тепловых процессов в материале зеленых деталей при их формовании из исследуемых фидстоков. Результаты анализа представлены на (Рисунок 4.17).

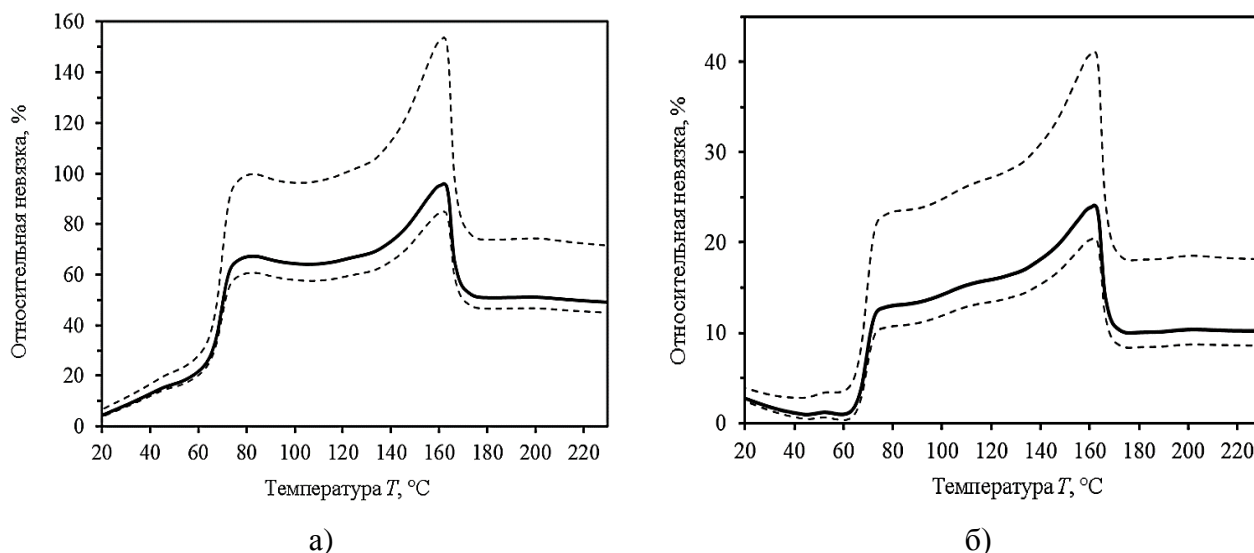


Рисунок 4.17 – Двусторонние оценки и среднее значение невязки для:
 а) – температуропроводности фидстоков; б) – тепловой инерции фидстоков

Таким образом, в неравновесных условиях литья скорость выравнивания температурного поля в фидстоке Catamold 42CrMo4 больше, чем в фидстоке MIM-4140. При температурах от 80 °С до 220 °С, что соответствует температурам переработки, разница температуропроводностей особенно велика и достигает 1,5-2 раз. В то же время, в этой же области температур фидсток Catamold 42CrMo4 обладает в 1,1-1,3 раза большей тепловой инерцией, что означает, что кинетические эффекты в тепловых процессах при литье для данного материала менее значимы.

Заключение и выводы по параграфам 4.1 и 4.2.

В результате исследования фидстоков MIM-4140 и Catamold 42CrMo4, изготовленных с использованием различных типов полимерных связующих смесей и порошкового аналога стали 38ХМА, получена общая характеристика их теплофизических свойств, фазового состава и структуры.

Экспериментально определены температуры, характеризующие фазовые переходы плавления компонентов полимерного связующего в фидстоках; экспериментально определены значения удельных теплот плавления для каждого из компонентов полимерного связующего в исследуемых фидстоках. На основе экспериментальных данных рассчитаны температурные зависимости объемной доли жидкой фазы в полимерном связующем в фидстоках; установлено, что при температурах от 80 °С до 165 °С фидсток MIM-4140 существенно превосходит по количеству жидкой фазы Catamold 42CrMo4, что должно приводить к формуемости литейного материала MIM-4140 при более низких температурах, чем Catamold 42CrMo4.

Выполнен обзор аналитических моделей для расчета теплофизических характеристик фидстоков и полимерных связующих смесей. Проведен расчет температурных зависимостей удельной теплоемкости, эффективной теплопроводности, температуропроводности и тепловой инерции фидстоков. Проведена верификация расчётных и экспериментальных температурных зависимостей удельной теплоемкости и температуропроводности фидстоков. Показано хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных.

Рассчитаны температурные зависимости величины работы, затрачиваемой на тепловую пластификацию 1 кг фидстока каждого типа. Установлено, что для плавления и нагрева фидстоков до одинаковой температуры T в случае фидстока Catamold 42CrMo4 требуется на 5-15 % меньше энергии, чем для МІМ-4140.

Проведено сравнение теплофизических характеристик фидстоков Catamold 42CrMo4 и МІМ-4140. 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. Проведено сравнение значений тепловой инерции и температуропроводности исследуемых фидстоков. Установлено, что при температурах от 80 °С до 220 °С 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. Показано, что теплофизические свойства фидстоков (даже с одинаковыми порошками-наполнителями) во многом определяются именно теплофизическими свойствами используемых полимерных связующих смесей. В результате проведенного исследования установлено, что фидстоки на основе полимерных связующих смесей для каталитического способа дебиндинга более технологичны по своим теплофизическим свойствам, чем фидстоки с полимерными связующими смесями для растворно-термического дебиндинга: кинетические эффекты в тепловых процессах при переработке фидстока Catamold 42CrMo4 менее значимы, что облегчает его формуемость. Скорость выравнивания температурного поля в Catamold 42CrMo4 существенно выше; соответственно, пространственный градиент температурного поля в отливке из фидстока Catamold 42CrMo4 может быть меньше, чем в отливке из фидстока МІМ-4140, что должно приводить к более равномерному полю деформаций при усадке материала зеленой детали при подпрессовке. К технологическим достоинствам фидстока МІМ-4140 следует отнести возможность его переработки при меньших температурах, чем у фидстока Catamold 42CrMo4.

Различие в составах используемого полимерного связующего приводит к различию теплофизических характеристик фидстоков, что влечет за собой необходимость их исследования для определения параметров технологических режимов переработки каждого конкретного фидстока в изделие. Удельная теплоемкость исследованных фидстоков незначительно выше, чем у стали, но в 3,1-5,6 раз меньше, чем у полимеров, используемых в качестве связующего в фидстоках; при этом эффективная теплопроводность МИМ-фидстоков приблизительно в 15-30 раз меньше, чем у стали, но в 5-20 раз выше, чем у полимеров. Относительно низкая теплоемкость и одновременно относительно высокая теплопроводность МИМ-фидстока по сравнению с ненаполненными полимерами не позволяет использовать технологические режимы и оснастку, применяемые при литье полимеров, из-за гораздо более быстрого охлаждения формуемого фидстока в случае использования холодноканальной литниковой системы.

Основные положения по параграфам 4.1 и 4.2 диссертации изложены в следующих публикациях:

- Муранов А.Н. и др. Теплофизические свойства полимерно-порошковой смеси для изготовления деталей из стали 42CrMo4 методом инъекционного литья // Перспективные материалы. – 2018. – №. 9. – С. 24-32.

- Muranov A.N. et al. Thermophysical properties of powder-polymer mixture for fabrication of parts of 42CrMo4 steel by the MIM method // Inorganic materials: Applied research. – 2019. – Vol. 10. – №. 2. – P. 285-290.

4.3. Реологические свойства порошково-полимерных смесей

Для определения зависимости динамической вязкости от температуры для фидстока МММ-4140 был использован метод ротационной вискозиметрии, измерения проводились на реометре «Malvern Kinexus Pro» при скорости сдвига 10 с^{-1} . Измеренная температурная зависимость динамической вязкости фидстока МММ-4140 представлена на рисунке 4.18. Значения динамической вязкости при температурах ниже $120 \text{ }^\circ\text{C}$, когда полимерная смесь связующего превращается в суспензию из жидкого воска и твердого полипропилена, вследствие естественных ограничений используемой экспериментальной техники определить не удалось.

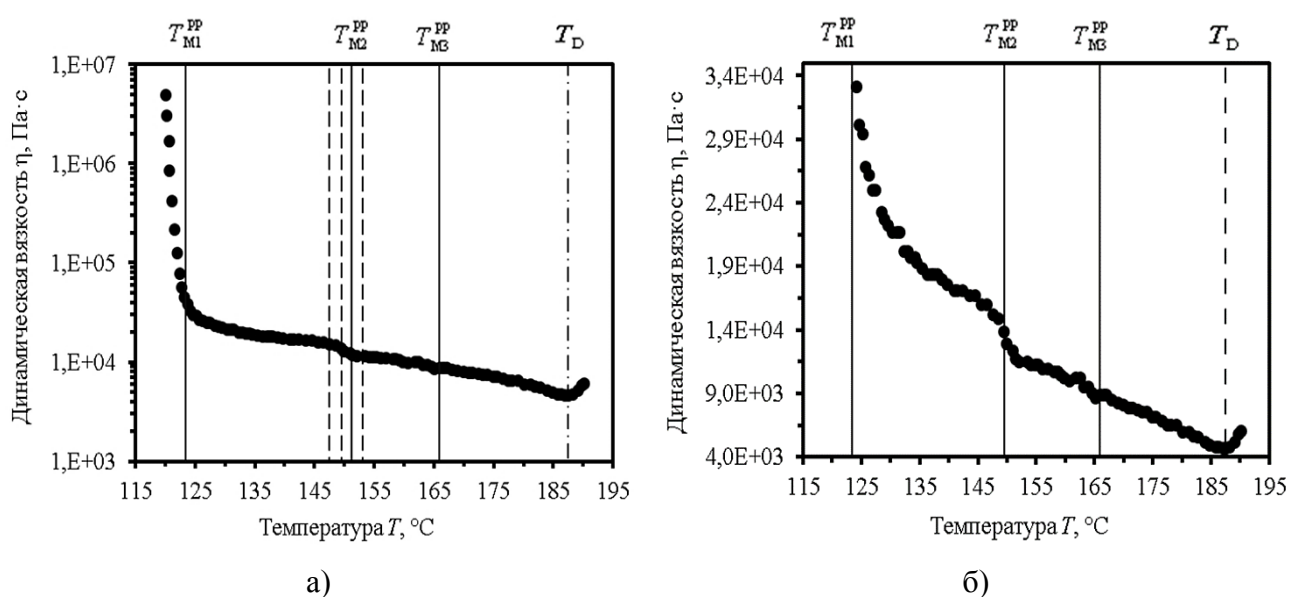


Рисунок 4.18 – Экспериментальная температурная зависимость динамической вязкости фидстока МММ-4140 при скорости сдвига 10 с^{-1} :

а) – представленная в полулогарифмических координатах; б) – декартовых

Определенными ранее и представленными в таблице 4.1 температурами T_{M1} , T_{M2} и T_{M3} , характеризующими плавление полипропилена в полимерной связующей смеси фидстока МММ-4140, построенная кривая подразделяется на несколько характерных секторов (областей): очевидно, что на установленной зависимости выделяется область резкой температурной релаксации, характеризуемая значительным, более чем на 2,5 десятичных порядка, понижением вязкости фидстока МММ-4140, завершающемся при температуре $T_{M1} = 123 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует началу плавления полипропилена в полимерной связующей смеси фидстока. Для МММ-4140 температуру $123 \text{ }^\circ\text{C}$ следует рассматривать как температуру нулевой жидкотекучести, которую также называют «no-flow temperature» [95, 96].

Далее, в интервале температур от T_{M1} до T_{M3} , у фидстока МІМ-4140 возникает область менее значительного уменьшения вязкости, где понижение составляет лишь 0,25 порядка по абсолютной величине динамической вязкости. Данное изменение вязкости фидстока является одновременно следствием как термической активации жидкой фазы, так и следствием увеличения объемной доли жидкой фазы из-за плавления полипропилена, общий объем которого составляет 38 % от объема полимерной смеси, (приблизительно 14 об. % от всего фидстока). Скорость изменения объемной доли жидкой фазы связующего в фидстоке с изменением температуры ($d\xi_{LF} / dT$) проиллюстрирована далее графически (Рисунок 4.19).

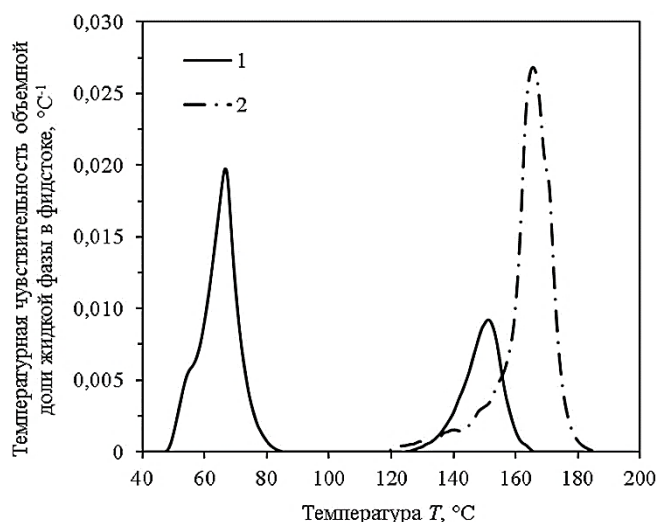


Рисунок 4.19 – Скорость изменения объемной доли жидкой фазы с изменением температуры:
1 – для фидстока МІМ-4140; 2 – для фидстока Catamold 42CrMo4

В области температур от 147 до 153 °C температурная релаксация наблюдается в виде менее резкого (Рисунок 4.18), но также скачкообразного уменьшения вязкости фидстока на $0,5 \cdot 10^3$ Па·с, а соответствующий «центр» этой температурной релаксации и максимум интенсивности плавления полипропилена практически (с точностью до инструментальной погрешности) совпадают и равны 150 ± 1 °C. Однако обнаруженный температурный интервал релаксации вязкости в диапазоне от 147 до 153 °C (на рис. 4.18 показан пунктиром) уже, чем область плавления полипропилена (от 123 до 166 °C). Что связано с тем, что при этих температурах происходит плавление и термическая активация полипропилена в том объеме, который необходим для структурно свободного течения всего фидстока-шликера.

Таким образом, снижение вязкости фидстока с воск-полипропиленовым связующим при повышении температуры является двухфакторным процессом и связано с факторами переменной мощности: термической активацией жидкой фазы и изменением её объемной доли, включая изменение доли структурно свободной части. В связи с этим представляет интерес изучение

зависимости динамической вязкости фидстока не только от температуры, но и от доли жидкой фазы в его объеме. Построение такой зависимости, показанной на рисунке 4.20, возможно, опираясь на полученную ранее (Рисунок 4.5) температурную зависимость объема жидкой фазы $\xi_{LF}(T)$.

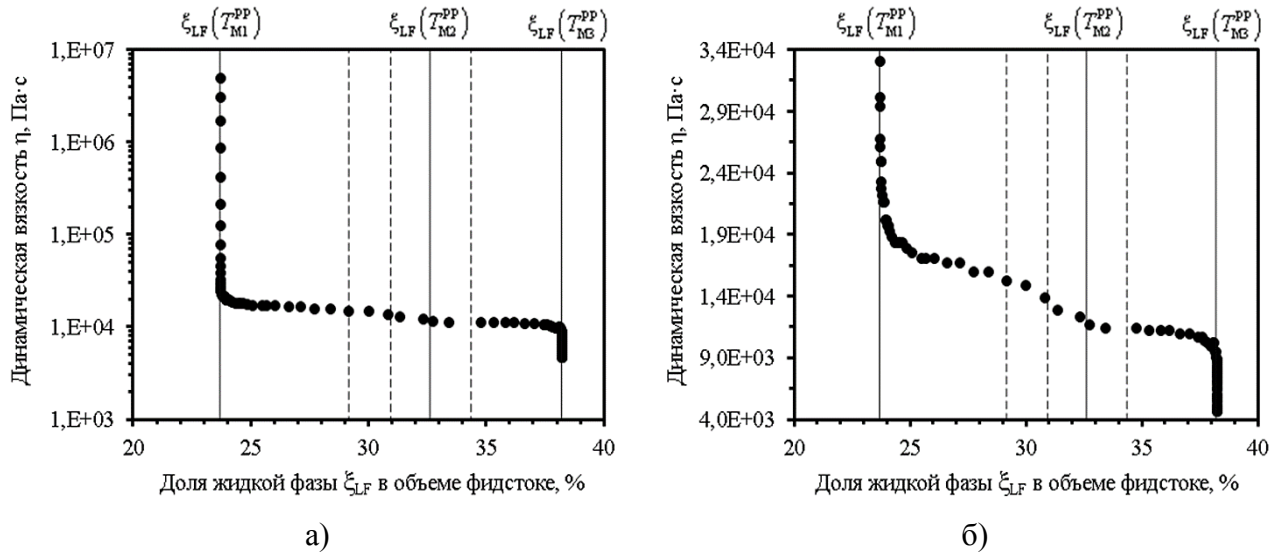


Рисунок 4.20 – Зависимость динамической вязкости при скорости сдвига 10 с^{-1} для фидстока ММ-4140 от доли жидкой полимерной фазы в его объеме:

а) – представленная в полулогарифмических; б) – естественных координатах

Из представленной на рисунке 4.20 зависимости следует, что мощность названных факторов изменяется таким образом, что:

- при температуре ниже $125 \text{ }^\circ\text{C}$, вплоть до $80 \text{ }^\circ\text{C}$, вязкость фидстока ММ-4140 зависит только от температуры, доля жидкой дисперсионной среды постоянна и равна 24 об. %;
- при температурах от 125 до $147 \text{ }^\circ\text{C}$ вязкость фидстока зависит от температуры преимущественно, а приращение объемной доли жидкой дисперсионной среды на 5 % слабо влияет на снижение вязкости фидстока в целом;
- при температурах от $147 \text{ }^\circ\text{C}$ до $166 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается процесс перехода к структурно свободному течению всего фидстока-шликера, что обусловлено появлением достаточного объема структурно свободной термоактивированной жидкой дисперсионной среды;
- в диапазоне от 166 до $185 \text{ }^\circ\text{C}$ вязкость зависит только от температуры, увеличение объемной доли жидкой дисперсионной среды на 5 % почти не влияет на вязкость фидстока.

Температурная зависимость динамической вязкости фидстока ММ-4140 (Рисунок 4.18) также показывает, что в условиях нормальной атмосферы при температуре выше $T_D = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается повышение его динамической вязкости, по-видимому, связанное с деструкцией

воска в составе исследуемого фидстока. Для проверки данной гипотезы фидсток МММ-4140 был исследован методом термогравиметрического анализа. Для ТГА-измерений использовали прибор SDTQ600 фирмы TA Instruments. Измерения проводили с учетом рекомендаций ГОСТ 29127-91: образцы нагревали с темпом 5 К/мин до 550 К в инертной среде аргона. Полученные в результате измерений ТГА- и ДТГА-кривые фидстока МММ-4140 (Рисунок 4.21) позволили установить, что деградация реологических свойств фидстока МММ-4140 при температурах выше $T_D = 185\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлена именно деструкцией воска в связующем. Установлено, что деструкция воска в фидстоке МММ-4140 начинается при температуре $175\text{ }^\circ\text{C}$, но интенсифицируется лишь при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом для фидстока МММ-4140 становится возможным сформулировать следующие технологические рекомендации: температура фидстока МММ-4140 в машине литья под давлением должна поддерживаться в диапазоне от 170 до $185\text{ }^\circ\text{C}$. Для сравнения, рекомендуемый диапазон температур фидстока Catamold 42CrMo4 в цилиндре машины ЛПД должен составлять 180 - $190\text{ }^\circ\text{C}$.

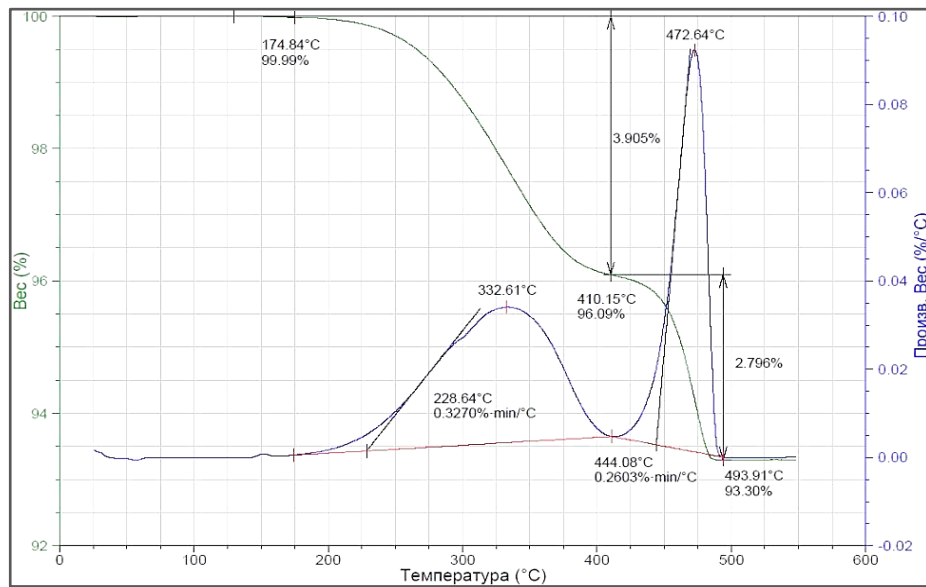


Рисунок 4.21 – Термогравиметрические кривые нагрева фидстока МММ-4140

Полученная ДТГА-кривая фидстока МММ-4140 также позволила определить интервал температур, в котором должна выполняться термическая стадия дебиндинга (термолиз связующего): процесс деструкции полипропилена в МММ-4140 начинается при температуре $445\text{ }^\circ\text{C}$ и завершается при $495\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, данные ТГА позволили уточнить точное содержание полимерных компонентов в составе фидстока. Массовая доля воска в фидстока МММ-4140 составляет $3,85 \pm 0,05\%$; массовая доля полипропилена – $2,79 \pm 0,05\%$. Таким образом, общая потеря веса коричневой детали из фидстока МММ-4140 в результате полного цикла дебиндинга должна составлять $6,7\%$.

Изменение динамической вязкости порошково-полимерной смеси является термически активируемым процессом, следовательно, зависимость вязкости фидстока от температуры может быть удовлетворительно описана активационным уравнением Аррениуса (4.18), которое также называют уравнением Френкеля-Андрате.

$$\eta(T) = A_{\text{FA}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{FA}}}{R \cdot T}\right), \quad (4.18)$$

где A_{FA} – коэффициент пропорциональности, Па·с; E_{FA} – кажущаяся (эффективная) энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Для описания температурной зависимости вязкости материалов с несколькими механизмами релаксации, для каждого из которых характерна своя энергия активации, в том числе для описания температурной зависимости вязкости фидстока ММ-4140, возможно использование уравнения Доремуса (4.19 а), которое успешно применяется для описания вязкости расплавов стеклующихся аморфных материалов [97, 98]. При описании вязкости таких материалов при температурах существенно выше либо существенно ниже температуры доминирующего механизма релаксации (обычно, – температуры стеклования), уравнение (4.19 а) сводится к более простой зависимости (4.19 б), в которой размерные коэффициенты \tilde{A}_D и \tilde{E}_D носят уже характер кажущихся эффективных физических величин.

$$\eta(T) = A_{\text{GS}} \cdot T \cdot \left(1 + A_{\text{HT}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{HT}}}{R \cdot T}\right)\right) \cdot \left(1 + A_{\text{LT}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{LT}}}{R \cdot T}\right)\right), \quad (4.19 \text{ а})$$

$$\eta(T) = \tilde{A}_D \cdot T \cdot \exp\left(\frac{\tilde{E}_D}{R \cdot T}\right), \quad (4.19 \text{ б})$$

где E_{HT} и E_{LT} – энергии активации вязкого течения в различных температурных диапазонах, Дж/моль; A_{GS} – коэффициент пропорциональности, (Па·с) / К; A_{HT} и A_{LT} – безразмерные предэкспоненциальные коэффициенты.

Кроме названных моделей для описания вязкости фидстоков в широком диапазоне температур возможно [99, 100] использование VFT-уравнения Фогеля-Фулчера-Таммана, либо аналогичного ему WLF-уравнения Вильямса-Ланделла-Ферри (4.20):

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}\right), \quad (4.20)$$

где T_0 – температура приведения, в качестве которой для аморфных материалов обычно используют температуру стеклования T_g , К; η_0 – вязкость при температуре приведения, Па·с; C_1 и C_2 – экспериментально определяемые коэффициенты WLF-модели.

Результаты аналитического описания экспериментально измеренной температурной зависимости вязкости фидстока МММ-4140, выполненного с использованием модели (4.18), модели (4.19 а) и модели (4.20), представлены графически на рисунке 4.22.

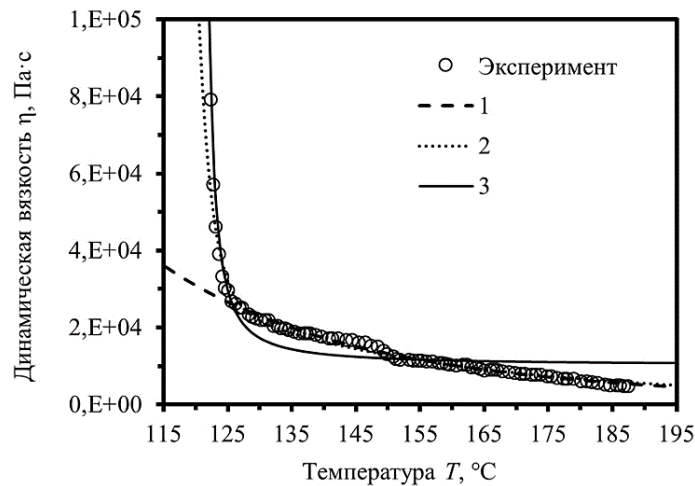


Рисунок 4.22 – Различные модели температурной зависимости вязкости фидстока МММ-4140:
1 – уравнение Аррениуса (4.18); 2 – уравнение Доремуса (4.19 а); 3 – WLF-уравнение (4.20)

В результате обработки экспериментальных данных показано, что для фидстока МММ-4140 наиболее полное и точное описание дает модель (4.19 а); идентифицированные коэффициенты модели представлены в таблице 4.2. Недостатком использования модели Доремуса (4.19 а) при описании вязкости фидстока МММ-4140 является несколько заниженное значение вязкости при температурах меньших, чем температура нулевой жидкотекучести 123 °С. Однако зависимость вязкости в этой области температур представляет наименьший практический интерес.

Таблица 4.2

Коэффициенты уравнения Доремуса (4.19 а) для зависимости вязкости фидстока МММ-4140

Коэффициент	A_{GS} , (Па·с) / К	A_{LT}	E_{LT} , Дж/моль	A_{NT}	E_{NT} , Дж/моль
Значение	0,1061	0	$5,719 \cdot 10^5$	$5,85 \cdot 10^{-3}$	$3,799 \cdot 10^4$

WLF-модель (4.20), наилучшим образом описывает температурную зависимость вязкости фидстока МММ-4140 при значении температуры приведения $T_0 = 120,81$ °С, что с высокой точностью соответствует температуре нулевой жидкотекучести. Однако, несмотря на точное описание зависимости вязкости вблизи температуры нулевой жидкотекучести фидстока, в случае фидстока МММ-4140, WLF-модель дает ошибочные результаты для практически значимой области температур переработки.

При использовании уравнения Аррениуса (4.18) для температурной зависимости вязкости фидстока МММ-4140 установлено, что коэффициент $A_{FA} = 18,46$ сПа·с, а кажущаяся энергия активации вязкого течения равна $E_{FA} = 39,315$ кДж/моль. Несмотря на относительно узкую область температур, в которой уравнение Френкеля-Андраде (4.18) корректно описывает зависимость вязкости фидстока МММ-4140 от температуры, полученное значение кажущейся энергии активации вязкого течения E_{FA} пластицированного фидстока МММ-4140 позволило провести качественное сравнение и сделать вывод, что энергия E_{FA} для фидстока МММ-4140 незначительно выше, чем для полипропилена, для которого E_{FA} лежит в диапазоне от 25 до 30 кДж/моль; но она меньше, чем у полиэтилена высокой плотности с E_{FA} от 45 до 75 кДж/моль; меньше, чем у фидстока Catamold 42CrMo4 с E_{FA} от 63 до 65 кДж/моль [101, 102].

Зависимость динамической вязкости фидстока МММ-4140 от скорости сдвига была измерена при помощи капиллярного реометра «Dynisco LCR 7000», кривые течения фидстока Catamold известны из литературы [101, 103, 104]. Для описания поведения обоих типов сравниваемых фидстоков в диапазоне скоростей сдвига от 10 до 10^4 с⁻¹ может быть использован степенной закон (4.21):

$$\tau = K \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^n, \quad (4.21)$$

в котором τ – напряжение сдвига, Па; K – коэффициент густоты потока, Па·с; $\partial u/\partial y$ – градиент скорости сдвига вдоль оси, перпендикулярной к плоскости сдвига, с⁻¹; n – безразмерный показатель поведения среды.

Вязкость сравниваемых фидстоков уменьшается при увеличении напряжения сдвига, а фидстоки, соответственно, относятся к псевдопластическому типу сред с показателем $n < 1$. В экспериментально исследованном диапазоне температур и скоростей сдвига фидсток марки МММ-4140 характеризуется показателем n , лежащим в диапазоне от 0,262 до 0,356; фидсток марки Catamold в этих же условиях характеризуется n равным 0,469.

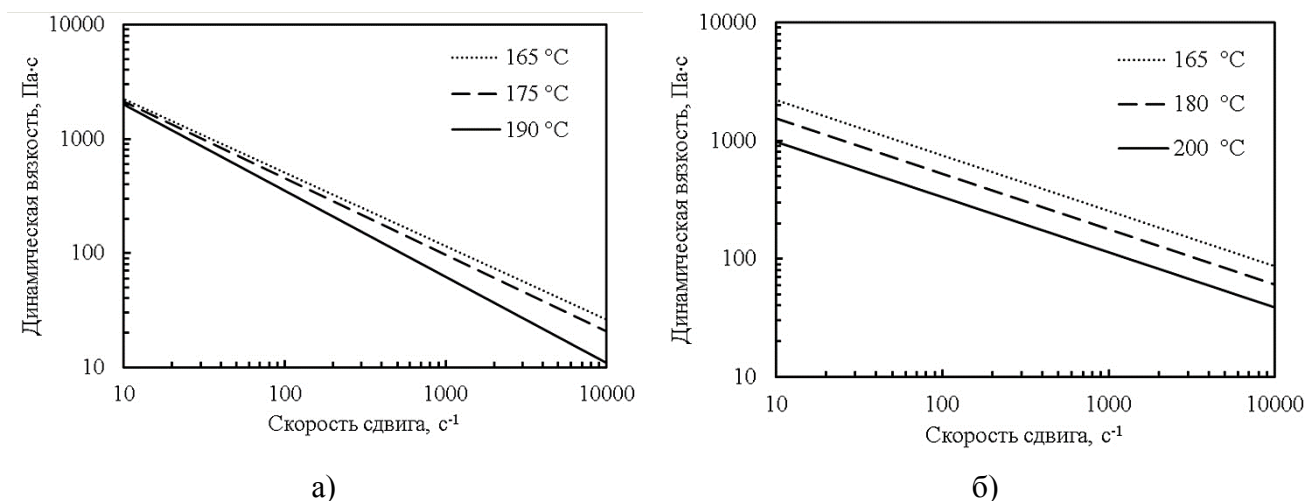


Рисунок 4.23 – Зависимости вязкости от скорости сдвига при различных температурах:

а) – измеренная для фидстока MIM-4140; б) – для фидстока Catamold [103, 104]

Заключение и выводы по параграфу 4.3.

Проведено экспериментальное исследование динамической вязкости фидстока марки MIM-4140. Установлено, что температурная зависимость его вязкости определяется следующими факторами с переменной мощностью: термической активацией жидкой фазы и изменением её объемной доли, включая изменение доли структурно свободной её части. Таким образом показано, что для фидстоков со связующим на основе смеси полимеров изменение вязкости с температурой происходит по различным механизмам с собственными релаксационными спектрами. Сделан вывод, что для таких смесевых многокомпонентных материалов, как фидстоки, принцип температурно-временной суперпозиции не применим, а исследование вязкости как интегральной характеристики релаксационного спектра таких материалов должно выполняться исключительно экспериментальными методами, в широком диапазоне скоростей сдвига и температур, характерных для технологии инъекционного формования.

Показано, исходя из зависимостей динамической вязкости и объемной доли жидкой фазы связующего в фидстоках, что фидсток MIM-4140 может перерабатываться методом инъекционного литья при более низких температурах, чем фидсток Catamold 42CrMo4. Для фидстока MIM-4140 определена температура нулевой жидкотекучести (no-flow temperature), которая составила $T = 123 \pm 3$ °C. Таким образом при формировании зеленой детали из фидстока MIM-4140 процесс подпитки и, соответственно, процесс заполнения полости литейной пресс-формы должен быть осуществлен до момента охлаждения питателя до состояния нулевой жидкотекучести фидстока ($T = 123 \pm 3$ °C). Выполнение этого условия дает возможность

на этапе подпитки и уплотнения зеленой детали-отливки максимально компенсировать объемную усадку её материала при охлаждении.

Показано, что в условиях нормальной атмосферы рекомендуемым температурным диапазоном для литья фидстока МІМ-4140 будет интервал от 165 до 185 °С, когда вязкость фидстока минимальна и имеет наибольшую устойчивость к изменению температуры. Повышение температуры более 185 °С для фидстока МІМ-4140 в условиях нормальной атмосферы будет приводить к повышению его вязкости из-за деструкции воска. Определены следующие технологические рекомендации: температура фидстока МІМ-4140 в машине ЛПД должна поддерживаться в диапазоне от 170 до 185 °С, а процесс заполнения полости пресс-формы при литье зеленых деталей из фидстока МІМ-4140 должен завершаться до момента охлаждения формуемого фидстока ниже 150 °С, что должно предотвращать появление линий спая в формуемых зеленых деталях-отливках. Сравнительный анализ кривых течения фидстоков каталитического и растворо-термического типа удаления связующего, показал, что фидстоки на основе связующего растворо-термического типа обладают меньшей вязкостью, что является преимуществом при формировании тонкостенных изделий, однако отличающийся в 1,5 раза показатель степени n (большая чувствительность к градиенту скорости сдвига) приводит к их меньшей устойчивости к «джетам» и ликвации компонентов из-за градиентов скорости сдвига при формировании изделий с элементами различной площади сечения.

Основные результаты параграфа 4.3 диссертации изложены в следующих публикациях:

- Неньютоновское течение суспензий, используемых при инъекционном литье металлических изделий сложной геометрии / Муранов А.Н., Семенов А.Б., Семенов Б.И. // Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред: сборник трудов Всерос. научной конференции с международным участием им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского., Москва, ИПРИМ РАН, 2015. С. 638-639.

- Литейные технологии нового поколения, их освоение и развитие в России. Физическая природа и особенности моделей материалов с тиксотропными свойствами / Семёнов А.Б., Муранов А.Н., Семёнов Б.И. // Технология металлов. 2016. № 8 и 9 (в 2 частях).

-Исследование температурной зависимости реологических характеристик МІМ-фидстока на основе порошка стали марки 4140 / Муранов А.Н., Семенов А.Б., Голодец Д.Б. // Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем: сборник материалов V конференции молодых ученых. – Москва, 19-20 июня 2017 г. – М.: ФГБУН «ИНХС» РАН, 2017. С. 234-237.

- Инжекционное литье структурированных многофазных материалов / Семенов А.Б., Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов Б.И. // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2017. Т. 18. № 4. С. 407-425.

4.4. Механические свойства порошково-полимерных смесей

Завершающей технологической операцией на стадии литья зеленых деталей является операция извлечения плотной остывшей отливки из формообразующей полости пресс-формы. В случае массового и серийного производства данная операция осуществляется в автоматизированном режиме с использованием штифтов-толкателей, предусмотренных конструкцией пресс-формы. Начиная с момента извлечения фактором, преимущественно определяющим технологичность отформованного в зеленую деталь фидстока, является комплекс его физико-механических характеристик. Свойства материала зеленой детали определяют способность сопротивляться деформации при воздействии на него более твердых металлических элементов пресс-формы, и способность сохранять без искажений геометрию отформованной отливки при последующей транспортировке до реактора, в котором осуществляется дебиндинг связующего, а также во время операции галтовки, предваряющей дебиндинг в условиях промышленного производства. Галтовка (tumbling) – технологический процесс механической обработки, имеющий целью улучшение качества поверхности деталей за счет механической очистки от заусенцев и возможного литейного облоя [105-107]. Пример операции галтовки зеленых деталей в промышленном МІМ-производстве деталей автомобильных турбокомпрессоров показан на рисунке 4.24.

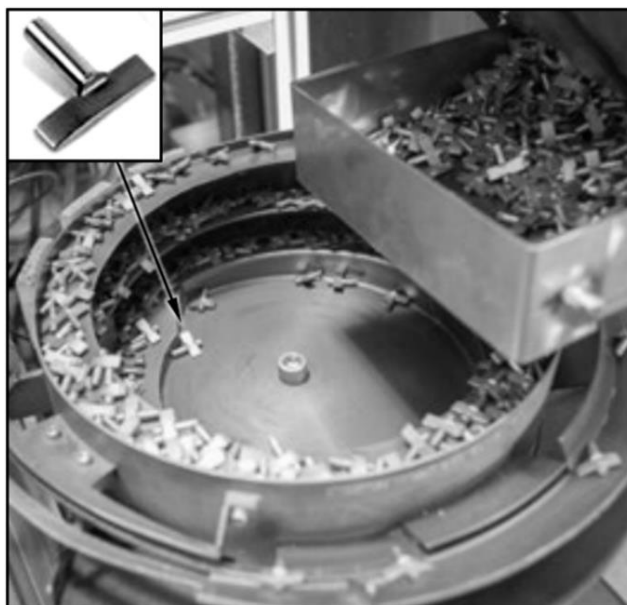


Рисунок 4.24 – Операция сухой последовательной вибрационной и ротационной галтовки зеленых деталей в массовом производстве компании «Advanced Forming Technology» (Венгрия) и итоговый внешний вид спеченных деталей автомобильных турбокомпрессоров [22, 108, 109]

Принципиально, что большинство дефектов, возникших на поверхности и в объеме зеленой детали, наследуются на протяжении дальнейших технологических операций превращения заготовки в готовую спеченную деталь. Внешний вид зеленых деталей с дефектами названного типа показан на рисунке 4.25. Таким образом, состав и структура фидстоков должны обеспечивать комплекс физико-механических свойств, позволяющих производить с отформованной зеленой деталью все необходимые технологические операции, не нарушая при этом геометрии и не ухудшая качества поверхности детали.

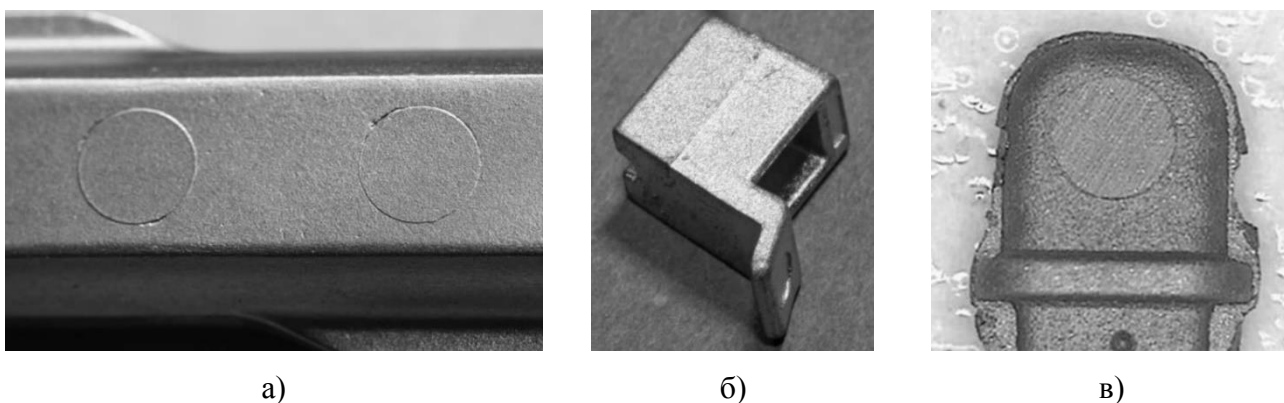


Рисунок 4.25 – Внешний вид типичных технологических дефектов зеленых деталей, которые могут наследоваться в уже спеченные конечные изделия:

- а) – следы от толкателей пресс-формы на поверхности зеленой детали [23];
- б) – следы линии разъема пресс-формы [23]; в) – литейный облой [110]

Наиболее значимыми факторами, влияющими на комплекс физико-механических характеристик фидстока в отформованной зеленой детали, являются объёмная доля и однородность распределения наполнителя, физико-химическое взаимодействие на границе раздела фаз наполнитель-связующее, но главное, – тип используемого полимерного связующего. Известно, что жесткость и прочность полимеров растет с ростом их молекулярной массы, однако данное обстоятельство, по-видимому, не может быть очевидным образом распространено на физико-механические характеристики фидстоков, представляющих собой предельно наполненные дисперсно армированные композиционные материалы, где в качестве связующего выступает многокомпонентная полимерная смесь. Исследование и сравнительный анализ физико-механических характеристик фидстоков, изготовленных по различной технологии и с использованием различного полимерного связующего, представляет интерес для технологов, однако информация о результатах подобных исследований весьма ограничена [111]. Результаты исследования физико-механических характеристик фидстоков с одинаковым наполнением практически идентичными порошками аналогов стали 38ХМА: фидстока ММ-4140 со

связующим для растворно-термического способа дебиндинга и фидстока Catamold 42CrMo4 со связующим для каталитического способа дебиндинга, представлены далее.

Подобно предложенному в параграфе 4.2 способу вычисления эффективной теплопроводности фидстока как дисперснонаполненного композиционного материала, при расчетном определении эффективных физико-механических характеристик фидстоков также могут быть даны двусторонние верхние и нижние оценки [112, 113]; основой для таких двусторонних оценок эффективных физико-механических характеристик служат соотношения Хашина-Штрикмана и Фойгта-Рейсса [113-115]. Однако широта спектра возможных значений эффективных макрохарактеристик, определяемых в результате таких двусторонних оценок, сводит на нет их практическую ценность [114], а единственный путь сужения расчетной «вилки» состоит в конкретизации геометрии взаимного расположения и формы областей, занимаемых составляющими композит фазами [114]. Такой подход привел к появлению ряда частных аналитических расчетных зависимостей для некоторого конечного числа структур, но главное, – к появлению «прямых» вычислительных методов механики композитных сред, основанных на теории самосогласования и осреднения [113, 114, 116-118]. Практическое применение эти вычислительные методы получили благодаря развитию электронно-вычислительной техники и в настоящее время реализованы в таких программных пакетах мультимасштабного структурного вычислительного материаловедения, как например, MSC.Digimat. Модель представительного элемента объема исследуемого фидстока Catamold 42CrMo4, сгенерированная в программном пакете MSC.Digimat, представлена далее на рисунке 4.26.

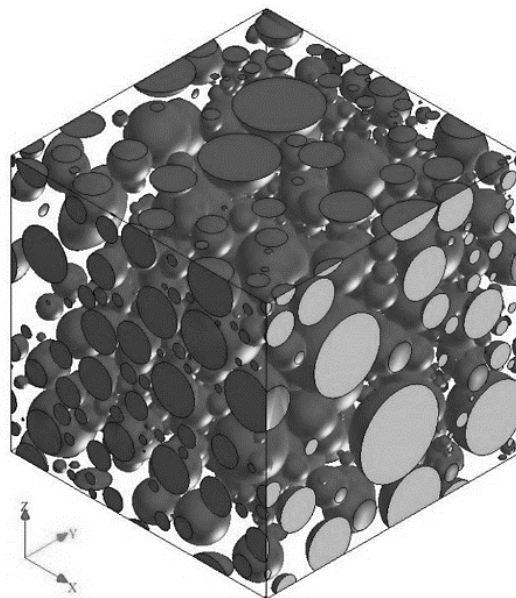


Рисунок 4.26 – Модель представительного элемента объема материала фидстока, сгенерированная в программном пакете MSC.Digimat

Несмотря на высокую точность воспроизведения дисперсного наполнителя в модели представительного элемента объема фидстока, у такого вычислительного подхода есть существенные недостатки; к ним следует отнести сложность моделирования материала со слабо детерминированной структурой, каким является фидсток со связующим в виде полимерной смеси, чья морфология, в зависимости от состава, температуры и сдвиговых деформаций, по-видимому может быть различной – от суспензионной внедрения до инверсионной [63]. Кроме того, для такого расчета необходимо достаточно точно определить характеристики компонентов композиционного (смесового) материала, которые являются исходными данными для расчета; однако, если теплофизические свойства, например, полипропилена от типа и марки меняется незначительно, то модуль упругости атактического и изотактического полипропилена может отличаться в разы. Таким образом, наиболее достоверным средством изучения эффективных механических характеристик материалов со сложной структурой и не детерминированными свойствами компонентов являются определительные испытания. Для экспериментального изучения механических характеристик фидстоков были изготовлены необходимые образцы (Рисунок 2.3).

Способность материала зеленых деталей сопротивляться упругой и пластической деформации определяется их модулем упругости E' и модулем динамических потерь E'' , которые характеризуют способность материала накапливать и диссипировать энергию при деформировании. Для фидстока, представляющего собой композиционный материал с полимерной термопластичной матрицей, величины модуля упругости и модуля потерь априорно зависят от температуры. Эти зависимости определяют интервал температур, в котором возможно проводить с зеленой деталью технологические операции, связанные с механическим воздействием, не нарушая при этом геометрии отливки.

Измерение температурной зависимости модуля упругости $E'_F(T)$ и модуля потерь $E''_F(T)$ для каждого из исследуемых фидстоков было проведено методом динамического механического анализа [50] на приборе «Netzsch DMA 242». Измерения проводились в соответствии с ГОСТ Р 56801-2015 (ISO 6721-1:2011) методом трехточечного изгиба образцов с базой опор 40 мм при синусоидальной нагрузке частотой 1 Гц и изменении температуры с постоянной скоростью 5 К/мин в инертной атмосфере. Полученные температурные зависимости величины модуля упругости $E'_F(T)$ и модуля потерь $E''_F(T)$ для фидстоков MIM-4140 и Catamold 42CrMo4 показаны на рисунке 4.27.

Температурная зависимость динамического модуля $E'_F(T)$ и $E''_F(T)$ материала связана с величиной тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta_F$ соотношением (4.22). Температурная зависимость коэффициента $\text{tg}\delta_F$, характеризующего относительную роль пластической (вязкой) и упругой деформаций, представлена для каждого из фидстоков на рисунке 4.28.

$$\operatorname{tg}\delta_F(T) = \frac{E''_F(T)}{E'_F(T)}, \quad (4.22)$$

здесь $\operatorname{tg}\delta_F$ – коэффициент механических потерь материала.

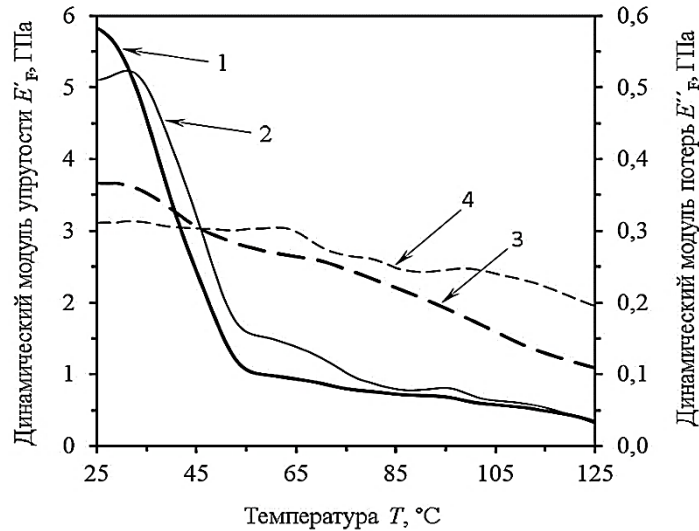


Рисунок 4.27 – Экспериментальные температурные зависимости динамических модулей

упругости и потерь при трехточечном изгибе с частотой 1 Гц:

1 – динамический модуль упругости $E'_F(T)$ фидстока МИМ-4140;

2 – динамический модуль потерь $E''_F(T)$ фидстока МИМ-4140;

3 – динамический модуль упругости $E'_F(T)$ фидстока Catamold 42CrMo4;

4 – динамический модуль потерь $E''_F(T)$ фидстока Catamold 42CrMo4

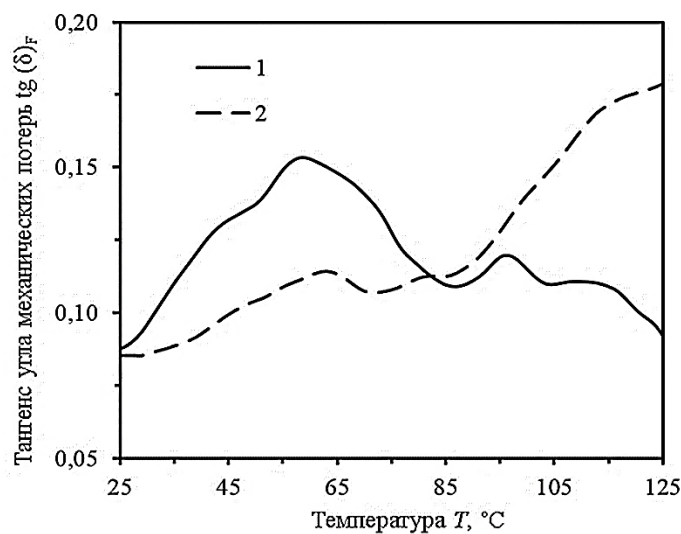


Рисунок 4.28 – Экспериментальная температурная зависимость коэффициента механических

потерь в материале при нагружении с частотой 1 Гц:

1 – для фидстока МИМ-4140; 2 – для фидстока Catamold 42CrMo4

Несмотря на то, что при температурах менее 45 °С значение модуля упругости E'_F и модуля потерь E''_F фидстока МІМ-4140 превосходят значение этих характеристик у фидстока Catamold 42CrMo4, тем не менее фидсток МІМ-4140 из-за физико-механических характеристик нельзя считать более технологичным, чем фидсток Catamold 42CrMo4. Полученные экспериментальные данные (Рисунок 4.27) показывают, что при температурах более 55 °С значение модуля упругости E'_F и модуля потерь E''_F фидстока МІМ-4140 более чем в 5 раз снижаются по сравнению с их значениями при температуре 25 °С. Это связано с плавлением воска в составе полимерной связующей смеси фидстока, установленный диапазон температур плавления которого по данным ДСК составляет от 47 до 86 °С. По данным динамического механического анализа максимум интенсивности плавления воска отражен как «пик» при температуре 57 °С на кривой коэффициента механических потерь (Рисунок 4.28), а также как «ступенька» на зависимостях E'_F и E''_F фидстока МІМ-4140 (Рисунок 4.27). Существенное снижение значений модуля упругости E'_F и модуля потерь E''_F фидстока МІМ-4140 при температурах более 55 °С делает невозможным выполнение при этих температурах с зеленой деталью из этого материала технологических операций, связанных с механическим воздействием, не нарушая при этом геометрии отливки. Таким образом, температурный диапазон операций, связанных с механическим воздействием на зеленую деталь из МІМ-4140, ограничен максимальной температурой 45 °С. Всё это приводит к необходимости снижения температуры пресс-формы до 45 °С и ниже, что увеличивает риск «перемерзания» фидстока МІМ-4140 при формовании тонкостенных и «сложных» изделий. При литье в «горячую» форму существенно увеличивается требуемое время выдержки отливки из фидстока МІМ-4140 в пресс-форме, необходимое для охлаждения до температуры ниже 45 °С перед извлечением отливки. Кроме того, низкие механические свойства МІМ-4140 при повышенных температурах осложняют выполнение растворного удаления воска из состава полимерной связующей смеси при температуре растворителя, равной температуре плавления воска.

Из полученных экспериментальных данных следует, что при температурах выше 45 °С значения модуля упругости E'_F и модуля потерь E''_F фидстока Catamold 42CrMo4 превосходят эти характеристики у фидстока МІМ-4140. Для количественного сравнения механических характеристик исследуемых фидстоков был проведен расчет величины относительной невязки для каждой из сравниваемых характеристик, а результаты расчета представлены на рисунке 4.29.

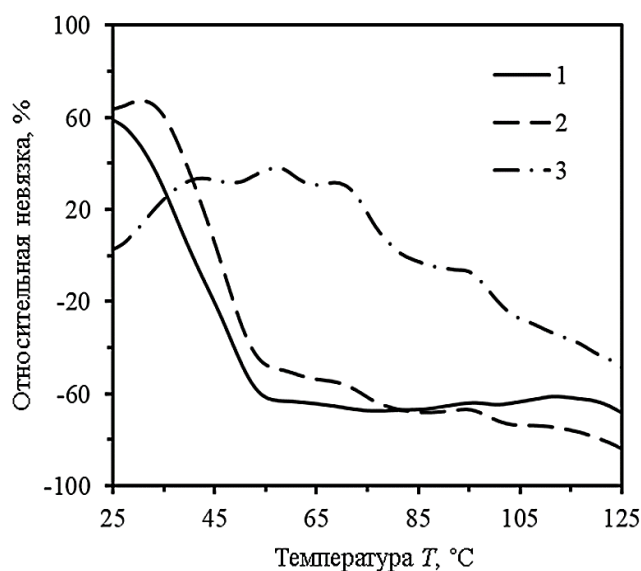


Рисунок 4.29 – Сравнение упруго-диссипативным характеристикам порошково-полимерных смесей МІМ-4140 и Catamold 42CrMo4:

- 1 – относительная невязка значений динамического модуля упругости E'_F ;
- 2 – относительная невязка значений динамического модуля потерь E''_F ;
- 3 – относительная невязка значений коэффициента механических потерь $\text{tg}(\delta)_F$

Сравнение механических характеристик фидстоков МІМ-4140 и Catamold 42CrMo4 позволяет сделать следующие выводы. В диапазоне температур от 50 до 120 °C фидсток Catamold 42CrMo4 имеет в 1,8-2,9 раз больший модуль упругости E'_F , чем фидсток МІМ-4140. Кроме того, в этом же диапазоне температур модуль упругости E'_F фидстока Catamold 42CrMo4 зависит от температуры менее значительно, чем у фидстока МІМ-4140, для которого после 45 °C установлено критическое снижение модуля упругости, приводящее к невозможности осуществлять с зеленой деталью из МІМ-4140 технологические операции, связанные с механическим воздействием без нарушения геометрии отливки. Аналогичное соотношение выполняется также и для модуля потерь E''_F сравниваемых фидстоков; таким образом Catamold 42CrMo4 при температурах от 50 до 100 °C имеет в 1,4-3,0 раза лучшую способность диссипировать энергию при механическом воздействии, чем фидсток МІМ-4140.

Относительная роль механизмов пластического (вязкого) и упругого поведения при деформировании материала зеленой детали определяется значением коэффициента механических потерь $\text{tg}\delta_F$ фидстока. При температурах от 30 до 85 °C фидсток Catamold 42CrMo4 имеет в 1,2-1,3 раза меньший тангенс угла механических потерь, чем фидсток МІМ-4140; таким образом фидсток Catamold 42CrMo4 имеет более ярко выраженный упругий характер деформирования, что делает его способным лучше сохранять и восстанавливать геометрическую форму и размеры зеленой детали при механическом воздействии на неё. При температуре более

85 °С коэффициент механических потерь фидстока Catamold 42CrMo4 значительно повышается, что говорит о увеличении для него относительной роли пластического (вязкого) деформирования, что тем самым ограничивает максимальную температуру операций механического воздействия на отливку из этого материала температурой 85 °С. По совокупности факторов можно заключить, что по своим упруго-диссипативным характеристикам фидсток Catamold 42CrMo4 является более технологичным, чем МІМ-4140.

Для сравнительного исследования способности фидстоков МІМ-4140 и Catamold 42CrMo4 сопротивляться локальным контактным воздействиям были проведены испытания этих материалов путем определения твердости в соответствии с ГОСТ 9450-76. Твердость измерена по методу Виккерса [54] на микротвердомере EmcoTest DuraScan 20 G5 вдавливанием алмазного индентора в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием, вычисление измеренного значения микротвердости осуществлялось основным методом – по восстановленному отпечатку. Измеренные при температуре 20 ± 3 °С и нагрузке 5 Н значения микротвердости указаны в таблице 4.3, а характерный вид отпечатков индентора в исследуемых материалах показан на рисунке 4.30.

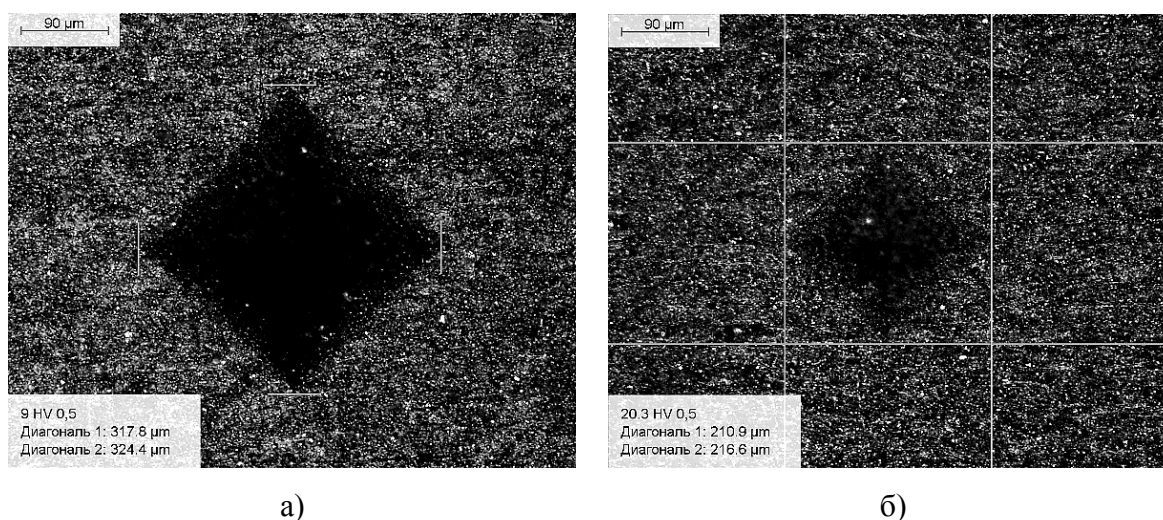


Рисунок 4.30 – Отпечатки индентора в результате измерения микротвердости:

а) – в фидстоке МІМ-4140; б) – в фидстоке Catamold 42CrMo4

Таблица 4.3

Результата испытаний по определению микротвердости фидстоков

Материал – отформованный фидсток	Измеренное значение твердости HV 0,5
Catamold 42CrMo4	$20,5 \pm 1,6$; $P = 95$ %
МІМ-4140	$9,0 \pm 0,4$; $P = 95$ %

Несмотря на существенную зависимость значений измеряемой твердости от глубины внедрения индентора при малых нагрузках (indentation size effect), полученные при одинаковых условиях значения микротвердости позволяют качественно сравнить исследуемые материалы. Фидсток Catamold 42CrMo4 приблизительно в $2,3 \pm 0,3$ раза тверже, чем фидсток ММ-4140. Таким образом, можно сделать вывод, что фидстоки, производимые со связующим на основе полиоксиметилена, предназначенные для каталитического дебиндинга, более технологичны по уровню твердости, чем фидстоки, производимые со связующим в виде воск-полипропиленовой смеси для растворно-термического дебиндинга. При извлечении из пресс-формы толкателями и при галтовке зеленых деталей, отформованных из более твердых фидстоков, вероятность повреждения поверхности отливок снижена, а процесс механической очистки от более твердых и соответственно хрупких заусенцев и возможного литейного облоя при галтовке облегчен.

Фактором, влияющим на сохраняемость формы и размеров зеленой детали-отливки во время технологических операций выдержки и охлаждения при извлечении из пресс-формы, а также во время последующего нагрева в случае растворного дебиндинга, является термическое расширение, которое характеризуется значением коэффициента теплового расширения. Измерение температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) каждого из исследуемых фидстоков было проведено методом линейной термодилатометрии [51] при помощи термомеханического анализатора «ТМА/SDTA 840» фирмы «Mettler Toledo». Термомеханические измерения проводились в соответствии с методикой и требованиями ГОСТ 32618.2-2014 (ISO 11359-2:1999) при знакопостоянной нагрузке и изменении температуры с темпом 5 К/мин в инертной атмосфере гелия при скорости продувки 70 мл/мин. Полученные в результате испытаний термомеханические кривые для фидстоков Catamold 42CrMo4 и ММ-4140 показаны далее на рисунке 4.31.

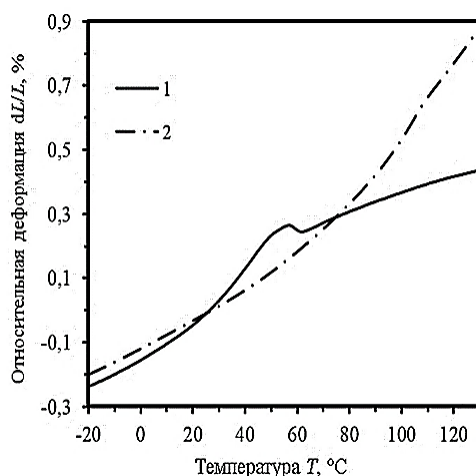


Рисунок 4.31 – Термомеханические кривые фидстоков:
1 – фидстока ММ-4140; 2 – фидстока Catamold 42CrMo4

Экспериментальные термомеханические кривые позволили в соответствии с выражением (4.23) по методике ГОСТ 32618.2-2014 выполнить расчет температурной зависимости среднего (технического) КЛТР для каждого из исследуемых фидстоков. Зависимости КЛТР фидстоков Catamold 42CrMo4 и ММ-4140 показаны на рисунке 4.32.

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{L_0} \cdot \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right), \quad (4.23)$$

где α_L – КЛТР фидстока; L_0 – длина образца при температуре начала испытаний; ΔL – приращение длины образца при приращении температуры ΔT .

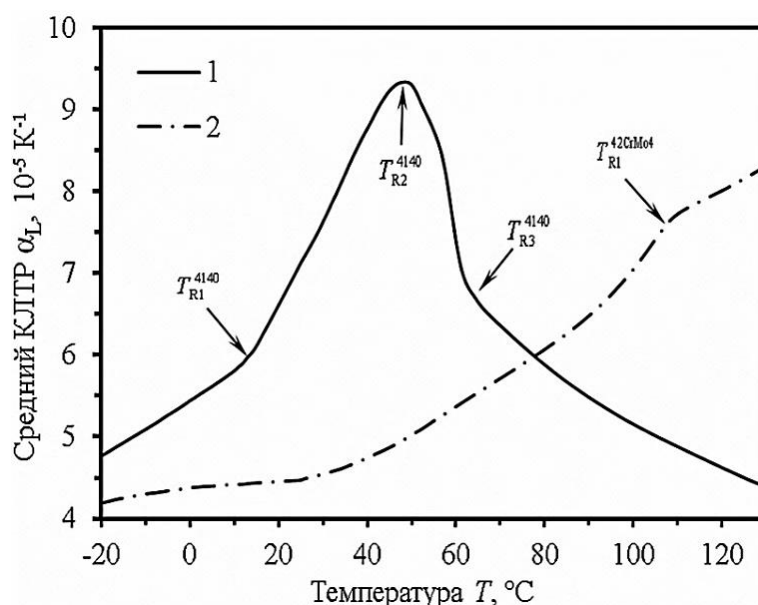


Рисунок 4.32 – Температурные зависимости среднего (технического) коэффициента линейного термического расширения исследуемых материалов:

1 – фидстока ММ-4140; 2 – фидстока Catamold 42CrMo4

В отличие от исходных термомеханических кривых (Рисунок 4.31) на полученных зависимостях среднего (технического) КЛТР исследуемых фидстоков наглядно видны релаксационные процессы, обусловленные фазовыми переходами плавления полимерных компонентов связующего. Температурная релаксация, связанная с плавлением воска в составе связующей смеси фидстока ММ-4140, наблюдается при температурах от $T_{R1}^{4140} = 13^\circ\text{C}$ до $T_{R3}^{4140} = 67^\circ\text{C}$, а максимум интенсивности этого релаксационного процесса соответствует температуре $T_{R2}^{4140} = 52^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что параметры по данным ДСК,

характеризующие плавление воска в фидстоке МІМ-4140 (температура начала $T_{M1}^{PW} = 47$ °С, конца $T_{M2}^{PW} = 86$ °С и максимума интенсивности плавления $T_{M2}^{PW} = 66$ °С), отличны от данных термомеханического анализа. Данный факт тем не менее полностью согласуется с представлениями о соотношении фазовых и физических состояний материалов и соотношении соответствующих температур плавления и температур термомеханического (деформационного) размягчения [51, 119-121]. Для фидстока Catamold 42CrMo4 в экспериментальном диапазоне температур зафиксировано лишь начало термомеханической релаксации при температуре $T_{R1}^{42CrMo4} = 107$ °С, что связано с плавлением полиоксиметилена, которое, по данным ДСК, начинается при температуре $T_{M1}^{POM} = 116$ °С. В диапазоне температур от 20 до 60 °С средний КЛТР фидстока марки МІМ-4140 в 1,4-1,9 раза больше, чем у фидстока марки Catamold 42CrMo4.

Необходимо отметить, что по порядку величины ($n \times 10^{-5}$ К⁻¹) средний КЛТР фидстоков обоих типов относительно велик. Данный факт связан с тем, что, хотя тепловое расширение металлов относительно мало и преимущественно связано с ангармоничностью тепловых колебаний в кристаллической решетке, тепловое расширение полимеров, напротив, весьма значительно, так как в основном определяется величиной свободного объема и изменением равновесных расстояний в молекулярной и надмолекулярной структуре [122]. В результате коэффициент теплового расширения порошково-полимерного композита – фидстока преимущественно определяется тепловым расширением полимерного связующего, которое приводит к изменению удельного объема и плотности всего фидстока. Мерой изменения объема материала при изменении температуры является коэффициент объемного термического расширения α_v , который связан с КЛТР соотношением $\alpha_v \approx 3 \alpha_L$. Зависимость плотности и удельного объема твердого материала с постоянной массой при изменении температуры можно оценочно описать выражением (4.24), в котором $\rho_F(T_0)$ – плотность фидстока при температуре T_0 ; $v_F(T)$ – удельный объем фидстока.

$$\rho_F(T) \equiv \frac{1}{v_F(T)} \approx \frac{\rho_F(T_0)}{1 + \int_{T_0}^T 3 \cdot \alpha_L(T) dT}, \quad (4.24)$$

Экспериментальные температурные зависимости КЛТР исследуемых фидстоков, а также результаты проведенных пикнометрических измерений их плотности позволили на основе соотношения (4.20) выполнить оценочный расчет температурной зависимости плотности и

удельного объема фидстоков, находящихся в отформованной зеленой детали в твердом состоянии (Рисунок 4.33). Значение удельного объема $v_F(T_0) \equiv [\rho_F(T_0)]^{-1}$ фидстока было получено при нормальном давлении $P_0 = 1$ атм. в условиях 2-го класса стандартной атмосферы 23/50 (температура $T_0 = 23 \pm 2$ °C) по ГОСТ 12423-2013 (ISO 291:2008) путем измерения плотности по методике ГОСТ Р 57844-2017 (ISO 12154:2014) при помощи пикнометра марки «G-DenPyc 2900» с пределом относительной инструментальной погрешности $\pm 0,02$ %.

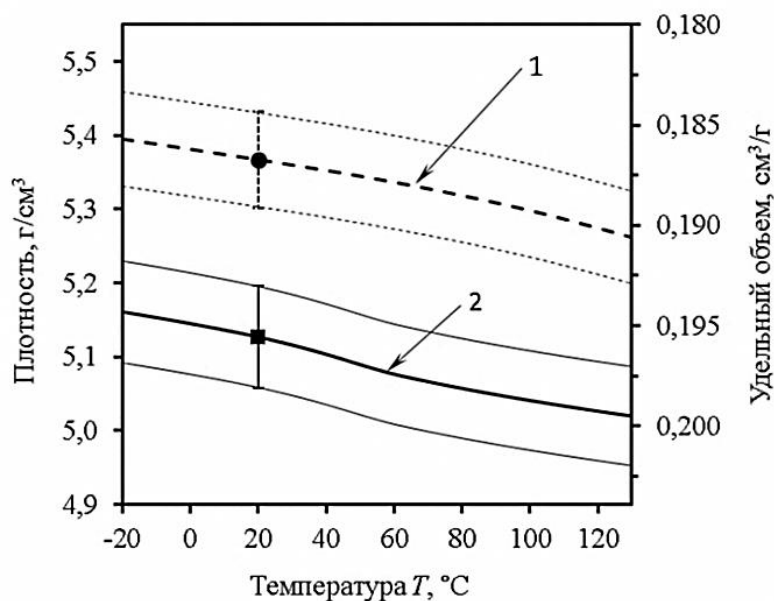


Рисунок 4.33 – Расчетная температурная зависимость плотности фидстоков:

- 1 – плотность фидстока Catamold 42CrMo4 и ее двусторонние оценки;
- 2 – плотность фидстока MIM-4140 и ее двусторонние оценки.

Маркерами показаны результаты пикнометрических измерений плотности

Полученные зависимости, показанные на рисунке 4.33, в свою очередь позволили оценить изменение объема зеленой детали при её охлаждении до температуры производственного помещения $T_0 = 20$ °C. Результаты такого оценочного расчета, представленные графически на рисунке 4.34, показывают, что при охлаждении уже твердой отформованной зеленой детали до температуры производственного помещения, объем её материала уменьшается приблизительно на 1,5 %, при этом величина этой свободной некомпенсируемой усадки в изученном диапазоне температур практически одинакова для двух сравниваемых типов фидстока с наиболее распространенными составами полимерного связующего (MIM-4140 либо Catamold 42 CrMo4).

Исследование зависимости удельного объема фидстоков, находящихся в жидком состоянии при высокой температуре и высоком давлении на стадии подпитки и подпрессовки зеленой детали-отливки, описано в параграфе 4.5.

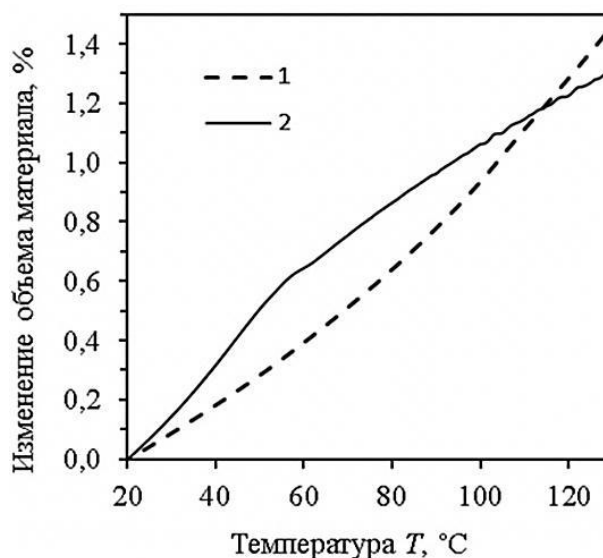


Рисунок 4.34 – Изменение объема зеленой детали при охлаждении до $T_0 = 20$ °C:

1 – для фидстока Catamold 42CrMo4; 2 – для фидстока MIM-4140

Заключение и выводы по параграфу 4.4.

Показано, что с момента извлечения из пресс-формы фактором, преимущественно определяющим технологичность отформованного в зеленую деталь фидстока, является комплекс его физико-механических характеристик, которые должны обеспечивать выполнение с зеленой формовкой-отливкой всех необходимых технологических операций, при этом не нарушая геометрии, не ухудшая качества поверхности детали и не создавая дефектов, которые, иначе, будут наследоваться в конечное спеченное изделие.

Показано, что наиболее достоверным средством изучения эффективных механических характеристик материалов со сложной структурой и не детерминированными свойствами компонентов являются определительные испытания. Проведено экспериментальное определение физико-механических характеристик фидстоков с одинаковым наполнением практически идентичными порошками аналогов стали 38ХМА: фидстока MIM-4140 со связующим для растворно-термического способа дебиндинга, а также фидстока Catamold 42CrMo4, со связующим для каталитического дебиндинга. Выполнено сравнение технологичности исследуемых фидстоков по уровню их физико-механических характеристик.

В совокупности проведенное сравнение термомеханических характеристик фидстоков, изготовленных из идентичного металлического порошка-наполнителя, но с различным типом полимерного связующего, позволило сделать общий вывод, что фидстоки, производимые со связующим на основе полиоксиметилена для каталитического дебиндинга, более технологичны по своим термомеханическим характеристикам, чем фидстоки со связующим на основе воск-полипропиленовой смеси для растворно-термического дебиндинга.

На основе экспериментальных температурных зависимостей КЛТР исследуемых фидстоков, а также результатов пикнометрических измерений плотности, выполнен оценочный расчет температурной зависимости плотности и удельного объема фидстоков, находящихся в твердом состоянии. Изменение удельного объема и плотности фидстоков, даже при относительно низких температурах объясняется высоким значением коэффициентов теплового расширения этих материалов, представляющих собой дисперснонаполненные композиты с полимерным связующим. Установлено, что в рассматриваемом диапазоне температур свободная объемная усадка фидстоков составляет приблизительно 1,5 % и для двух сравниваемых фидстоков с наиболее распространенными типами (составами) полимерного связующего она практически одинакова. Непосредственно в процессе литья под давлением это оценочное значение объемной усадки является некомпенсируемым для материала отливки, что связано с тем, что уплотнение и подпитка зеленой детали – отливки завершаются в момент перемерзания литниково-питающей системы при температуре нулевой жидкотекучести шликера. Полученное оценочное значение свободной объемной усадки хорошо согласуется с результатами работы [123] и его можно считать предельным значением некомпенсируемой усадки отливки для рассматриваемых фидстоков при их охлаждении в технологическом процессе до температуры производственного помещения. Величину некомпенсируемой усадки отливки следует учитывать при оценке бюджета погрешностей при производстве прецизионных деталей, обладающих повышенными требованиями к размерной точности.

Основные результаты параграфа 4.4 диссертации изложены в следующих публикациях:

- Исследование термомеханических характеристик фидстоков с различными типами связующего / Муранов А.Н., Семенов А.Б., Мараховский П.С., Чуцкова Е.Ю., Семенов Б.И. // Материаловедение. 2019. № 1. С. 29-35. doi: 10.31044/1684-579X-2018-0-1-29-35.

- Исследование свободной усадки основных типов полимерно-порошковых смесей, применяемых для изготовления деталей из порошковых аналогов стали 38ХМА (42CrMo4) МИМ-методом / Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов А.Б., Семенов Б.И. // В сборнике: Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред. Сборник трудов 8-й Всероссийской научной конференции с международным участием им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского. 2019. С. 77-83.

- Исследование свободной усадки основных типов порошково-полимерных смесей, применяемых для изготовления деталей из аналогов стали 38ХМА (42CrMo4) МИМ-методом / Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов А.Б., Семенов Б.И. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2019. Т. 25. № 1. С. 76-86.

4.5. Уплотняемость порошково-полимерных смесей

Итоговая объемная усадка спеченных изделий, полученных как по технологии литья под высоким давлением (РІМ), так и по технологии горячего «парафинового» литья под низким давлением, зависит от объемной усадки при спекании отформованного полуфабриката и усадки полуфабриката при его литьевом формовании [123]. В зависимости от химической природы и состояния спекаемого материала, усадка при спекании может быть, как положительной, что характерно для задач получения изделий из плотных конструкционных материалов с малой остаточной пористостью, но может также быть и отрицательной либо близкой к нулевой, что характерно для задач производства функциональных изделий из реакционно спеченных пористых материалов [124]. Из-за уменьшения удельного объема при затвердевании расплава используемого связующего, усадка полуфабриката при его литьевом формовании положительна всегда. Стремление минимизировать величину этой литейной усадки и соответственно избежать связанных с ней возможных технологических дефектов, стремление повысить качество производимой продукции, в случае технологии горячего «парафинового» литья находит отражение в увеличении плотности используемых шликеров, в разработке нового оборудования и в совершенствовании технологических режимов, включая увеличение времени и давления при формовании [125-129]. Серийное производство качественных отливок-полуфабрикатов с воспроизводимой и контролируемой усадкой в случае РІМ-технологии должно обеспечивать использование машин ЛПД при условии выбора оптимальных технологических режимов инжекционного формования.

Процесс литья под давлением условно можно разделить на 2 этапа: этап заполнения полости литейной формы и этап уплотнения (подпрессовка и подпитка). Управляющим параметром на стадии заполнения является расход в рабочем цилиндре экструдера, а фактически – скорость потока на входе в литниковую систему. В момент, когда форма заполнена на 98-99 %, происходит переключение на управление давлением и осуществляется уплотнение (сжатие) суспензии, находящейся внутри полости формы. Стадия уплотнения необходима для компенсации объемной усадки зеленой детали при охлаждении и затвердевании расплава в форме. Если эта стадия реализована не в полной мере, то в отливке образуются дефекты в виде усадочных раковин, пор и рыхлот, которые затем могут развиваться на последующих стадиях техпроцесса и наследоваться в спеченных изделиях [130-132]. Более того, – однородность и воспроизводимость плотности материала зеленой детали в конечном счете существенно влияет на процессы консолидации частиц порошка при спекании и, как следствие, – на воспроизводимость и однородность усадки спеченных деталей и их целевые свойства [133]. Таким образом, качество конечной спеченной детали в последовательных технологических

переделах во многом определяется именно качеством первоначального композиционного полуфабриката – зеленой детали, а одним из важных факторов, влияющих на качество готовой продукции, становится оптимизация технологических параметров процесса уплотнения фидстока при его литьевом формовании.

Термины «уплотнение» и «подпитка» обычно применяются к стадии процесса литья, которая начинается в момент окончания заполнения литейным материалом оформляющей полости литьевой пресс-формы и заканчивается либо в момент ее отключения от материального цилиндра, либо в момент сброса давления выдержки до атмосферного давления, результат зависит от того, какое из этих событий происходит раньше [134]. Определенная таким образом стадия уплотнения относится именно к процессам, протекающим в литьевой полости, и не совпадает по времени со стадией выдержки под давлением, которая начинается в момент переключения на режим управления давлением (переключение происходит до окончания заполнения) и завершается при снижении давления выдержки, заданного в системе управления литьевой машины, до атмосферного давления. Причиной отключения литьевой полости может быть застывание материала в литниковом канале или при входе в полость, а также закрытие литникового канала в горячеканальных соплах с запорными клапанами [134]. Схематично диаграмма стадий литейного процесса представлена далее на рисунке 4.35 [24]. Процесс характеризуется «замыкающим» термическим pVT -уравнением состояния (ТУС) формуемого материала (Рисунок 4.35 а), а также временными зависимостями давления (Рисунок 4.35 а) и температуры (Рисунок 4.35 б, в) в пресс-форме.

В соответствии с рисунком 4.35, заполнение литейной формы пластицированным фидстоком начинается при относительно низком давлении и высокой скорости впрыска (точка *A* на диаграмме). Затем (точка *B*), практически до полного заполнения полости формы, давление увеличивается непрерывно, однако приращение давления относительно мало и стадия заполнения полости формы завершается практически без сжатия суспензии (точка *C*). Далее начинается стадия уплотнения материала зеленой детали; для этого давление увеличивается до максимального (точка *D*), после чего управление давлением впрыска переключается на достаточно длительную изобарическую стадию выдержки (участок *DE*). На этой стадии компенсация усадки полимерного связующего при затвердевании зеленой детали осуществляется за счет подпитки жидкой суспензией из литниковой системы. В результате этого процесса объем фидстока в отвержденной зеленой детали должен быть максимально приближен к объему формообразующей полости пресс-формы. Стадия подпитки для компенсации усадки формуемой порошково-полимерной смеси продолжается вплоть до перемерзания питателя (точка *E*), после чего уже при охлаждении уплотненного материала зеленой детали его удельный объем изменяется незначительно, что соответствует квазиизохорной стадии *EF*, которая очень

важна, так как именно на этой стадии происходит релаксация приводящих к короблению остаточных напряжений в материале отливки, что определяет повторяемость геометрических размеров и формы формируемых изделий [24]. Завершающей стадией формования является охлаждение отливки до температуры бездефектного извлечения из литейной формы (точка G).

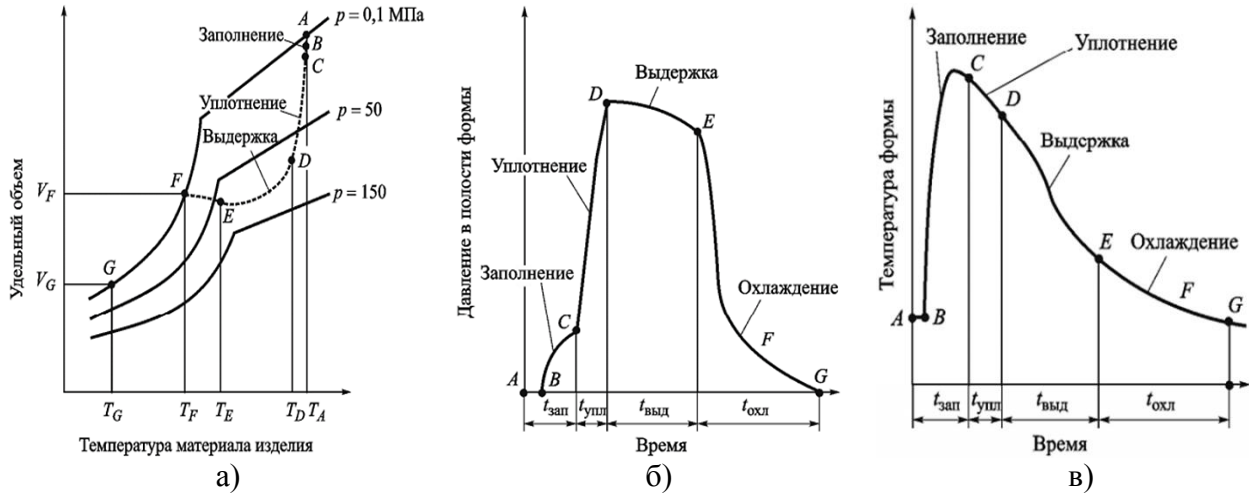


Рисунок 4.35 – Зависимости, характеризующие стадии формования зеленой детали в литейной форме [24]: а) – изобарическая $p-v-T$ -диаграмма состояния фидстока;

б) – изменение давление в литейной форме; в) – изменение температуры в литейной форме;

$t_{зап}$ – время заполнения формы; $t_{упл}$ – время уплотнения в форме;

$t_{выд}$ – время выдержки в форме; $t_{охл}$ – время охлаждения

На рассмотренных диаграммах, описывающих стадии формования зеленных деталей, особо важны точки D и E , характеризующие переходные процессы, которые необходимо контролировать для оптимизации стадии подпитки при уплотнении, которая начинается в точке D . Кроме того, на качество отлитой зеленой детали существенно влияет своевременный возврат шнека в нужное положение, так как он определяет точность порций жидкого фидстока. Таким образом, оптимизация и повторяемость всех стадий AG и, особенно, стадии DE являются важнейшим фактором качества конечного продукта МИМ-технологии [24].

Описанное в параграфах 4.2 - 4.4 настоящей работы экспериментальное исследование теплофизических, реологических и термомеханических свойств фидстока МИМ-4140 позволило определить для этого материала интервалы температур T_A-T_G , определяющие возможность выполнения различных стадий процесса формования зеленой детали, схематично показанных на рисунке 4.35. Критерии выбора и значения предпочтительных интервалов температур, рекомендуемых для различных стадий формования зеленой детали, сведены в таблице 4.4.

Температуры, характеризующие возможность выполнения различных стадий технологического процесса формования зеленой детали из фидстока МММ-4140

Температура	Значение, °С	Критерий выбора температуры	Стадия процесса формования зеленой детали
1	2	3	4
T_A	от 185 до 180	Фидсток превращен в шликер и находится в вязкотекучем физическом состоянии. Вязкость шликера минимальна, при повышении температуры более 185 °С начинается деградация свойств воск-полипропиленового связующего.	Старт процесса заполнения полости пресс-формы с высокой скоростью инъекции. Давление возрастает с повышением гидравлического сопротивления расплаву.
T_B	от 180 до 170	Реологические свойства шликера МММ-4140 соответствуют структурно свободной термоактивированной неньютоновской жидкости с низкой вязкостью.	Продолжение процесса заполнения полости пресс-формы, проходящее при еще относительно низком давлении.
T_C	от 170 до 165		Завершение процесса заполнения полости пресс-формы, которое проходило с малым повышением давления и практически без сжатия суспензии. Старт процесса уплотнения и подпитки за счет существенного повышения давления. Машина ЛПД переключается с управления расходом на управление давлением
T_D	от 165 до 150	Подпитка отливки еще возможна, т.к. шликер МММ-4140 еще сохраняет свойства неньютоновской жидкости с относительно низкой вязкостью.	Завершение процесса уплотнения за счет повышения давления. Процесс подпитки продолжается за счет усадки из-за охлаждения. Давление максимально.
T_E	от 126 до 120	Подпитка отливки уже не возможна, т.к. в питателе шликер охладился до температуры нулевой жидкотекучести – достигнута температурная граница вязкотекучего физического состояния.	Завершение процесса подпитки для компенсации усадки уплотненного фидстока при его охлаждении. Давление еще практически максимально, затем оно скачкообразно падает.

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4
T_F	от 85 до 45	Происходит смена физического состояния фидстока. Коэффициент механических потерь максимален. Кристаллизуется воск.	Продолжается охлаждение зеленой детали, но удельный объем её материала изменяется незначительно. Скачкообразно снизилось давление. Происходит процесс релаксации напряжений в материале отливки.
T_G	от 40 до 20	Материал зеленой детали уже имеет относительно низкий коэффициент механических потерь и достаточно высокий модуль упругости. КЛТР фидстока уже минимален. Физическое состояние фидстока близко к стеклообразному.	Процесс охлаждения зеленой детали завершен. Остаточные напряжения в материале минимальны. Возможно бездефектное извлечение отформованной зеленой детали.

Указанные в таблице 4.4 диапазоны температур являются лишь необходимым условием осуществления различных стадий процесса формования зеленой детали, т.е. лишь определяют границы допустимых значений температур технологического процесса (технологическое окно). Оптимальное управление технологическими параметрами на стадии подпитки и подпрессовки зеленых деталей возможно лишь, когда управляющий параметр, – зависимость давления от времени $p(t)$, – определен, исходя из температурных условий $T(t)$ в отливке и $p\nu T$ -состояния её материала. При условии, что критерием поиска для такой задачи является минимизация усадки материала, такая задача может решаться лишь для конкретных условий охлаждения $T(t)$ зеленой детали в пресс-форме. Однако удельный объем формуемого материала ν в любой момент времени t определяется его $p\nu T$ -состоянием, что позволяет задачу минимизации усадки материала отливки свести к нахождению требуемых значений давления для различных температур $p(T)$. Решение названных задач возможно лишь на основе экспериментального исследования сжимаемости каждого конкретного фидстока и определения его $p\nu T$ -зависимости.

Сжимаемость материалов является важной физической характеристикой, которая определяет свойства материала отливки не только на стадии уплотнения и подпитки, но также и на стадии заполнения формообразующей полости, т.к. реологические свойства формуемых материалов в общем случае зависят [135] не только от температуры T , но и от всего комплекса характеристик термодинамического $p\nu T$ -состояния. В работе [136], например, исследовано влияние высокого давления на реологические свойства полиорганосилоксановых каучуков, в результате чего показано, что изменение удельного объема при гидростатическом сжатии

описывается уравнением Тайта, а динамическая вязкость при этом является экспоненциальной функцией удельного объема и удовлетворительно описывается уравнением Дулиттла, в котором влияние давления на реологические свойства материала задается коэффициентом (4.25):

$$\beta_{\dot{\gamma}}(p) = \frac{\ln \eta_{0.2} - \ln \eta_{0.1}}{p_2 - p_1}, \quad (4.25)$$

где $\eta_{0.2}$ и $\eta_{0.1}$ – значения динамической вязкости при давлении p_2 и p_1 , соответственно.

Тем не менее, в практических инженерных расчетах такой зависимостью зачастую пренебрегают, считая на стадии заполнения пресс-формы формуемый литьем материал не сжимаемым. Такое упрощение позволяет использовать для описания течения в формообразующей полости пресс-формы уравнение Навье-Стокса для несжимаемой жидкости, что значительно упрощает вычислительную сложность задачи и сокращает ресурсы, необходимые для численного расчета. Возможность такого модельного упрощения обоснована скоростями течения, мерой влияния сжимаемости при этом является число Маха. Однако, в работе [136] проведены экспериментальные исследования, которые показали, что для предельнонаполненных суспензий (шликеров) в области практически значимых скоростей сдвига влияние сжимаемости на вязкость пренебрежимо мало.

Теории сжимаемости расплавов и их смесей посвящены работы [137-139]. Сжимаемость широкого класса материалов описывается моделью Тайта, но в работе [140] показано, что модельная экстраполяция за пределы измерений может приводить к неверным результатам, т.е. корректное аналитическое описание экспериментальных данных о сжимаемости возможно лишь в диапазоне экспериментально изученных значений температуры и давления [138, 140]. Экспериментальному исследованию сжимаемости жидкостей и многокомпонентных смесей посвящены работы [141-144]. Методические и инструментальные особенности исследования $p\nu T$ -характеристик и сжимаемости наполненных и ненаполненных полимеров и полимерных смесей подробно описаны в работах [145-150].

Представленные в настоящей работе зависимости удельного объема фидстока марки ММ-4140 от давления и температуры $\nu_F(T)_p$ были любезно измерены А.А. Шабеко, сотрудником Института нефтехимического синтеза имени им. А.В. Топчиева РАН, при помощи плунжерного дилатометра, разработанного профессором Ю.Я. Подольским; схема дилатометра представлена на рисунке 2.4. Измерение при давлениях 50, 100, 150 и 180 МПа производились с малой скоростью изменения температуры (≈ 2 К/мин), т.е. квазиравновесно.

Измеренные методом объемной дилатометрии зависимости $v_F(T)|_P$ удельного объема от температуры и давления для фидстока ММ-4140 показаны на рисунке 4.36, где также отмечено значение удельного объема фидстока v_{F0} при нормальных условиях, установленное в результате пикнометрических измерений. Полученные экспериментальные изобары нормированы в соответствии с выражением (4.26) относительно значения удельного объема фидстока v_{F0} при нормальном давлении. Такой методический прием дает возможность перейти от абсолютных значений удельного объема v_F с размерностью $[\text{см}^3/\text{г}]$ к безразмерным значениям v_{FN} , что позволяет оценить относительное процентное изменение удельного объема фидстока при изменении температуры и давления.

$$v_{FN}(T)|_P = 100 \cdot \frac{v_F(T)|_P - v_{F0}}{v_{F0}}. \quad (4.26)$$

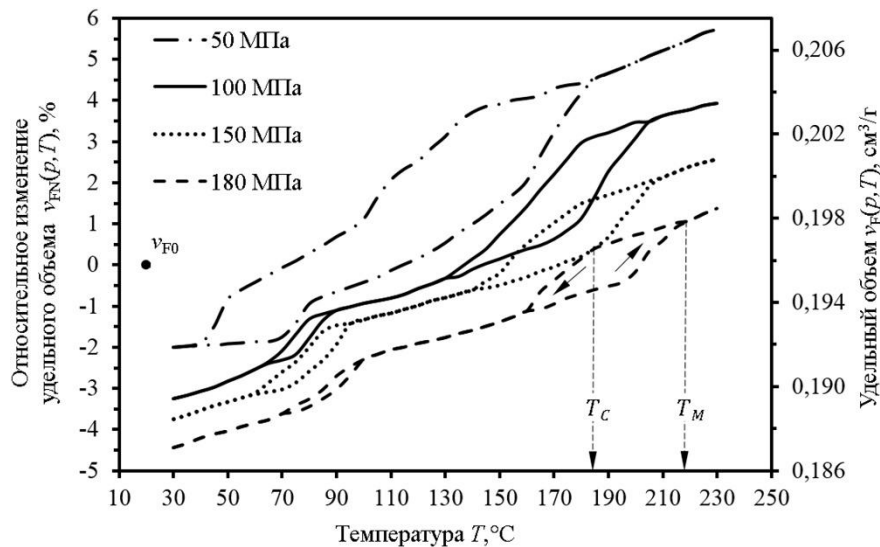


Рисунок 4.36 – Экспериментальные изобары фидстока ММ-4140; направления нагрева и охлаждения для гистерезисных петель показаны стрелками

На рисунке 4.36 показаны петли гистерезиса величины удельного объема порошково-полимерной смеси, наблюдаемые при плавлении и кристаллизации компонентов полимерного связующего (воска и полипропилена) в результате нагрева и охлаждения. Направленность процессов нагрева и охлаждения для всех наблюдаемых гистерезисных петель одинакова и единожды обозначена на рисунке 4.36 стрелками. Отсутствие двух отдельных обособленных петель гистерезиса на кривых, соответствующих давлению 50 МПа, по-видимому, связано с влиянием процессов реконфигурации упаковки порошкового наполнителя в объеме исследуемого материала при нагружении давлением. Отметим также, что характер зависимости

p - v - T -параметров состояния у смесей полимеров может отличаться [146-159] от известных индивидуальных зависимостей как для кристаллических, так и аморфных полимеров [145].

Как видно из представленных на рисунке 4.36 изобар, для каждого из компонентов полимерного связующего значение температуры плавления при нагреве T_M и значение температуры кристаллизации при охлаждении T_C возрастает с увеличением давления. При повышении давления и уплотнении фидстока требуется дополнительная тепловая энергия для увеличения подвижности полимерных цепочек и осуществления фазового перехода.

Значения температуры плавления при нагреве T_M и температуры кристаллизации при охлаждении T_C каждого компонента связующего в фидстоке, измеренные при различных давлениях методами ДСК и объемной дилатометрии, отмечены на рисунке 4.37 маркерами. Так как эти значения температур имеют смысл эффективных величин, определённых путем косвенных измерений, в которых исследуемые полимерные компоненты связующего с распределенной молекулярной массой претерпевают фазовый переход при различных температурах, то количественно оценивать влияние давления на значение температуры фазового перехода целесообразно через среднее для каждого компонента связующего в фидстоке. Такие линейризованные зависимости также представлены на рисунке 4.37. Описанные зависимости температуры фазового перехода материала от давления в специальном литературном источнике [151], посвященной литью термопластов, называют «линиями затвердевания».

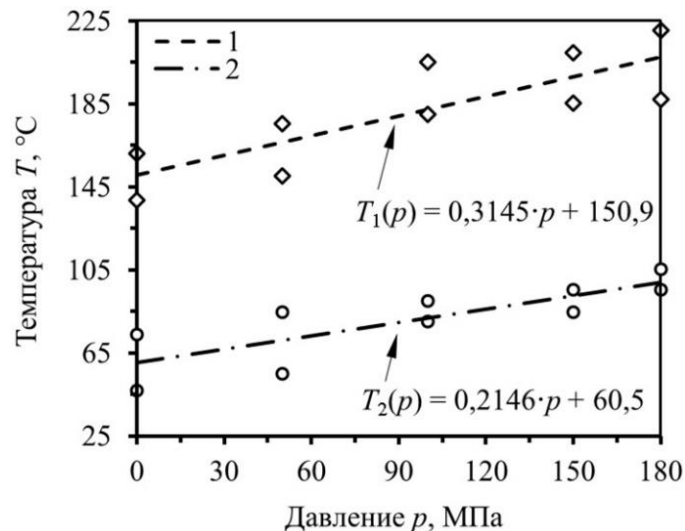


Рисунок 4.37 – Влияние давления на температуру фазового перехода компонентов связующего в фидстоке: 1 – полипропилен и 2 – воск. Маркерами показаны значения температур фазового перехода, определенные методами ДСК и объемной дилатометрии

Из представленных на рисунке 4.37 линейных регрессионных зависимостей следует, что при увеличении давления на 100 МПа температура фазового перехода воска в составе фидстока

ММ-4140 увеличивается, в среднем, на 21,5 °С, а для полипропилена – на 31,5 °С. При охлаждении уплотненного фидстока в полости пресс-формы этот эффект приобретает особое значение, так как затвердевание материала отливки происходит при большей температуре, чем при прогнозируемой по данным ДСК, а преждевременное перемерзание литниково-питающей системы увеличивает риск затвердевания отливки без компенсации усадки. Следует отметить, что значения T_M и T_C зависят также и от темпа изменения давления и температуры [151, 152], однако учет такой кинетической зависимости в практических целях представляется уже вторичной задачей, т.к. известно, что величина переохлаждения расплава возрастает со скоростью изменения температуры, но влияние кинетики процессов при этом асимптотически ограничено [151, 152].

В силу того, что pvT -параметры состояния фидстока, непрерывно изменяясь, должны описываться непрерывной функцией, то в диапазоне экспериментально изученных значений температур и давлений с учетом величины удельного объема фидстока v_{F0} при нормальном давлении, становится возможным выполнить билинейную интерполяцию дискретных изобар фидстоков, показанных на рисунке 4.36. Результат такой интерполяции экспериментальных данных представлен на рисунке 4.38 а. Интерполированные данные эксперимента позволяют определить для исследуемого фидстока как изотермы, так и изохоры (рисунок 4.38 б).

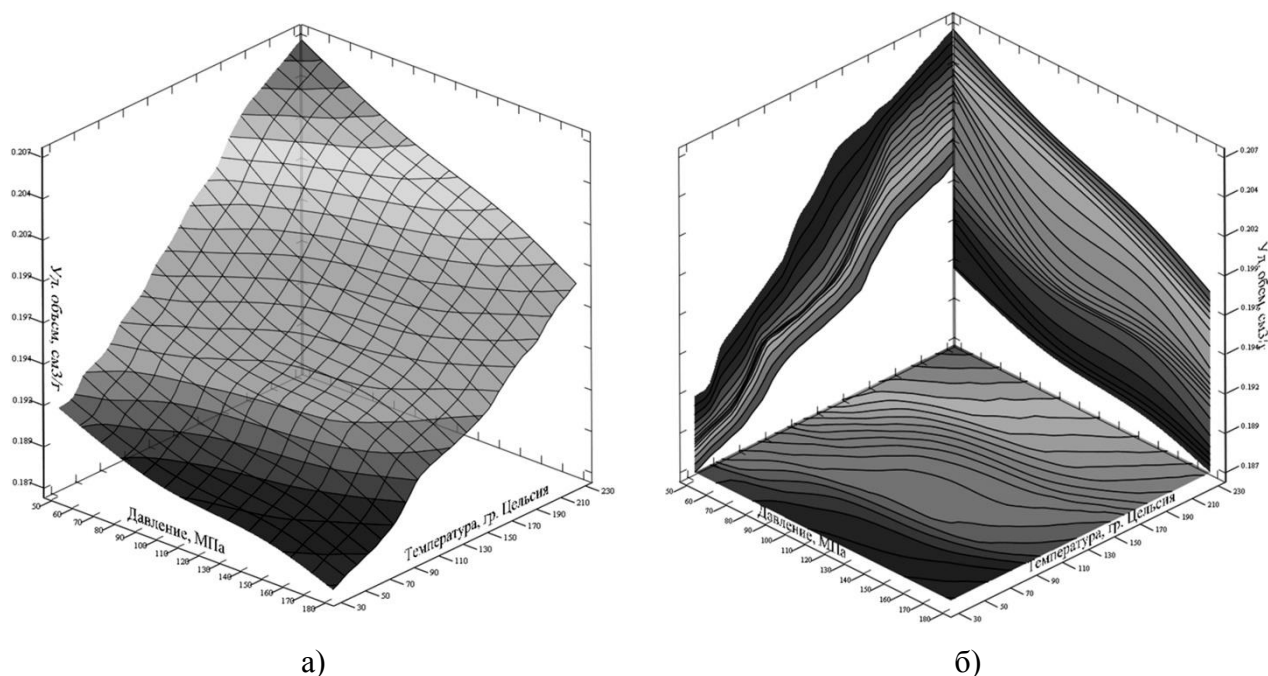


Рисунок 4.38 – Результат интерполяции изобар фидстока ММ-4140:

а) – функция pvT -состояния; б) – изолинии функции pvT -состояния

Изохоры фидстока МІМ-4140, иллюстрирующие относительное процентное изменение его удельного объема, показаны на рисунке 4.39 а.

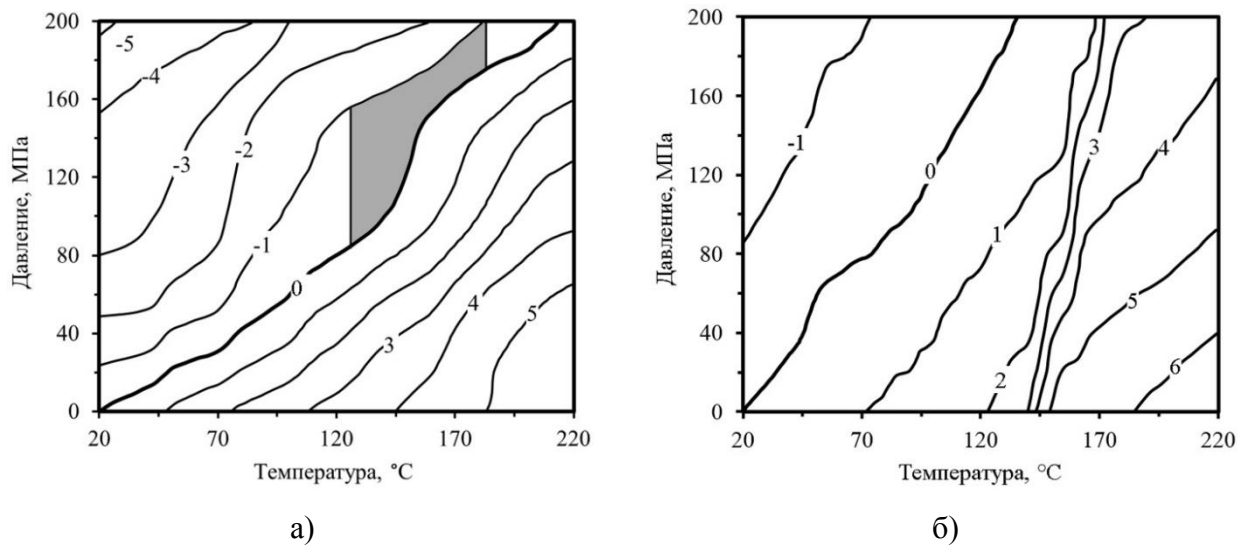


Рисунок 4.39 – Нормированные изохоры фидстоков, иллюстрирующие относительное изменение удельного объема, выраженное в процентах: а) – для МІМ-4140; б) – для Catamold

Полученная безразмерная нормированная изохорическая диаграмма (Рисунок 4.39 а) определяет для фидстока МІМ-4140 нуль-изохору, т.е. такую зависимость $p-T$, при которой формуемый материал не претерпевает изменения своего удельного объема. Ее использование является хотя и недостаточным, но необходимым условием формования качественных уплотненных зеленых деталей, т.к. практически на машине ЛПД реализовать квазиизохорное формование зеленой детали-отливки с минимальной объемной усадкой возможно лишь за счет выбора управляющей зависимости давление-время $p-t$, исходя из информации о конкретных условиях охлаждения $T-t$ формуемого материала в полости пресс-формы, которая для каждого изделия будет индивидуальна.

Переуплотнение формуемого литьем материала также негативно сказывается на качестве отливок [134, 151, 153], так как приводит к короблению и увеличивает риск повреждения отливки при извлечении из пресс-формы. В случае РІМ-технологий, дефекты в виде искажения геометрии зеленых деталей могут наследоваться в спеченных изделиях, – следовательно переуплотнение формуемого фидстока недопустимо [154]. Таким образом, диапазон давлений при формовании для каждого фидстока должен быть ограничен не только минимально необходимой для компенсации усадки величиной (нуль-изохора), но и максимально допустимым значением, в качестве которого может быть выбрано давление, обеспечивающее уплотнение на 0,5-1 %. Описанные критерии выбора режима формования зеленых деталей позволили для исследуемого

фидстока с воск-полипропиленовым связующим растворно-термического типа удаления рекомендовать технологическое окно параметров, обеспечивающих возможность литьевого формования композиционных полуфабрикатов с минимальной объемной усадкой. Выделенное серым цветом на рисунке 4.39 а «технологическое окно» ограничено температурой нулевой жидкотекучести (123 ± 3 °С) и рекомендуемой температурой переработки (≈ 185 °С) этого фидстока.

Следует подчеркнуть, что обсуждаемые в настоящей работе pV -зависимости фидстоков, в силу естественных ограничений используемой экспериментальной техники получены при малой скорости изменения температуры, отличной от реального довольно высокого темпа охлаждения фидстока в пресс-форме при его литьевом формовании. Однако, в силу того, что при высоких скоростях охлаждения степень кристалличности термопластов снижается, снижается также и величина их усадки [87]. Таким образом режим квазиизохорного формования, предложенный на основе равновесных данных эксперимента, дан с некоторым «коэффициентом запаса», т.к. реальная усадка фидстока с термопластичным связующим, формируемого при высоких скоростях охлаждения, будет немного меньше.

Сжимаемость и, соответственно, режим уплотнения при формовании фидстока зависят от величины объёмного наполнения фидстока порошком и от состава полимерного связующего. В этой связи представляет интерес сравнение особенностей уплотнения фидстоков, содержащих практически идентичные объёмные доли порошка (≈ 62 об. %), но с принципиально различным составом полимерного связующего: фидстоков со связующим для растворно-термического и каталитического способов удаления. Для проведения такого сравнительного анализа были использованы хорошо известные [103, 155] экспериментальные изобары фидстока Catamold 316LG со связующим на основе полиоксиметилена. В соответствии с выражением (4.26), эти экспериментальные изобары были нормированы относительно значения удельного объема фидстока при нормальном давлении, после чего была проведена их билинейная интерполяция. В результате описанной математической обработки для фидстока Catamold 316LG была получена нормированная функция pV -состояния, изохоры которой представлены на рисунке 4.39 б.

Представленные на рисунке 4.39 линии нуль-изохор фидстоков сравниваемых типов имеют в координатах p - T тангенс угла наклона, который по своему физическому смыслу является изохорным коэффициентом термической упругости $(\partial p / \partial T)_{V_0}$, характеризующим скорость изменения давления в зависимости от температуры при постоянном объеме. Отношение изохорных коэффициентов термической упругости («наклона» нуль-изохор) сравниваемых типов фидстоков позволяет сделать следующий количественный вывод: для полной компенсации термического изменения удельного объема фидстока со связующим на основе полиоксиметилена

потребуется в 1,3-1,5 раз большее давление, чем для фидстока со связующим на основе воск-полипропиленовой смеси. Это объясняется большим значением модуля упругости полиоксиметилена и его, приблизительно, в 1,4 раза большей плотностью по сравнению как с воском, так и с полипропиленом [156, 157].

Различие коэффициентов термической упругости сравниваемых типов фидстоков приводит к тому, что в области температур формования, которая для фидстоков типа Catamold ограничена линией затвердевания полиоксиметилена $T(p) = (24,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \cdot p + (128,5 \pm 4,3)$, компенсация термического изменения удельного объема посредством уплотнения возможна лишь частично (рисунок 4.39 б), т.к. требуемое для этого давление не возможно реализовать на современных машинах ЛПД, диапазон давлений для которых в большинстве случаев ограничен 200-250 МПа; по крайней мере, обеспечение давления, требуемого для такой полной компенсации, представляется нецелесообразным.

Из проведенного анализа следует, что для сравниваемых фидстоков с различными типами связующего при равном объемном наполнении порошком (≈ 62 об. %) рекомендуемые режимы уплотнения при литьевом формовании принципиально различны:

- для фидстоков с воск-полиолефиновым типом связующего подпрессовка может обеспечить квазиизохорное формование при обеспечении условий, соответствующих нуль-изохоре;

- для фидстоков на основе полиоксиметилена подпрессовка может минимизировать термическое изменение объема лишь частично, а для компенсации усадки фидстока такого типа при его охлаждении и затвердевании в пресс-форме актуальным становится использование более дорогих горячеканальных пресс-форм, обеспечивающих возможность более длительной подпитки усаживающегося полуфабриката.

Заключение и выводы по параграфу 4.5.

Качество спеченных деталей, полученных в последовательных технологических переделах технологии инжекционного литья порошково-полимерных семей (РІМ технологии), во многом определяется именно качеством первоначального композиционного полуфабриката – зеленой детали, а одним из важных факторов, влияющих на качество готовой продукции, является оптимизация технологических параметров процесса уплотнения фидстока при его литьевом формовании.

В качестве рациональных технологических режимов для каждой из стадий литьевого формования должны быть определены границы изменения температур и давлений. При этом значения температур $T_A - T_G$ (см. рис. 4.34), обеспечивающие возможность последовательного

выполнения различных стадий процесса формования зеленой детали, могут быть определены лишь в результате экспериментального исследования теплофизических, реологических и термомеханических свойств фидстоков. Определенные таким образом рабочие температуры для фидстока МММ-4140 указаны в таблице 4.4.

На основе pV -данных, дополненных данными дифференциальной сканирующей калориметрии, показано, что для каждого компонента полимерного связующего в фидстоке значение температуры плавления при нагреве T_M и значение температуры кристаллизации при охлаждении T_C возрастает с увеличением давления. Для каждого полимерного компонента была определена линеаризованная зависимость температуры фазового перехода при изменении давления. При увеличении давления на 100 МПа температура фазового перехода воска в составе фидстока МММ-4140 увеличивается, в среднем, на 21,5 °С; а для полипропилена, – на 31,5 °С; для полиоксиметилена в составе фидстока Catamold при увеличении давления на 100 МПа температура фазового перехода возрастает в среднем на 24,5 °С. При охлаждении уплотненного фидстока в полости литейной формы этот эффект приобретает особое значение, так как затвердевание материала зеленой детали-отливки происходит при большей температуре, чем это ожидается по результатам ДСК-анализа.

Так как в технологии инжекционного литейного формования в качестве управляющего параметра особое значение имеет давление, от которого зависит уплотнение зеленой детали, то для каждого температурного интервала различных стадий процесса формования должен быть определен соответствующий диапазон давлений $p(T)$. Рациональный выбор температур и давлений формования зеленой детали должен минимизировать усадку её материала, обеспечивая для детали отсутствие усадочных раковин, рыхлот, короблений, линий спаев и иных дефектов. Определение рациональной управляющей зависимости изменения давления от температуры $p(T)$ возможно лишь на основе экспериментального изучения сжимаемости формируемых фидстоков и построения для них зависимости pV -параметров состояния.

В настоящей работе для фидстоков с полимерным связующим каталитического и растворно-термического типа удаления впервые получены безразмерные нормированные изохорические диаграммы, которые показывают, что для этих материалов существует такая зависимость изменения давления от температуры $p(T)$, при которой материал не претерпевает изменения своего удельного объема в процессе формования (нуль-изохора). Предложенная стратегия формования позволяет определить для каждой из температур в интервале $T_A - T_G$ (Таблица 4.4) необходимое давление $p(T)$. Однако практическая реализация технологического процесса формования зеленой детали с практически нулевой объемной усадкой возможна лишь в случае установленных условий охлаждения формируемой оливки $T(t)$ в полости пресс-формы,

исходя из которых и должна для машины ЛПД задаваться управляющая функция $p(t)$, различающаяся для каждого конкретного формуемого изделия.

В настоящей работе впервые проведен сравнительный анализ возможности уплотнения при формировании фидстоков с наиболее распространенными типами полимерного связующего. Показано, что для фидстоков с различными типами связующего при равном объемном наполнении порошком рекомендуемые режимы уплотнения при литьевом формировании принципиально различны:

– для фидстоков с воск-полиолефиновым типом связующего подпрессовка может обеспечить квазиизохорное формирование при обеспечении условий, соответствующих нуль-изохоре;

– для фидстоков на основе полиоксиметилена подпрессовка может минимизировать термическое изменение объема лишь частично, а для компенсации усадки фидстока такого типа при его охлаждении и затвердевании в пресс-форме актуальным становится использование более дорогих горячеканальных пресс-форм, обеспечивающих возможность более длительной подпитки усаживающегося полуфабриката.

Таким образом, по критерию минимизации объемной усадки, при условии одинакового объемного наполнения порошком, фидстоки с воск-полипропиленовым связующим можно считать более технологичными, чем фидстоки со связующим на основе полиоксиметилена. Использование фидстоков с воск-полипропиленовым связующим более предпочтительно для формирования полуфабрикатов с относительно крупногабаритными элементами в которых существует риск образования усадочных дефектов. Использование фидстоков со связующим на основе полиоксиметилена, ввиду лучших механических характеристик, целесообразно рекомендовать для формирования зеленых деталей с тонкостенными геометрическими элементами, так как бездефектное извлечение таких зеленых деталей из пресс-формы может быть затруднительно.

Основные результаты параграфа 4.5 диссертации изложены в следующих публикациях:

- Исследование термомеханических характеристик фидстоков с различными типами связующего / Муранов А.Н., Семенов А.Б., Мараховский П.С., Чуцкова Е.Ю., Семенов Б.И. // *Материаловедение*. 2019. № 1. С. 29-35. doi: 10.31044/1684-579X-2018-0-1-29-35.

- Удельный объем и особенности уплотнения при формировании порошок-полимерных смесей с воск-полипропиленовым связующим / Муранов А.Н., Семенов А.Б., Куцбах А.А., Семенов Б.И. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2019. № 9. С. 25-33.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОРОШКОВО-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ РОССИЙСКОЙ КОМПОНЕНТНОЙ БАЗЫ

Одними из важнейших факторов, оказывающих влияние на всю РИМ-технологии и качество конечных РИМ-изделий, является состав и свойства используемого полимерного связующего. На практике в качестве связующего зачастую [158, 159] используют двухкомпонентные полимерные смеси на основе высокомолекулярного и относительно низкомолекулярного термопластичных компонентов, кроме того, в такие полимерные смеси в малом количестве добавляют различные аддитивы-модификаторы, компатибилизаторы и поверхностно активные вещества, необходимые для организации взаимодействия компонентов полимерной смеси на поверхности раздела фаз «дисперсный наполнитель – полимерная связующая смесь». Задача оптимизации состава и характеристик многокомпонентной полимерной смеси для использования в качестве связующего в технологии инъекционного литья является многопараметрической задачей с конкурирующими параметрами (задачей Парето-оптимизации), нетривиальность решения которой обусловлена не только многовариантностью возможных Парето-оптимальных решений, но и необходимостью предварительного проведения существенного количества экспериментальных исследований по определению количественных зависимостей «состав-структура-характеристика» для возможных комбинаций компонентов. Многочисленные зарубежные исследовательские работы и соответствующие публикации по вопросу оптимизации состава и характеристик связующих полимерных смесей для РИМ отличаются разнообразием [158, 159], а наиболее эффективные, разработанные и используемые мировыми лидерами РИМ-производства технические решения по составу и технологии полимерного связующего, защищены патентами либо содержатся в режиме секрета производства. Промышленные предприятия, производящие РИМ-изделия в России, используют дорогостоящие импортные РИМ-фидстоки, что делает работы, направленные на разработку отечественных связующих полимерных смесей для РИМ-технологии, особенно актуальными в связи с необходимостью обеспечения технологического суверенитета.

Начиная с 2012 года специалистами Самарского государственного технического университета ведутся разработки отечественных фидстоков для каталитического способа дебиндинга со связующим на основе полиоксиметилена и аддитивов [34, 36, 40, 41]. В главе 4 настоящей работы было показано, что фидстоки каталитического способа дебиндинга со связующим на основе полиоксиметилена более технологичны, чем фидстоки с полимерной смесью связующего для растворо-термического дебиндинга. Однако в настоящее время отечественное промышленное производство полиоксиметилена отсутствует, а производимые в

лабораторных масштабах отечественные марки ПОМ существенно уступают по характеристикам своим зарубежным аналогам [160-162]. Кроме того, единственное в России массово выпускающее РИМ-продукцию промышленное предприятие использует технологический процесс и оборудование для фидстоков с растворно-термическим способом удаления связующего. Таким образом, исходя из существующего уровня техники и локализации промышленных производств на территории Российской Федерации, в настоящее время представляет интерес разработка полимерных связующих смесей для фидстоков именно растворно-термического способа дебиндинга, т.е. воск-полиолефиновых смесей из полимеров отечественной номенклатуры. Работы, направленные на разработку такого типа воск-полиолефиновых полимерных смесей для РИМ, инициированы в 2015 году специалистами Института физики прочности и материаловедения СО РАН и Томского Политехнического университета [45, 163, 164], однако информация о результатах исследований весьма ограничена: конкретные марки используемых полипропиленов и восков не указаны, информация об использовании аддитивов и модификаторов отсутствует.

В рамках настоящей работы, в результате обзора и анализа информации о составах и свойствах полимерных связующих смесей [158, 159] для РИМ-технологии, в качестве наиболее предпочтительного потенциального варианта для связующего фидстоков было выбрано семейство (класс) воск-полиолефиновых смесей, предназначенных для растворно-термического удаления связующего. Выявлено, что в данном классе смесей наиболее широко применяемыми смесями, обеспечивающими высокое качество и технологичность, являются воск-полипропиленовые смеси, состав которых представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Семейство (класс) составов воск-полипропиленовых смесей связующего, предназначенных для растворно-термического способа удаления [158, 159]

Компонент полимерной смеси		Воск	Стеариновая кислота	Полипропилен	Малеинезированный полиэтилен
		Объемные доли компонентов в полимерной смеси связующего			
№ варианта состава	1	62 об. %	5 об. %	33 об. %	0
	2	55 об. %	5 об. %	40 об. %	0
	3	50 об. %	5 об. %	35 об. %	10 об. %

5.1. Определение характеристик различных марок полимеров отечественной номенклатуры, пригодных для связующего порошков-полимерных смесей

Воски: основные типы и свойства. Термином «воск» называют смеси простых липидов: сложных эфиров высших жирных кислот и высших высокомолекулярных спиртов. Воски характеризуются малой химической активностью, хорошо растворимы в бензине, хлороформе, эфире. Общим признаком всех восков являются цепные насыщенные молекулы с длиной C20-C70, способные образовывать кристаллы. Наиболее короткие цепи парафиновых углеводородов имеют длину C16-C17 и являются при комнатной температуре твёрдыми кристаллическими веществами. В зависимости от происхождения воски условно делятся на две группы: природные и синтетические [165]; в свою очередь природные воски делятся на растительные, животные и минеральные. Примером растительного воска является карнаубский воск; примером животного – пчелиный воск; примеры минерального воска – парафин, церезин, нефтяные воски и их смеси. Наиболее широкое практическое применение имеют следующие воски: карнаубский; полиэтиленовый; нефтяные воски и смеси нефтяных парафинов, церезинов. Так как природные воски животного и растительного происхождения имеют нестабильные характеристики, для промышленного использования могут преимущественно рассматриваться лишь синтетические и минеральные воски. Описание и сравнение их свойств приведено далее. Так как отдельные результаты, представленные в главе 5, получены в рамках выполнения договора от 18.04.2017 г. № 2327/0240-17 между АО «Композит» и МГТУ им. Н.Э. Баумана, то некоторые конкретные марки исследованных полимеров по соображениям конфиденциальности не указываются. Акт о внедрении полученных результатов в АО «Композит» представлен в Приложении А.

Воск парафиновый (CAS: 8002-74-2; PW – paraffin wax) применяется как противостаритель и пластификатор полимерных смесей. Парафиновый нефтяной воск увеличивает поверхностное скольжение расплавленных композиций, снижает адгезию к металлу, предотвращая «прилипание» к металлическим частям перерабатывающих машин, облегчает извлечение изделий из формы. Из отечественных марок парафинового воска для связующего фидстоков может быть выбран нефтяной воск марки «Wax 1» с молекулярной формулой C_nH_{2n+2} (где n C18-C35) и характеристиками, представленными в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Характеристики воска парафинового марки «Wax 1»

№ п./п.	Характеристика	Значение
1.	Номинальная температура плавления	59±5 °С
2.	Кинематическая вязкость расплава при 100 °С	(6,0±1,5)·мм ² /с

Воск полиэтиленовый (CAS: 9002-88-4; PEW – PE wax). Полиэтиленовые воски образуют с расплавом однородную смесь и существенно уменьшают трение, препятствуя «пригоранию» трудноперерабатываемых смесей в экструзионных машинах. Полиэтиленовые воски (не окисленные), являясь по природе неполярными, хорошо растворимы в неполярных растворителях. Число атомов углерода для полиэтиленовых восков может достигать 50-100. В качестве отечественной марки полиэтиленового воска для фидстоков может быть выбран воск марки «Wax 2» с характеристиками, указанными в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Характеристики воска полиэтиленового не окисленного марки «Wax 2»

№ п./п.	Характеристика	Значение
1.	Температура каплепадения	104±2 °С
2.	Динамическая вязкость расплава при 140 °С	(24±6)·10 ⁻² Па·с
3.	Массовая доля золы	0,019±0,003 %

Воск полиэтиленовый окисленный (CAS: 68441-17-8; PEoW – oxidized PE wax) применяется как аддитив при производстве изделий, полученных методом экструзии и формовки под давлением, т.к. предохраняет смеси от «прилипания» к горячим металлическим частям оборудования. Не смотря на многие технологические достоинства, окисленный тип полиэтиленового воска плохо растворим в большинстве растворителей, исходя из чего ограничено применим в условиях промышленных смывочных растворов, что является существенным недостатком для связующего растворно-термического типа дебиндинга. Таким образом, полиэтиленовый окисленный воск может быть использован лишь как аддитив-модификатор в количестве, приблизительно, от 5 до 20 % от объема всего воска в составе полимерной смеси. Из отечественных марок полиэтиленового окисленного воска для фидстоков может быть выбран воск марки «Wax 3», имеющий молекулярную формулу C₁₂H₂₀O₅, который обладает характеристиками, представленными в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Характеристики воска полиэтиленового окисленного марки «Wax 3»

№ п./п.	Характеристика	Значение
1.	Температура каплепадения	100±2 °С
2.	Динамическая вязкость расплава при 140 °С	(52±27)·10 ⁻³ Па·с

Измерение истинных плотностей названных восков и всех рассматриваемых далее полимеров было проведено пикнометрическим методом в соответствии с ISO 12154:2014 при помощи гелиевого пикнометра марки «G-DenРус 2900», для которого предел относительной инструментальной погрешности составляет менее $\pm 0,02\%$; полученные значения плотностей указаны в соответствующих таблицах с характеристиками полимеров. Для определения истинных температур плавления исследуемых полимеров был использован метод ДСК, измерения выполнялись с темпом нагрева 10 К/мин в условиях инертной атмосферы аргона на установке «Netzch DSC 204F1»; измеренные калориметрические зависимости различных восков показаны далее на рисунке 5.1.

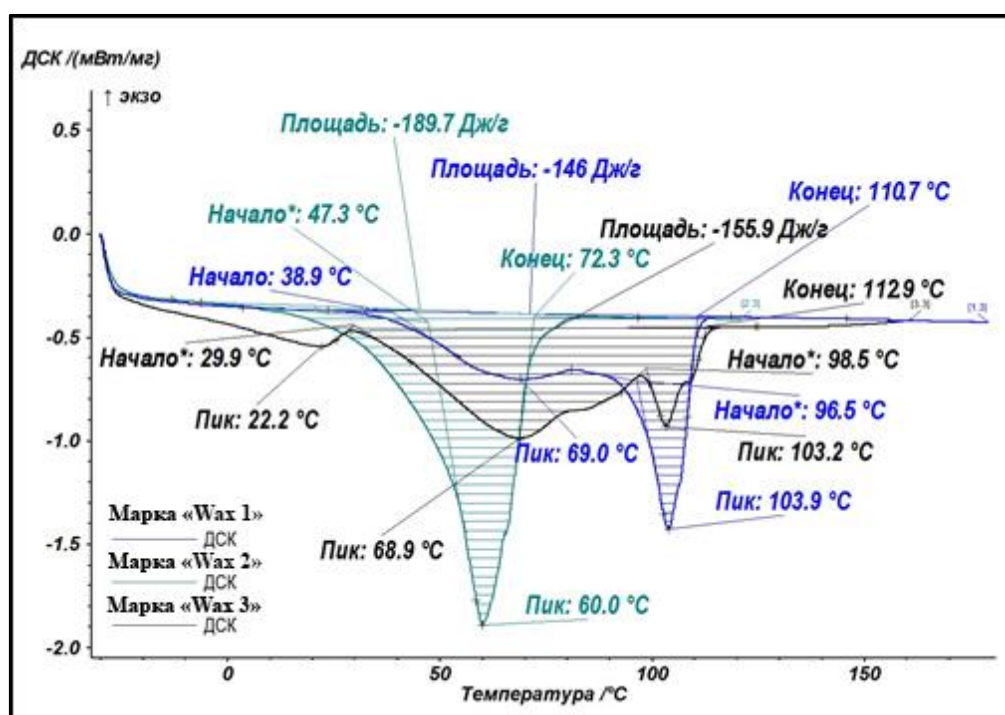


Рисунок 5.1 – Калориметрические кривые плавления восков трех различных марок

Характеристики плавления исследованных марок восков указаны в таблице 5.5. Анализ полученных калориметрических кривых показывает, что полиэтиленовый воск марки «Wax 2» переходит в расплав при температурах на 20-40 °C больших, чем воск «Wax 1», таким образом, из зависимости доли жидкой фазы от температуры для каждого из исследованных восков (Рисунок 5.2) следует, что при температурах от 10 °C до 90 °C парафиновый воск «Wax 1» превосходит по количеству жидкой фазы воск полиэтиленовый марки «Wax 2». При литье это должно приводить к лучшей формуемости составов на основе воска марки «Wax 1», т.к. риск «перемерзания» в литейной форме для них будет минимален.

Сравнение характеристик различных марок восков

Тип и марка воска	Парафиновый нефтяной воск (CAS: 8002-74-2) марки «Wax 1»	Полиэтиленовый воск (CAS: 9002-88-4) марки «Wax 2»	Полиэтиленовый окисленный воск (CAS: 68441-17-8) марки «Wax 3»
Характеристика			
Плотность, г/см ³	0,816±0,007	0,940±0,015	0,950±0,015
Температура начала плавления, °С	10-48	39-69	30
Температура максимума интенсивности плавления, °С	60	104	69-103
Температура окончания плавления, °С	72-82	110-115	113
Удельная теплота плавления, Дж/г	189,7	146	156

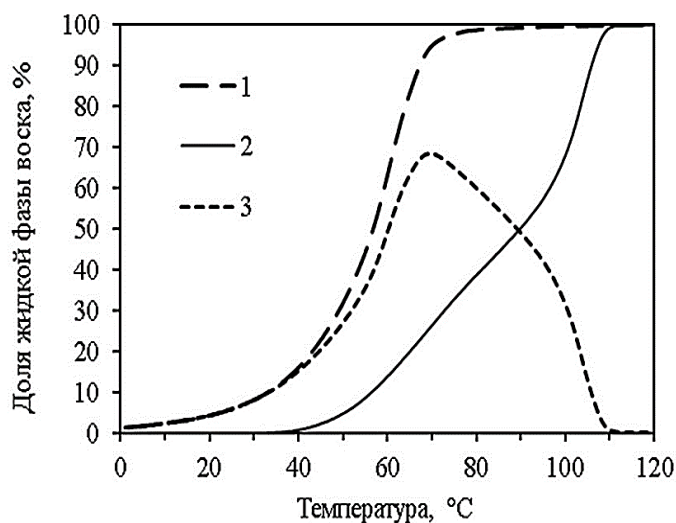


Рисунок 5.2 – Зависимости доли жидкой фазы от температуры для различных восков:

1 – марки «Wax 1»; 2 – марки «Wax 2»; 3 – разность в доле жидкой фазы этих восков

Стеариновая кислота (Stearic acid – SA, CAS: 57-11-4), также – октадекановая кислота (octadecanoic acid), представляет собой одноосновную карбоновую кислоту алифатического ряда; соответствует формуле $C_{17}H_{35}COOH$; встречается запись в виде молекулярной брутто-формулы $C_{18}H_{36}O_2$ или другие варианты химической формулы – $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ или $C_{17}H_{35}CO_2H$); имеет молярную массу 284,48 г/моль. Номинальная температура вспышки стеариновой кислоты в открытом тигле – 195 °С, а температура кипения – 376,1 °С.

В технологии пластических масс стеариновая кислота используется как диспергатор ингредиентов и активатор вулканизации. Также стеариновая кислота может выполнять роль низкотемпературного флюса для удаления поверхностных оксидов и снижения поверхностного натяжения, в связи с чем она применяется наряду с олеиновой кислотой в технологиях горячего и шликерного литья. Отечественный сортамент стеариновой кислоты технического назначения (Таблица 5.6) регламентирован стандартом ГОСТ 6484-96.

Таблица 5.6

Характеристики различных марок стеариновой кислоты по ГОСТ 6484-96

№ п./п.	Характеристика	Норма характеристики по ГОСТ 6484-96					
		Т-3	Т-10	Т-18	Н-18	Т-32	Н-32
1.	Марка по ГОСТ 6484-96	Т-3	Т-10	Т-18	Н-18	Т-32	Н-32
2.	Состояние: Ж – жидкость; Т – твердое (порошок)	Т			Ж	Т	Ж
3.	Кислотное число, мг КОН/г	200±2	202±8	201±9	201±9	201±9	201±9
4.	Число омыления, мг КОН/г	202±2	205±8	203±9	203±9	203±9	203±9
5.	Йодное число, г J ₂ /100 г	3	10	18	18	32	32
6.	Влага, % масс.	0,2			до 1,5	0,2	до 1,5
7.	Температура застывания, °С	65	59	58	53	53	53
8.	Плотность, г/см ³	0,941					

Из таблицы 5.6 видно, что стеариновая кислота марок Н-18 и Н-32 имеет высокое процентное содержание влаги в своем составе, что является неблагоприятным фактом для ее использования в составе полимерных смесей. Номенклатура марок технической стеариновой кислоты, предусмотренная ГОСТ 6484-96, разрабатывалась исходя из широкого круга возможных задач в различных отраслях промышленности, однако, такие марки, как Т-3, Т-32, Н-18 и Н-32, оказавшись фактически невостребованными, в настоящее время в промышленном масштабе не производятся. Таким образом, в качестве диспергатора-ПАВ разрабатываемых связующих смесей для РИМ-технологии из отечественной полимерной базы по ГОСТ 6484-96 могут рассматриваться лишь марки Т-10 и Т-18.

Для определения истинных температур, характеризующих плавление выбранных марок стеариновой кислоты, был использован метод ДСК, измерения выполнялись с темпом нагрева

10 К/мин в инертной атмосфере аргона на установке «Netzch DSC 204F1»; измеренные калориметрические зависимости показаны далее (Рисунок 5.3). По результатам ДСК-измерений определено, что кислоты марок «Т-10» и «Т-18» по ГОСТ 6484-96 имеют практически идентичные характеристики фазового перехода: теплота фазового перехода плавления равна $210,3 \pm 1,2$ Дж/г, а интервал температур плавления составляет от 54 до 71 °С. Для разрабатываемого связующего может быть использована любая из этих марок кислот, которые отличаются лишь йодным числом.

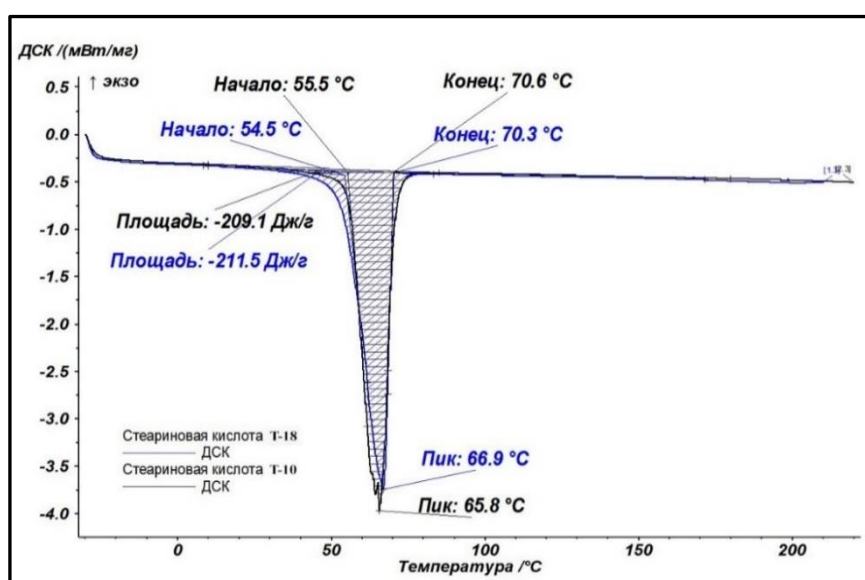


Рисунок 5.3 – Калориметрические кривые фазового перехода плавления стеариновой кислоты марок Т-10 и Т-18 по ГОСТ 6484-96

Малеинезированный полиэтилен. Малеинезированный полиэтилен является функциональной добавкой – компатибилизатором на основе полиолефинов, а смеси полимеров, содержащие компатибилизатор, отличаются высокой дисперсностью и носят название полимерные сплавы [166]. Номенклатура серийно производимых отечественной промышленностью марок малеинезированного полиэтилена ограничена маркой – «PE 1», что связано с тем, что компатибилизаторы в виде малеинезированного полиэтилена являются относительно пионерским продуктом для технологии и промышленности пластических масс. Малеинезированный полиэтилен (PE-g-SMA) марки «PE 1» основан на этилен-гексановом сополимере с привитыми ангидридными и карбоксильными группами, позволяющими эффективно совмещать компоненты полимерных смесей. В зависимости от состава и свойств остальных компонентов полимерной смеси рекомендуемое производителем содержание компатибилизатора марки «PE 1» может варьироваться от 1 до 5 % от объема всей полимерной смеси связующего.

Для определения истинных температур плавления малеинезированного полиэтилена марки «PE 1» был использован метод ДСК, измерения выполнялись на приборе «Netzch DSC 204F1» при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона; полученная калориметрическая кривая показана на рисунке 5.4.

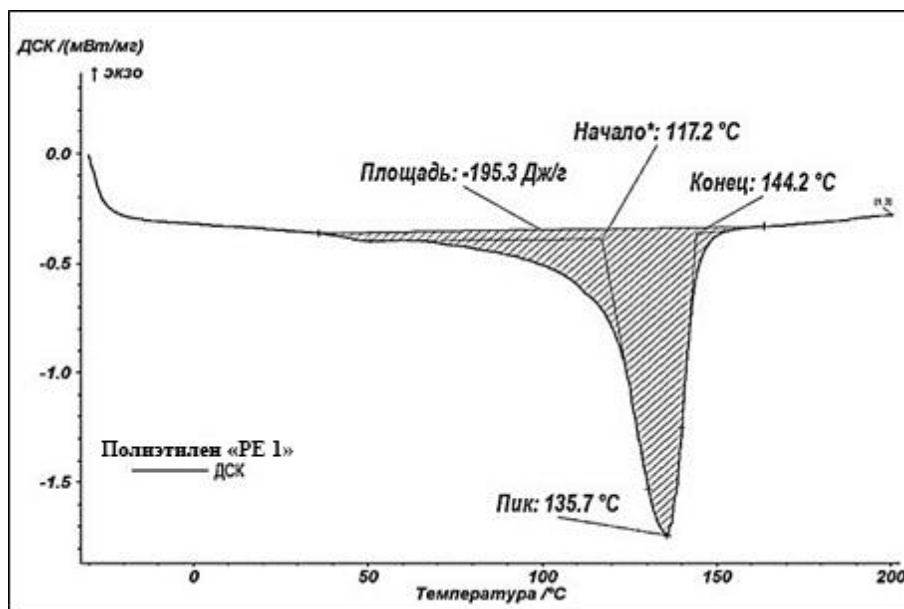


Рисунок 5.4 – Калориметрическая кривая фазового перехода плавления малеинезированного полиэтилена марки «PE 1»

Характеристики малеинезированного полиэтилена (PE-g-SMA) марки «PE 1», заявленные производителем и определенные в результате испытаний, указаны в таблице 5.7.

Таблица 5.7

Характеристики малеинезированного полиэтилена марки «PE 1»

№ п./п.	Характеристика	Значение
1.	Плотность	0,905±0,015 г/см ³
2.	ПТР при 190 °С и нагрузке 2,16 кг	до 10 г/10 мин
3.	Содержание малеинового ангидрида	не менее 1,1 %
4.	Максимальная температура переработки	250 °С
5.	Температура начала плавления	50-117 °С
6.	Температура максимума интенсивности плавления	136 °С
7.	Температура окончания плавления	145-160 °С
8.	Удельная теплота плавления	195,3 Дж/г

Полипропилены (Polypropylene – PP; CAS: 9003-07-0) – термопластичные неполярные полимеры, принадлежащие к классу полиолефинов, имеющие химическую формулу $(C_3H_6)_n$. Полипропилены имеют высокие механические характеристики и низкое влагопоглощение; незначительно набухают в органических растворителях при комнатной температуре, а в ароматических углеводородах типа бензола и толуола растворяются при температурах выше 100 °С. Решающее значение для свойств полипропилена имеет расположение боковых групп (CH_3 -) относительно главной цепи. По типу молекулярной структуры полипропилен может быть изотактическим, атактическим, синдиотактическим либо стереоблочным. В зависимости от строения полипропилен существенно различается по своим физическим и химическим свойствам. Молекулярная структура изотактического и синдиотактического полипропилена характеризуется различной степенью пространственной регулярности. Атактическая разновидность полипропилена каучукоподобна, имеет относительно низкую плотность – 850 кг/м³ и относительно низкую температуру плавления – 100 °С, хорошую растворимость в диэтиловом эфире. Изотактическая разновидность полипропилена, в отличие от атактической, обладает большей плотностью – 910 кг/м³ и большей температурой плавления – 160 °С, высоким модулем упругости и лучшей стойкостью к действию химических реагентов. Наиболее распространенной разновидностью является именно изотактический полипропилен. Стереоблокполимер полипропилена обладает кристалличностью, которая ниже, чем у изотактического полипропилена, – атактические участки приводят к нарушениям в кристаллической решетке [167].

В соответствии ГОСТ 26996-86 предусмотрены следующие отечественные марки полипропилена с высоким ПТР, пригодные для литья сложнопрофильных тонкостенных изделий: 21060; 21100; 21130; 22030; 21230. Наибольший ПТР, предусмотренный ГОСТ 26996, составляет менее 25 г/ 10 мин, что соответствует марке полипропилена 21230, которая была выбрана в качестве эталонной. Однако, совершенствование характеристик полипропиленов привело к тому, что современная номенклатура отечественных полипропиленов существенно отлична от предусмотренной ГОСТ 26996-86. Значение ПТР отдельных марок превосходит предусмотренное ГОСТ 26996-86 более чем в 1,5 раза, исходя из чего, помимо эталонной литьевой марки «21230» по ГОСТ 26996-86, были также изучены следующие современные марки: марка «PP 1» и марка «PP 2». Калориметрические кривые названных полипропиленов представлены далее на рисунке 5.5.

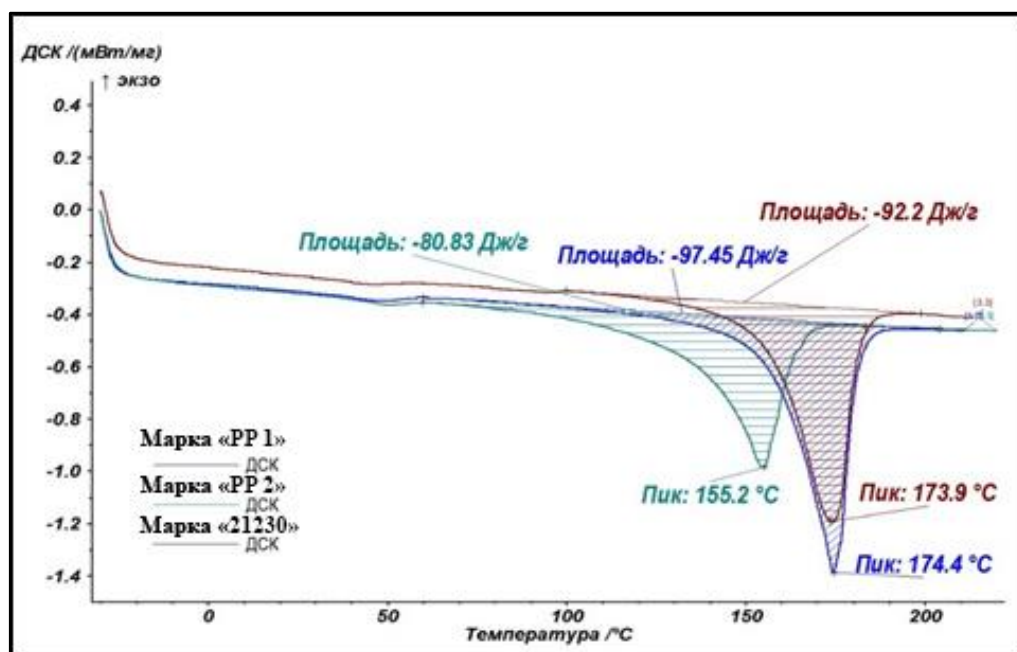


Рисунок 5.5 – Калориметрические кривые плавления полипропиленов марки «21230» по ГОСТ 26996-86 и марок «PP 1» и «PP 2»

Сравнение наиболее значимых технологических характеристик, включая истинные температуры плавления исследованных марок полипропиленов, приведено в таблице 5.8.

Таблица 5.8

Сравнение фактических характеристик различных марок полипропиленов

Тип и марка воска	Полипропилен марки «PP 1»	Полипропилен марки «PP 2»	Полипропилен марки «21230» ГОСТ 26996
Характеристика			
Плотность, г/см ³	0,905±0,005		
ПТР при нагрузке 2,16 кг и 230 °С, г/ 10 мин	40±5	26±3	23±2
Температура начала плавления, °С	80-135	110-155	120-156
Температура максимума интенсивности плавления, °С	155	175	174
Температура окончания плавления, °С	165-170	181-190	182-190
Удельная теплота плавления, Дж/г	80,83	97,45	92,20

При сравнении характеристик различных марок полипропиленов-аналогов с полипропиленом марки «21230» по ГОСТ 26996-86 установлено, что полипропилен марки «PP 2» с высокой точностью имеет те же характерные температуры плавления (температура максимума интенсивности плавления и температура окончания плавления), что и полипропилен марки «21230» по ГОСТ 26996-86; относительная невязка удельной энергии их фазового перехода плавления составляет 5 %, что сопоставимо с пределом относительной ошибки измерений. Можно считать, что полипропилен марки «PP 2» имеет теплофизические характеристики, состав и микроструктуру, с высокой точностью идентичные полипропилену марки «21230» по ГОСТ 26996-86; при этом их ПТР практически совпадают: ПТР марки «PP 2» лишь на 12 % больше, чем у марки «21230» по ГОСТ 26996-86. Таким образом, их реологические характеристики также с высокой точностью идентичны. Исходя из изложенного, использование двух марок полипропиленов (марки «PP 2» и марки «21230» по ГОСТ 26996-86) с практически идентичными характеристиками не целесообразно. В результате из отечественного марок полипропилена для связующего фидстоков были выбраны полипропилены марок «PP 2» и «PP 1».

Из полученных калориметрических данных (Таблица 5.8) для фазового перехода плавления изученных марок полипропиленов видно, что полипропилен марки «PP 1» переходит в расплав при температуре на 15-20 °С меньшей, чем полипропилен марки «PP 2». Полученные калориметрические кривые позволили рассчитать зависимость доли жидкой фазы от температуры для каждой из исследованных марок. Рассчитанные зависимости представлены на рисунке 5.6. В диапазоне от 130 °С до 170 °С полипропилен марки «PP 1» существенно превосходит по количеству жидкой фазы и ПТР полипропилен «PP 2», что должно приводить к лучшей формуемости составов на основе полипропилена «PP 1», т.к. риск «перемерзания» таких составов снижен.

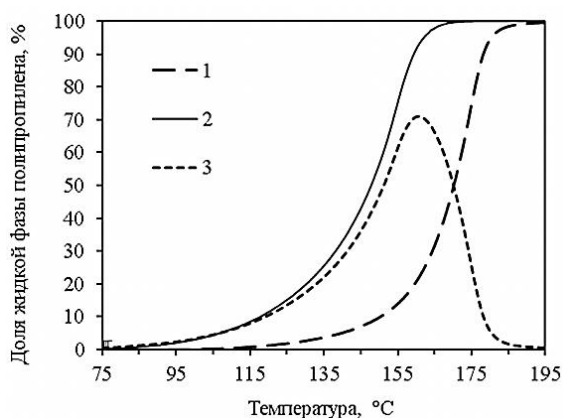


Рисунок 5.6 – Зависимости доли жидкой фазы полипропилена от температуры:

1 – марки «PP 1»; 2 – марки «PP 2»; 3 – разность в доле жидкой фазы исследуемых марок

5.2. Комбинаторная оценка применимости компонентов полимерного связующего для порошково-полимерных смесей

Общим требованием при выборе комбинаций компонентов полимерной смеси является увеличение показателя текучести расплава всей смеси, где одним из значимых факторов является выбор марки полипропилена с максимальным ПТР. Кроме того, необходимо, чтобы легкоплавкий компонент воск-полипропиленовой смеси был минимально перегрет относительно своей температуры ликвидус и не был нагретым до температуры деструкции при температуре переработки всей полимерной смеси, определяемой температурой плавления ее наиболее тугоплавкого компонента – полипропилена. Таким образом, целесообразно подбирать такие пары воск – полипропилен, для которых разность температур плавления будет минимальна, т.е. полипропилен должен обладать минимальной температурой плавления, а воск – максимальной.

В условиях массового производства целесообразно использовать литейные формы с относительно низкой температурой (от 30 до 60 °С), что позволяет извлекать из формы зеленые детали, обладающие достаточной прочностью и жесткостью. Кроме того, при заполнении литейной формы может происходить переохладение расплава связующего, в начале приводящее к существенному понижению показателя текучести расплава (повышению вязкости), а затем и к фазовому переходу компонентов полимерной смеси из жидкого состояния в твердое, препятствующее течению. Таким образом, «замерзание» компонентов расплава полимерной смеси накладывает существенные ограничения на параметры процесса литья и принципиальную возможность его осуществления. В случае мелкосерийного производства решение данной проблемы видится в повышении температуры литейной формы до уровня температуры ликвидус легкоплавкого компонента смеси – воска, а также в выборе воска с минимальной температурой плавления.

Исходя из изложенного, комбинаторная оценка применимости различных марок восков и полипропиленов в полимерной связующей смеси позволяет сформулировать следующие технологические требования – критерии поиска:

- используемые пары воск – полипропилен, должны обладать минимальной разностью температур плавления, т.е. полипропилен должен обладать минимальной температурой плавления, а воск – максимальной;
- используемые пары марок восков и полипропиленов должны обладать минимальными температурами плавления;
- используемые марки полипропилена должны обладать максимальным ПТР.

При оптимизации полимерной смеси путем выбора комбинаций марок воск-полипропилен из перечисленных критериев поиска первые два являются критериями с конкурирующими параметрами: в обоих критериях в полимерной смеси температура плавления полипропилена должна быть минимальной, а температура плавления воска –минимаксным (конкурирующим) параметром. Для решения задачи выбора оптимальных комбинаций из числа возможных необходимо построить ранжированные карты выбора в координатах критериев поиска. Для построения подобных карт выбора необходимо задаться количественными характеристиками: значениями ПТР для всех марок полипропиленов и истинными температурами плавления всех используемых марок полипропиленов и восков. Эти значения температур начала, пика интенсивности и конца плавления выбранных марок полимеров – компонентов воск-полипропиленовой связующей смеси были определены в результате исследования плавления методом ДСК. Обобщенная информация о температурах, характеризующих фазовый переход плавления, а также значения ПТР для выбранных марок полипропиленов и восков, представлена в таблице 5.9.

Таблица 5.9

Температуры фазового перехода плавления различных полимеров

Характеристика	Типы и марки полимеров			
	полипропилены по маркам		воски по типам и маркам	
	«PP 1»	«PP 2»	парафиновый «Wax 1»	полиэтиленовый «Wax 2»
Температура начала плавления	80-135	110-155	10-48	30-39
Температура максимума интенсивности плавления	155	175	60	104
Температура завершения плавления	165-170	181-190	72-82	110-115
ПТР при 2,16 кг и 230 °С, г/ 10 мин	40±5	26±3	–	–

Представленные в таблице 5.9 данные позволили в соответствии с ранее описанными критериями поиска (оптимизации) построить ранжированные карты выбора Парето-оптимальных комбинаций марок воск-полипропилен для разрабатываемой полимерной связующей смеси фидстоков на основе отечественных компонентов (рисунки 5.7 и 5.8).

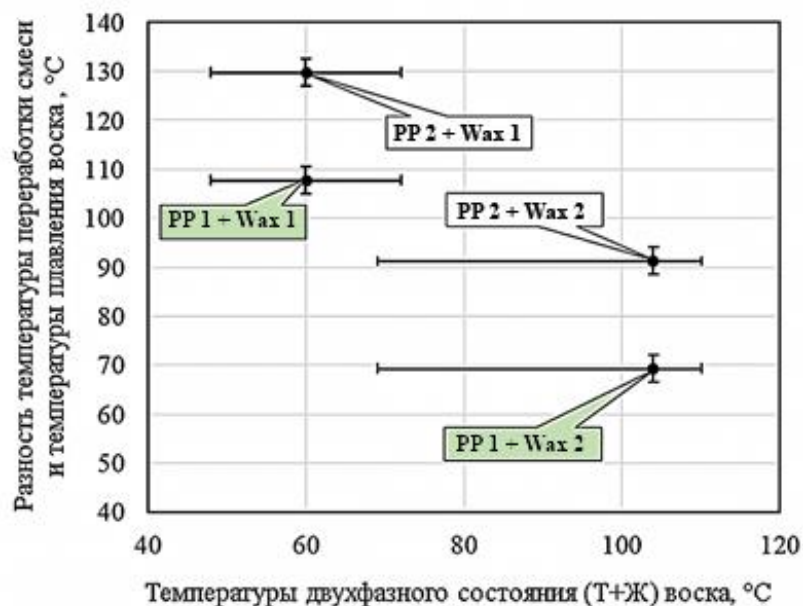


Рисунок 5.7 – Карта выбора Парето-оптимальных комбинаций марок воск-полипропилен для связующего фидстока. Зеленым цветом отмечены Парето-оптимальные комбинации

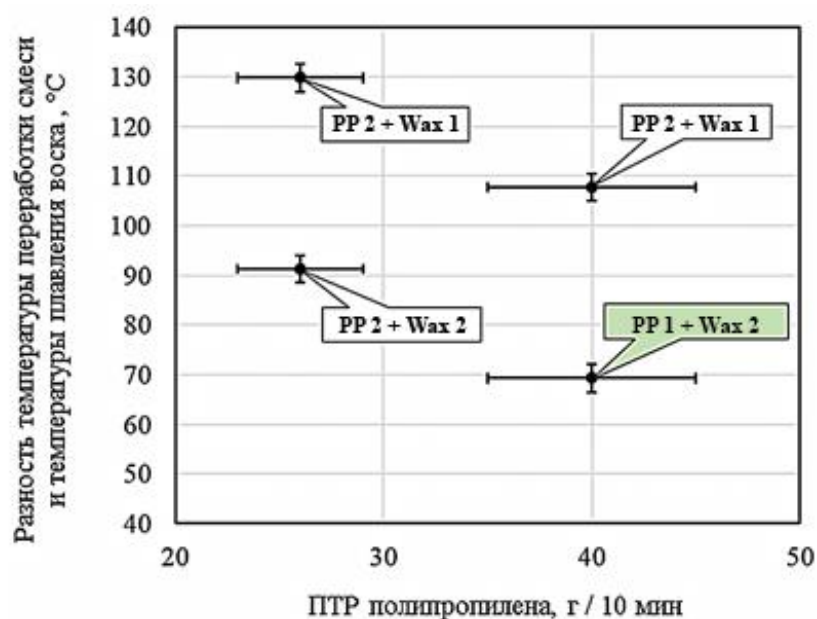


Рисунок 5.8 – Карта выбора Парето-оптимальных комбинаций марок воск-полипропилен для связующего фидстока. Зеленым цветом отмечена Парето-оптимальная комбинация

В результате анализа карт выбора Парето-оптимальных комбинаций марок воск-полипропилен для полимерной связующей смеси фидстока, как наиболее предпочтительная одновременно по всем трем критериям поиска, определена следующая комбинация марок отечественных полимерных компонентов: полипропилен «PP 1» и воск «Wax 2».

В качестве модифицирующих компонентов для воск-полипропиленового связующего, по-видимому, возможно применение следующих компонентов отечественного производства:

- воск полиэтиленовый окисленный (CAS: 68441-17-8; РЕоW) марки «Wax 3» в количестве от 5 до 20 % от объема воска в составе связующего, в зависимости от свойств компонентов смеси связующего;
- малеинезированный полиэтилен (PE-g-SMA) марки «PE 1» в количестве от 1 до 10 % от объема всего связующего, в зависимости от свойств компонентов.

Для проверки возможности использования рассматриваемых марок восков при температурах переработки фидстока, определяемых температурами плавления наиболее тугоплавкого компонента смеси связующего, воски были подвергнуты исследованию методом термогравиметрического анализа. Для ТГА-измерений использовали прибор «SDTQ600» фирмы «TA Instruments». Измерения проводили по ГОСТ 29127-91: образцы нагревали с темпом 5 К/мин до 600 °С в инертной среде аргона. Полученные ТГА- и ДТГА-кривые различных марок восков представлены далее (Рисунок 5.9).

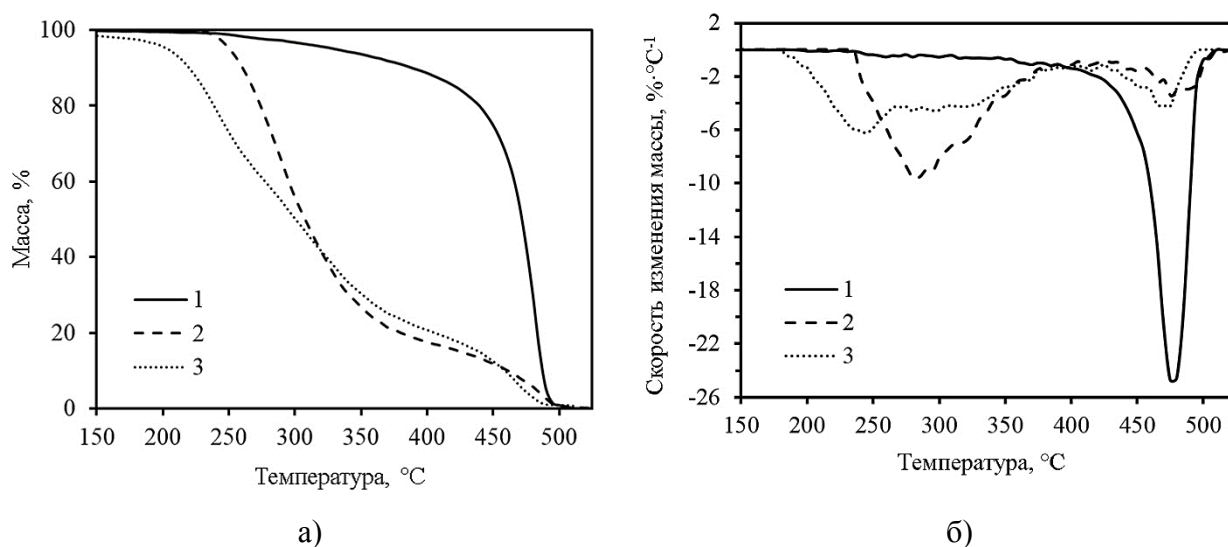


Рисунок 5.9 – Термогравиметрические (а) и дифференциальные термогравиметрические (б) кривые различных марок восков: 1 – марки «Wax 2»; 2 – марки «Wax 1»; 3 – марки «Wax 3»

Представленные на рисунке 5.9 кривые ТГА и ДТГА подтверждают, что как полиэтиленовый воск марки «Wax 2», так и парафиновый нефтяной воск марки «Wax 1» сохраняют свою работоспособность вплоть до температуры 235 °С и, соответственно, могут быть использованы в смеси полимерного связующего с рассматриваемыми выше марками полиолефинов. При этом использование полиэтиленового воска «Wax 2» является более предпочтительным, чем использование воска марки «Wax 1», так как процесс интенсивного

термического разложения полиэтиленового воска начинается при больших температурах, что обеспечивает возможность перегрева такой смеси и, как следствие, – снижения вязкости. Существенно, что отечественные воски марки «Wax 2» и марки «Wax 1» сохраняют свою работоспособность в смеси функционального связующего, как минимум, на 35-50 °С дольше, чем воск в фидстоке ММ-4140, деструкция которого начинается при температуре 175 °С и интенсифицируется при температуре 200 °С (Рисунок 4.21). Кроме того, ТГА-данные позволили сделать вывод, что использование окисленного полиэтиленового воска «Wax 3» в качестве модифицирующего компонента полимерной смеси связующего для фидстоков, затруднено, в том числе, и из-за его деструкции, начинающейся при температуре 185 °С.

Диапазон температур термического удаления возможных для применения в связующем фидстоков полиолефиновых компонентов также определялся ТГА-методом в соответствии с ГОСТ 29127-91 на прибор «SDTQ600» фирмы «TA Instruments». Измеренные ТГА- и ДТГА-кривые полиолефинов показаны далее (Рисунок 5.10).

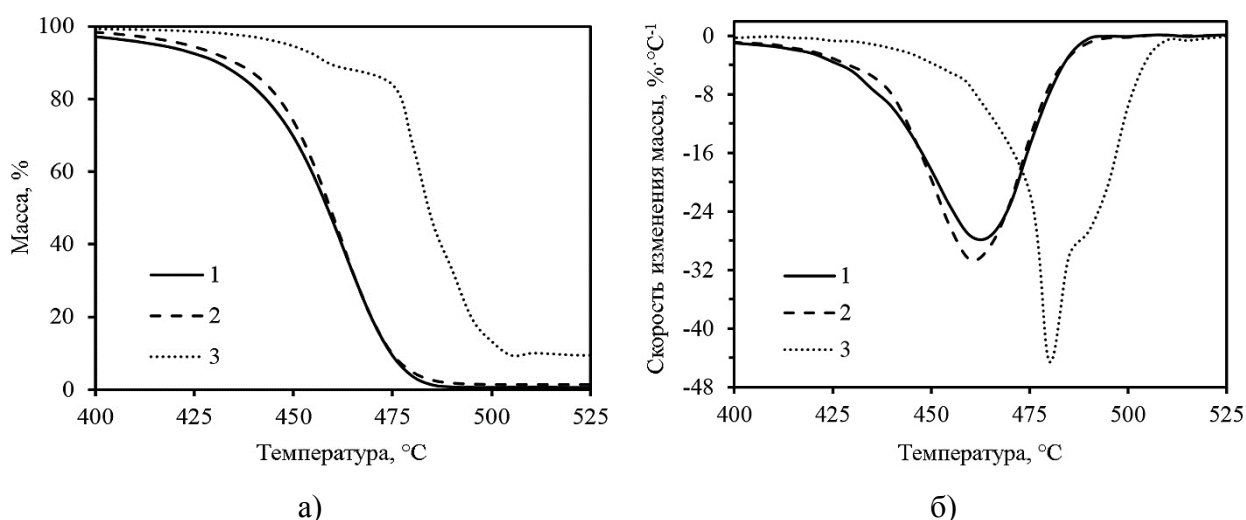


Рисунок 5.10 – Термогравиметрические (а) и дифференциальные термогравиметрические (б) кривые различных полиолефинов: 1 – марки «PP 1»; 2 – марки «PP 2»; 3 – марки «PE 1»

Из представленных на рисунке 5.10 данных ТГА и ДТГА следует, что полипропилены марок «PP 2» и «PP 1» разлагаются с повышением температуры практически идентично: процесс пиролиза начинается при температуре 415 °С и полностью завершается при температуре 490 °С. Температурный интервал разложения малеинезированного полиэтилена подтверждает возможность его применения в качестве модифицирующего компонента смеси связующего для фидстоков, однако его использование ограничено высокой остаточной зольностью, в связи с чем не целесообразно.

Заключение и выводы по главе 5.

Показано, что актуальной задачей является организация промышленного внедрения полимерного связующего для фидстоков на основе компонентов отечественной номенклатуры: воск-полипропиленовых смесей для растворно-термического способа удаления. Технология удаления такого связующего из отформованного полуфабриката предотвращает появление трещин и локальных неоднородностей в теле спекаемой порошковой «коричневой» детали, обеспечивая сохранность её геометрии.

Выполнен анализ свойств различных типов и марок восков и полипропиленов отечественной номенклатуры, которые могут быть использованы в качестве компонентов связующего фидстоков: охарактеризован процесс плавления для каждого из возможных компонентов связующего; определены значения истинных плотностей; определен интервал температур пиролиза.

Сформированы требования к целевым характеристикам компонентов полимерного связующего фидстоков и проведена комбинаторная оценка применимости возможных сочетаний компонентов полимерной смеси связующего. Построены ранжированные карты выбора и определена Парето-оптимальная комбинация: полипропилен (CAS: 9003-07-0) марки «PP 1» и воск (CAS: 9002-88-4) марки «Wax 2». В качестве необходимого компонента указанной полимерной смеси показана возможность использования различных марок стеариновой кислоты (CAS: 57-11-4) по ГОСТ 6484-96.

Основные результаты 5-ой главы диссертации изложены в следующих публикациях:

- Опыт и перспективы использования отечественной сырьевой базы для производства точных малогабаритных деталей из поликристаллических жаропрочных сплавов МИМ-методом / Семенов А.Б., Логачев И.А., Евгенов А.Г., Гусаков М.С., Первушин А.В., Куцбах А.А., Муранов А.Н., Семенов Б.И. // В сборнике: Аддитивные технологии: настоящее и будущее. Материалы V международной конференции. 2019. С. 344-360.

- Семёнов А. Б., Муранов А.Н. и др. Разработка связующей системы для литья под давлением деталей из порошка титана: зарубежный и отечественный опыт. // Технология металлов. – 2020. – №. 5 и 7. (в 2 частях).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что химический состав спеченных деталей из аналогов стали 38ХМА, производимых методом инъекционного 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 высококачественной 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 спеченной 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 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 МІМ-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 литьевого формования зеленых деталей из исследованных фидстоков определены диапазоны рекомендуемых температур (технологическое окно), обеспечивающие возможность осуществления этих стадий, включая возможность максимально компенсировать объемную усадку материала на стадии подпитки и уплотнения зеленой детали-отливки 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 фидстоков на основе российской компонентной базы. Экспериментально установлены температуры плавления и деструкции полимерных компонентов связующего, определяющие возможность осуществления технологических операций МІМ-производства. Опытно-технологическая апробация разработанного состава полимерной смеси связующего в полном производственном цикле МІМ-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 МІМ-изделий могут служить основой для подготовки нормативных документов и совершенствования технологических процессов МІМ-производства зеленых заготовок различной номенклатуры деталей из аналогов стали 38ХМА.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГОСТ – межгосударственный стандарт;

ДМА – динамический механический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ДТГА – дифференциальный термогравиметрический анализ;

КЛТР – коэффициента линейного термического расширения;

КМ – композиционный материал;

ЛПД – машина литья под давлением;

ОЭС – оптико-эмиссионная спектроскопия;

ПП – полипропилен;

ПОМ – полиоксиметилен;

ПТР – показатель текучести расплава;

ПЭ – полиэтилен;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ПМ – порошковая металлургия;

ТВЧ – токи высокой частоты;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТМА – термомеханический анализ;

ТО – термическая обработка;

ТУ – технические условия;

ТУС – термическое уравнение состояния;

ТФС – теплофизические свойства;

ХТО – химико-термическая обработка;

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;

АМ – additive manufacturing (аддитивное производство);

ASTM – standard of American Society for Testing and Materials (стандарт Американского общества испытания материалов);

CAS – уникальный регистрационный численный идентификатор Американского химического общества для химических соединений, полимеров, смесей и сплавов;

СІМ – ceramic injection molding (инжекционное литьё смесей на основе керамических порошков и полимерного связующего);

LFA – laser flash analysis (метод лазерной вспышки);

LP CIM – low-pressure CIM (инжекционное литьё под низким давлением смесей на основе керамических порошков и полимерного связующего – «горячее литьё»);

ISO – standard of International Standardization Organization (международный стандарт ИСО);

MIM – metal injection molding (инжекционное литьё смесей на основе металлических порошков и полимерного связующего);

MPIF – metal powder industries federation;

PE – polyethylene wax (полиэтилен – ПЭ);

PEW – polyethylene wax (полиэтиленовый воск);

PEoW – oxidized PEW (окисленный полиэтиленовый воск);

PIM – powder injection molding (инжекционное литьё порошково-полимерных смесей);

POM – polyoxymethylene (полиоксиметилен – ПОМ, также полиформальдегид – ПФЛ);

PP – polypropylene (полипропилен – ПП);

PW – paraffin wax (парафиновый воск);

SA – stearic acid (стеариновая кислота);

SEM – scanning electron microscopy (растровая электронная микроскопия – РЭМ);

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

α_L – линейный коэффициент термического расширения, °С⁻¹;

α_V – объемный коэффициент термического расширения, °С⁻¹;

β_γ – коэффициент Дулиттла для зависимости динамическая вязкость от давления, Па⁻¹;

δ_F – угол механических потерь в материале;

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹;

η – динамическая вязкость, Па·с;

λ_F^{EF} – эффективная теплопроводность фидстока, Вт/(м·К);

λ_p – теплопроводность стального порошка-наполнителя фидстоков, Вт/(м·К);

λ_B^{EF} – эффективная теплопроводность полимерной связующей смеси, Вт/(м·К);

λ_w – теплопроводность воска, Вт/(м·К);

λ_{PP} – теплопроводность полипропилена, Вт/(м·К);

ξ_{LB} – доля жидкой фазы в объеме всей полимерной связующей смеси фидстока;

ξ_{LF} – доля жидкой фазы полимерного связующего в объеме фидстока;

ρ_F – плотность фидстока, кг/м³;

ρ_p – плотность металлического порошка-наполнителя в фидстоке, кг/м³;

ρ_B – плотность полимерной связующей смеси в фидстоке, кг/м³;

τ – напряжение сдвига, Па;

ν_F – удельный объем фидстока, м³/кг;

Φ_P – объемная доля металлического порошка-наполнителя в фидстоке;

Φ_B – объемная доля полимерного связующего в фидстоке;

Φ_{Bi}^j – объемная доля j -ого полимерного компонента в полимерной связующей смеси i -ого фидстока;

Φ_{PP}^B – объемная доля полипропилена в составе связующей смеси фидстока;

Φ_{PP}^{MAX} – коэффициент, отвечающий за близость реального наполнения к предельно возможному наполнению для частиц заданной формы;

χ_F^{EF} – эффективная теплопроводность фидстока, м²/с;

A_0 – корректировочный коэффициент в модели удельной теплоемкости фидстоков;

A_1 – корректировочный коэффициент в модели эффективной теплопроводности полимерной смеси, находящейся в состоянии эмульсии;

A_2 – корректировочный коэффициент в модели эффективной теплопроводности фидстока;

A_{FA} – предэкспоненциальный коэффициент в активационной модели Аррениуса (Френкеля-Андраде) для зависимости вязкости от температуры, Па·с;

A_{NT} и A_{LT} – безразмерные предэкспоненциальные коэффициенты модели Доремуса для температурной зависимости вязкости материалов с несколькими механизмами релаксации;

A_{GS} и A_D – коэффициент пропорциональности модели Доремуса для температурной зависимости вязкости материалов с несколькими механизмами релаксации, (Па·с) / К;

c_{PF} – удельная теплоемкость фидстока, Дж/(кг·К);

c_{PP} – удельная теплоемкость металлического порошка в фидстоке, Дж/(кг·К);

c_{PB} – удельная теплоемкость полимерного связующего в фидстоке, Дж/(кг·К);

c_P^{PP} – удельная теплоемкость полипропилена, Дж/(кг·К);

c_P^{WAX} – удельная теплоемкость воска, Дж/(кг·К);

c_P^{POM} – удельная теплоемкость полиоксиметилена, Дж/(кг·К);

D_{50} – средний медианный диаметр частиц порошка в фидстоке, мкм;

E_{Mi}^j – удельная теплота фазового перехода плавления j -ого полимерного компонента в связующей смеси i -ого фидстока, кДж/кг;

E'_F – динамический модуль упругости при трехточечном изгибе, Па;

E''_F – динамический модуль потерь при трехточечном изгибе, Па;

E_{FA} – эффективная энергия активации вязкого течения в модели Френкеля-Андрате, Дж/моль;

E_{HT} , E_{LT} и E_D – энергии активации вязкого течения в модели Доремуса для температурной зависимости вязкости материалов с несколькими механизмами релаксации, Дж/моль;

H_R – скорость нагрева при калориметрических измерениях, К/мин;

I_F^{EF} – тепловая инерция (коэффициент тепловой аккумуляции) фидстока, Дж/(К·м²·с^{0.5});

Q_i^j – удельный тепловой поток при фазовом переходе j -ого полимерного компонента в связующем i -ого фидстока, Вт/кг;

Q – удельный тепловой поток, измеренный в результате калориметрии, Вт/кг;

p – давление, Па;

t – время, с;

K – коэффициент густоты потока, Па·с;¹;

n – безразмерный показатель поведения среды;

T – абсолютная температура, К;

T_0 – температура приведения, К;

T_C – температура кристаллизации, К;

T_g – температура стеклования, К;

T_M – температура плавления, К;

T_{M1i}^j , T_{M3i}^j , T_{M2i}^j – температуры начала, конца и максимума интенсивности фазового перехода плавления j -ого полимерного компонента в связующей смеси i -ого фидстока, °С;

W_{PL} – энергия, необходимая для тепловой пластикации 1 кг фидстока, Дж/кг;

v – удельный объем фидстока, м³/кг;

v_{F0} – удельный объем фидстока при нормальных условиях, м³/кг;

v_{FN} – безразмерное нормированное значение изменения удельного объема фидстока, %;

X_p – массовая доля металлического порошка-наполнителя в фидстоке;

X_B – массовая доля полимерного связующего в фидстоке;

X_w – массовая доля воска в составе полимерной связующей смеси фидстока;

X_{PP} – массовая доля полипропилена в составе полимерной связующей смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довыденков, В.А., Крысь, М.А., Фетисов, Г.П. Получение металлических деталей методом формования и спекания металлополимерных композиций / В.А. Довыденков, М.А. Крысь, Г.П. Фетисов // Технология металлов. – 2008. – № 6. – С. 28-32.
2. Пархоменко, А.В., Амосов, А.П., Самбурок, А.Р. Научноёмкая технология инжекционного порошкового формования металлических деталей (МИМ-технология) / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самбурок // Научноёмкие технологии в машиностроении. – 2012. – Т. 12. – № 18. – С. 8-13.
3. Металлопорошковые композиции жаропрочного сплава ЭП648 производства ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в технологиях селективного лазерного сплавления, лазерной газопорошковой наплавки и высокоточного литья полимеров, наполненных металлическими порошками / Е.Н. Каблов, А.Г. Евгенов, О.Г. Оспенникова, Б.И. Семенов, А.Б. Семенов, В.А. Королев // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2016. – Т. 678. – № 9. – С. 62-80.
4. Semenov, A.B., Gavrilenko, A.E., Semenov, B.I. Next-generation casting technologies and their adaptation and development in Russia: I. At the beginning of a new technological paradigm / A.B. Semenov, A.E. Gavrilenko, B.I. Semenov // Russian metallurgy (Metally). – 2016. – № 13. – P. 1231-1240.
5. Moritz, T., Lenk, R. Current status of ceramic injection moulding [Electronic resource] / T. Moritz, R. Lenk // Bröll GmbH & Co. KG. 2009. – Mode of access: http://www.broell.com/tl_files/Broell/downloads/Curre-nt_status_of_ceramic_injection_moulding.pdf.
6. Семенов, А.Б., Гавриленко, А.Э., Семенов, Б.И. Литейные технологии нового поколения, их освоение и развитие в России. Ч.1. У истоков новой технологической парадигмы / А.Б. Семенов, А.Э. Гавриленко, Б.И. Семенов // Технология металлов. – 2016. – № 4. – С. 13-25.
7. Семенов, А.Б., Муранов, А.Н., Семенов, Б.И. Тихо- и PIM технологии в современном двигателестроении / А.Б. Семенов, А.Н. Муранов, Б.И. Семенов // Грузовик. – 2017. – Т. 10. – С. 3-6.
8. Moritz, T., Lenk, R. Ceramic injection moulding: a review of developments in production technology, materials and applications / T. Moritz, R. Lenk // Powder Inject Mould Int. – 2009. – Vol. 3. – № 3. – P. 23-34.
9. Schwartzwalder, K. Refractory body and method of making same: US-Patent 2122960/ K. Schwartzwalder. – USA, 1938.

10. Амосов, А.П. Основы материаловедения и технологии новых материалов: учеб. пособие / А.П. Амосов. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. – 203 с.
11. Семенов, Б.И., Семенов, А.Б., Муранов, А.Н. Переработка и свойства суперсплавов, пригодных для МИМ // Современные жаропрочные деформируемые никелевые и интерметаллидные сплавы, методы их обработки: сб. матер. конф. (13 ноября 2015 г.). – Москва, 2015 – С. 10.
12. Инжекционное литьё структурированных многофазных материалов / А.Б. Семенов, А.Н. Муранов, А.А. Куцбах, Б.И. Семенов // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. – 2017. – Т. 18. – № 4. – С. 407-425.
13. German, R.M. Metal powder injection molding (MIM): key trends and markets / R.M. German // Handbook of metal injection molding. – Woodhead publishing limited, 2012. P. 25.
14. Дежина, И.Г., Пономарев, А.К., Фролов, А.С. Новые производственные технологии: публичный аналитический доклад / И.Г. Дежина, А.К. Пономарев, А.С. Фролов. – М.: ИД «Дело», 2015. – 273 с.
15. Metal Injection Moulding of Heat Treated Alloy 718 Master Alloy / A. Davies, G.R. Dunstan, A.C. Hayward, R.I.L. Howells, M.I. Lane, C. Altrincham // Advances In Powder Metallurgy and Particulate Materials. – 2003. – № 8. – pp. 8-12.
16. The processing and properties of metal injection moulded superalloys / B. Kloeden, T. Weissgaerber, B. Kieback, I. Langer // Powder Injection Moulding Int. – 2013. – Vol. 7. – № 1. – pp. 53-66.
17. Williams, B. Growing demand from the aerospace sector drives MIM superalloys research / B. Williams // PIM International. – 2015. – Vol. 9. – № 2. – P. 45.
18. Аддитивные технологии: настоящее и будущее: Сборник материалов V Международной конференции / А.Б. Семенов, И.А. Логачев, А.Г. Евгенов, М.С. Гусаков, А.В. Первушин, А.А. Куцбах, А.Н. Муранов, Б.И. Семенов // Опыт и перспективы использования отечественной сырьевой базы для производства точных малогабаритных деталей из поликристаллических жаропрочных сплавов МИМ-методом. – Москва 22 марта 2019 г. – С. 344-360.
19. Ott, E.A., Peretti, M.W. Metal injection molding of alloy 718 for aerospace applications / E.A. Ott, M.W. Peretti // JOM. – 2012. – Vol. 64. – № 2. – pp. 252-256.
20. Sikorski, S., Kraus, M., Müller, C. Metal Injection Molding for Superalloy Jet Engine Components / S. Sikorski, M. Kraus, C. Muller // MTU Aero Engines GMBH. – Munchen – 2006.
21. Demers, V., Turenne, S., Scalzo, O. Impact of binders on viscosity of low-pressure powder injection molded Inconel 718 superalloy / V. Demers, S. Turenne, O. Scalzo // Journal of materials science. – 2015. – Vol. 50. – № 7. – pp. 2893-2902.

22. Williams, N. Metal Injection Moulding: past successes and future opportunities in the automotive industry / N. Williams // PIM International. – 2015. – Vol. 9. – № 4. – P. 33-47.
23. Heaney, D.F. Designing for metal injection molding (MIM) / D.F. Heaney // Handbook of metal injection molding. – Elsevier, Woodhead publishing limited, 2012. – P. 29-49.
24. Семенов, А.Б., Семенов, Б.И. Две парадигмы технологий литья изделий из металлов / А.Б. Семенов, Б.И. Семенов // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2017. – Т. 5. – № 686. – С. 79-98.
25. Довыденков, В.А., Крысь, Н.А., Фетисов, Г.П. МИМ-технология: новые возможности изготовления заготовок / В.А. Довыденков, Н.А. Крысь, Г.П. Фетисов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2006. – №. 8. – С. 47-50.
26. Довыденков, В.А., Крысь, М.А., Фетисов, Г.П. Влияние технологических факторов на размерную точность стальных заготовок, изготавливаемых по МИМ-технологии / В.А. Довыденков, Н.А. Крысь, Г.П. Фетисов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2006. – №. 12. – С. 43-46.
27. Довыденков, В.А. Расчет композиций железо-оксиды-связующие для получения заготовок с применением МИМ-технологии / В.А. Довыденков // Технология металлов. – 2009. – № 3. – С. 28-30.
28. Литье металлов под давлением с использованием порошков TiH₂ / E. Carreño-Morelli, W. Krstev, V. Romeira, M. Rodriguez-Arbaizar, J.E. Vidaux // Мир металла. – 2010. – № 4 (5). – С. 20-22.
29. Семенов, Б.И., Рапохина, С.С., Седых, А.М. Новые точки роста в традиционных технологиях заготовительного производства / Б.И. Семенов, С.С. Рапохина, А.М. Седых // Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2011. – № 13. – С. 46-54.
30. Довыденков В.А., Зверева О.С., Фетисов Г.П. Размерная точность заготовок, полученных формованием и спеканием композиций из металлических порошков, их оксидов и связующего / В.А. Довыденков, О.С. Зверева, Г.П. Фетисов // Технология металлов. – 2012. – № 12. – С. 38-42.
31. Литьевое формование металлических деталей / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самбурок, А.А. Антипова, Н.В. Кобзева // Metallurgy машиностроения. – 2012. – № 3. – С. 39-42.
32. Погодина, Е. Литье порошковых смесей / Е. Погодина // Пластикс. – 2013. – № 6(124). – С. 34-36.
33. Пархоменко, А.В., Амосов, А.П., Самбурок, А.Р. Разработка отечественного гранулята на основе полиоксиметилена для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самбурок // Высокие технологии в машиностроении: матер. Всерос. науч. техн. интернет-конф. с междунар. уч. (25-28 октября 2011 г.). – Самара, 2011. – С. 165-168.

34. Разработка отечественного порошкового гранулята со связующим на основе полиформальдегида для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самбурок, С.В. Игнатов, Д.В. Костин, А.С. Шульtimiова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 4. – С. 8-13.
35. Высокие технологии в машиностроении: Материалы всероссийской научно-технической интернет-конференции / Д.В. Костин, А.П. Амосов, А.Р. Самбурок, А.С. Шульtimiова, В.В. Малюкова // Разработка отечественного гранулята на основе оксида алюминия для литья керамических порошков под давлением. – Самара, 2014. – С. 102-104.
36. Развитие связующих веществ в гранулятах для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.Р. Самбурок, С.В. Игнатов, Д.В. Костин, А.С. Шульtimiова // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2013. – № 2(38). – С. 91-98.
37. Исследование импортного гранулята Catamold 42CrMo4 для МИМ-технологий / А.Н. Самбурок, Н.В. Дягтярёва, А.А. Антипова, Д.В. Костин // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2014. – № 4. – С. 93-98.
38. Development of feedstock of tungsten-nickel-iron- polyformaldehyde for MIM technology / D.V. Kostin, A.V. Parkomenko, A.P. Amosov, A.R. Samburok, A.V. Chemaskin // IOP conference series: International conference and youth scientific school on materials and technologies of new generations in modern materials science, 09-11 june. – Tomsk, 2016. – P. 012033.
39. Костин, Д.В., Шульtimiова, А.С., Самбурок, А.Р. Технология изготовления гранулятов для МИМ-технологий / Д.В. Костин, А.С. Шульtimiова, А.Р. Самбурок // Наука. Технологии. Инновации: Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых: в 10 частях, 21-24 ноября 2013 г. – Новосибирск, 2013. – С. 164-167.
40. Характеристики МИМ-гранулята на основе порошка карбонильного железа марки НМ и полиформальдегида / А.В. Пархоменко, Д.В. Костин, Д.В. Чемашкин, М.В. Малюков // Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания. – 2016. – № 32. – С. 89-93.
41. Зависимость свойств стальных заготовок от содержания связующих веществ в МИМ-грануляте / А.В. Пархоменко, Д.В. Костин, А.Р. Самбурок, А.В. Чемашкина, М.В. Малюков // Новое слово в науке и практике: Гипотезы и апробация результатов исследований. – 2016. – № 23. – С. 66-72.
42. Исследование структуры и свойств стали, полученной с применением технологии инъекционного формования / Ю.В. Мячин, Е.А. Даренская, О.Ю. Ваулина, С.П. Буюкова, И.В. Турутаев, С.Н. Кульков // Перспективные материалы. – 2016. – № 7. – С. 73-78.

43. Structure and properties of steel produced by metal injection molding / Y.V. Myachin, E.A. Darenskaya, O.Y. Vaylina, S.P. Buyakova, S.N. Kulkov, I.V. Turuntaev // *Inorganic materials: applied research*. – 2017. – Vol. 8. – № 2. – P. 331-334.
44. Influence of mechanical activation of steel powder on its properties / O.Y. Vaulina, E.A. Darenskaia, Y.V. Myachin, I.E. Vasilyeva, S.N. Kulkov // *IOP Conference series: materials science and engineering: 4th International conference on competitive materials and technology processes*. 2017. – Vol. 175. – P. 012038.
45. Influence of binding composition on the structure and properties of steel work-pieces obtained by injection moulding / E.A. Darenskaia, O.Y. Vaulina, Y.V. Myachin, S.N. Kulkov // *IOP Conference series: materials science and engineering: 4th International conference on competitive materials and technology processes*. – 2017. – Vol. 175. – № 1. – P. 012035.
46. Костин, Д.В., Жуков, С.Ю., Самборук, А.Р. Классификация магнитотвердых материалов и их использование в МИМ-технологии / Д.В. Костин, С.Ю. Жуков, А.Р. Самборук // *Современные материалы, техника и технологии*. – 2018. – № 2 (17). – С. 67-72.
47. Исследование микроструктуры и магнитных свойств Fe-Cr-Co-сплавов с пониженным содержанием Co, полученных методом МИМ-технологии / Б.Д. Чернышев, А.В. Камынин, Е.С. Хотулев, И.С. Гавриков, А.А. Эверстов, Б.Ю. Белоножкин, С.Ю. Кондратьев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2019. – № 11. – С. 32-35.
48. Technological Consistent Knowledge [Electronic resource]: official website. – Mode of access: <http://tck-feedstock.com>.
49. Catamold BASF [Electronic resource]: official website. – Mode of access: <http://www.catamold.de/cm/internet/Catamold/en/>.
50. Menard, K.P. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction* / K.P. Menard. – London: CRC Press, 2008.
51. Thermomechanical analysis (TMA) and thermodilatometry (TD) / J.D. Menczel, B. Prime, H.E. Bair, A.E. Akinay, M. Jaffe // *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. – New Jersey: John Wiley, 2009. – P. 319-385.
52. Standard hardness conversion tables for metals relationship among Brinell hardness, Vickers hardness, Rockwell hardness, Superficial hardness, Knoop hardness, and Scleroscope hardness: ASTM E140-07 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://en.calameo.com/read/00272461411af004e8d08>.
53. ISO 22068:2012 Sintered-metal injection-moulded materials. Specifications (DIN 1.7225).
54. *Материаловедение: учебн. пособие* / И.М. Жарский, Н.П. Иванова, Д.В. Куис, Н.А. Свидунович. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 557 с.

55. Standard Specification for Metal Injection Molded (MIM) Materials: ASTM B883-17 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.astm.org/Standards/B883.htm>.
56. Фомина, О.Н. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов / О.Н. Фомина. – М.: Протектор, 2015. – 384 с.
57. Сорокин, В.Г. Марочник сталей и сплавов / В.Г. Сорокин. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
58. Habraken, L., de Brouwer, J.L., Schrader, A. De ferri metallographia / L. Habraken, J.L. de Brouwer, A. Schrader. – Presses academiques europeennes, 1966.
59. Effect of particle size distribution on processing and properties of metal injection moulded 4140 and 4340 [Electronic resource] / J. Coleman, K. Murray, M. Kearns [et al]. // Sandvik Osprey Ltd.: Technical papers and specifications. – Mode of access: http://smt.sandvik.com/globalassets/global/downloads/products_downloads/metal_powders/technical_papers/effect-of-particle-size-distribution-on-processing-and-properties-of-mim-4140-and-4340.pdf.
60. Изменение морфологии структуры углеродистой хромомолибденовой стали под влиянием термической обработки / В.А. Луценко, Н.И. Анелькин, Т.Н. Голубенко, В.И. Щербаков, О.В. Луценко, Л.А. Дробышевский // Литье и металлургия. – 2011. – Т. 4, № 57. – С. 183-185.
61. Герасимов, С.А., Куксенова, Л.И., Лаптева, В.Г. Структура и износостойкость азотированных сталей и сплавов / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – 518 с.
62. Лахтин, Ю.М., Коган, Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
63. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
64. Нестеров, А.Е., Липатов, Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 300 с.
65. Development of domestic powder granulate with a polyformaldehyde-based binder for MIM technology / A.V. Parkhomenko, A.P. Amosov, A.R. Samboruk, S.V. Ignatov, D.V. Kostin, A.S. Shul'timova // Russian journal of non-ferrous metals. – 2015. – Vol. 56. – № 1. – P. 68-72.
66. Russian researchers work to ensure domestic MIM feedstock supply // Powder injection moulding international. – 2015. – Vol. 9. – № 4. – P. 30.
67. Measurements of Powder–Polymer Mixture Properties and Their Use in Powder Injection Molding Simulations for Aluminum Nitride / K.H. Kate, V.P. Onbattuvelli, R.K. Enneti, S.W. Lee, S.J. Park, S.V. Atre // JOM. – 2012. – Vol. 64. – № 9. – P. 1048-1058.

68. Feedstock properties and injection molding simulations of bimodal mixtures of nanoscale and microscale aluminum nitride / K.H. Kate [et al.] // *Ceramics international* – 2013. – Vol. 39. – № 6. – P. 6887-6897.
69. Predicting powder-polymer mixture properties for PIM design / K.H. Kate, R.K. Enneti, R.M. German, S.J. Park, V. Atre // *Critical reviews in solid state and materials sciences*. – 2014. – Vol. 39. – № 3. – P. 197-214.
70. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 439 с.
71. Свойства стали марки 38ХМА [Электронный ресурс] // Центральный металлический портал РФ. – Режим доступа: http://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/38ХМА.
72. Свойства стали марки 40ХФА [Электронный ресурс] // Центральный металлический портал РФ. – Режим доступа: http://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/40ХФА.
73. Новиченок, Л.Н., Шульман, З.П. Теплофизические свойства полимеров / Л.Н. Новиченок, З.П. Шульман. – Минск: Наука и техника, 1971. – 120 с.
74. Ukrainczyk, N., Kurajica, S., Šipušia, J. Thermophysical comparison of five commercial paraffin waxes as latent heat storage materials / N. Ukrainczyk, S. Kurajica, J. Šipušia // *Chemical and biochemical engineering quarterly*. – 2010. – Vol. 24. – № 2. – P. 129-137.
75. Boerio, F.J., Cornell, D.D. Heat capacity of polyoxymethylene / F.J. Boerio, D.D. Cornell // *Journal of polymer science*. – 1973. – Vol. 11. – P. 391-392.
76. Phonons and heat capacity of polyoxymethylene / S. Srivastava, S. Srivastava, S. Srivastava, S.J. La'Verne, I.A. Khan, P. Ali, V.D. Gupta // *Journal of applied polymer science*. – 2011. – Vol. 122. – P. 1376-1381.
77. Weidenfeller, B., Hofer, M., Schilling, F.R. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene / B. Weidenfeller, M. Hofer, F.R. Schilling // *Composites: Part A*. – 2004. – Vol. 35. – P. 423-429.
78. Дульнев, Г.Н., Заричняк, Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
79. Дульнев, Г.Н., Новиков, В.В. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
80. Progelhof, R.C., Throne, J.L., Ruetsch, R.R. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: a review / R.C. Progelhof, J.L. Throne, R.R. Ruetsch // *Polymer engineering and science*. – 1976. – Vol. 76. – № 9. – P. 615-625.
81. Pietrak, K., Wisniewski, T.S. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials / K. Pietrak, T.S. Wisniewski // *Journal of power technologies*. – 2015. – Vol. 95. – № 1. – P. 14-24.

82. Xu, J.Z., Gao, B.Z., Kang, F.Y. A reconstruction of Maxwell model for effective thermal conductivity of composite materials / J.Z. Xu, B.Z. Gao, F.Y. Kang // *Applied thermal engineering*. – 2016. – Vol. 102. – № 5. – P. 972-979.
83. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38. – P. 1887-1897.
84. Markov, A.V. Thermal conductivity of polymers filled with dispersed particles: a model / A.V. Markov // *Polymer science. Ser. A*. – 2008. – Vol. 50. – № 4. – P. 471-479.
85. Бачурина, А.Ю., Никитин, А.В., Белко, А.В. Численные методы расчета теплопроводности наполненных полимеров / А.Ю. Бачурина, А.В. Никитин, А.В. Белко // *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2: Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, Вылічальная тэхніка і кіраванне*. – 2011. – Т. 107. – № 1. – С. 106-111.
86. Кувыркин Г.Н., Зарубин В.С., Савельева И.Ю. Эффективный коэффициент теплопроводности сферопластика / Г.Н. Кувыркин, В.С. Зарубин, И.Ю. Савельева // *Пластические массы*. – 2017. – № 1-2. – С. 30-34.
87. Kowalski, L., Duszyk, J., Katgerman, L. Thermal conductivity of metal powder-polymer feedstock for powder injection moulding / L. Kowalski, J. Duszyk, L. Katgerman // *Journal of materials science*, – 1999. – Vol. 34. – P. 1-5.
88. Wada, Y., Nagasaka, Y., Nagashima, A. Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid n-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures / Y. Wada, Y. Nagasaka, A. Nagashima // *International journal of thermophysics*. – 1985. – Vol. 6. – № 3. – P. 251-265.
89. Fischer, U.R. Seventeenth European Conference on Thermophysical Properties / U.R. Fischer // *Thermal conductivity and melting point measurements on paraffin-zeolite mixtures*. – Bratislava. 2006. – P. 5-8.
90. Improved thermal properties of paraffin wax by the addition of TiO₂ nanoparticles / J. Wang, H. Xie, Z. Guo, L. Guan, Y. Li // *Applied thermal engineering*. – 2014. – Vol. 73. – № 2. – P. 1541-1547.
91. Krause, B., Pötschke, P. Electrical and thermal conductivity of polypropylene filled with combinations of carbon fillers / B. Krause, P. Pötschke // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1779. – № 1. – P. 040003.
92. Ефимов, В.А. Анисович, Г.А., Бабич, В.Н. Специальные способы литья: Справочник / Под общей редакцией В.А. Ефимова. – М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
93. Чуркин, Б.С. Теория литейных процессов / Б.С. Чуркин. – Екатеринбург: РГППУ, 2006. – 454 с.

94. Баландин, Г.Ф. Теория формирования отливки: основы тепловой теории. Затвердевание и охлаждение отливки / Г.Ф. Баландин. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 360 с.
95. No-flow temperature in injection molding simulation / G.A. Mannella, V.L. Carruba, V. Brucato, W. Zoetelief, G. Haagh // Journal of applied polymer science. – 2010. – Vol. 119. – № 6. – P. 3382-3392.
96. Naranjo, A., Campuzano, J.F., Lopez, I. SPE ANTEC Anaheim / A. Naranjo, J.F. Campuzano, I. Lopez // Analysis of heat transfer coefficients and no-flow temperature in simulation of injection molding. – California, 2017. – P. 1394-1400.
97. Ojovan, M.I., Travis, K.P., Hand, R.J. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity–temperature relationships / M.I. Ojovan, K.P. Travis, R.J. Hand // Journal of physics: condensed matter. – 2007. – Vol. 19. – № 41. – P. 12.
98. Doremus, R.H. Viscosity of silica / R.H. Doremus // Journal of applied physics. – 2002. – Vol. 92. – № 12. – P. 7619-7629.
99. Малкин, А.Я., Исаев, А.И. Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – Санкт-Петербург: Профессия, 2010. – 560 с.
100. Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids / M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77. – № 14. – P. 3701-3707.
101. Моделирование течения металлических смесей в литейной форме / А.Ю. Коротченко, Ю.В. Голенков, М.В. Тверской, Д.Э. Хилков // Литейное производство. – 2017. – № 5. – С. 18-22.
102. Тверской, М.В., Хилкова, А.А., Хилков, Д.Э. Исследование особенностей инжекционного литья металлических порошковых смесей / М.В. Тверской, А.А. Хилкова, Д.Э. Хилков // Политехнический молодежный журнал. – 2018. – № 11(28). – С. 8.
103. Catamold Feedstock for Metal Injection Molding: Processing-Properties-Applications [Electronic resource] // BASF AG Technical Information. 2003. – Mode of access: http://www.catamold.de/cm/internet/en/function/conversions:/publish/content/Microsite/Catamold/Technische_Informationen_/Verfahrensweisungen/GeneralProcessingInstructions_Catamold_MIM.pdf
104. Bilovol, V.V. Mould filling simulations during powder injection moulding: doctoral dissertation, TU Delft / V.V. Bilovol. – Delft University of Technology, 2003. – 136 p.
105. Kazmer D.O. Injection mold design engineering / D.O. Kazmer. – 2nd ed. – Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG., 2016. – 553 p.
106. Солнцев, Ю.П. Металлы и сплавы / Ю.П. Солнцев. – Справочник. СПб: НПО «Профессионал», 2003. – 1066 с.
107. Бихлер, М. Параметры процесса литья под давлением. Анализ и оптимизация / М. Бихлер. – М.: Маннесманн Демаг Сервис (Demag Plastservice), 2001. – 130 с.

108. ARC Group Worldwide Inc.: a global leader in MIM embraces the Additive Manufacturing revolution // PIM International. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – P. 47-55.
109. Park, S.J. PIM in Korea: a review of technology development, production and research activities / S.J. Park [et al.] // PIM International. – 2010. – Vol. 4. – № 1. – P. 35-41.
110. Hwang, K.S. Common defects in metal injection molding (MIM) / K.S. Hwang // Handbook of Metal Injection Molding. – Elsevier, Woodhead publishing limited, 2012. – P. 235-253.
111. Khalil, K.A. Effect of thermo-mechanical properties of PIM feedstock on compacts shape retention during debinding process / K.A. Khalil // Transactions of nonferrous metals society of China. – 2001. – Vol. 11. – № 4. – P. 521-524.
112. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. Т. 4: Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин. – М.: МИФИ, 2008. – 696 с.
113. Победря Б.Е. Механика композиционных материалов / Б.Е. Победря. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.
114. Полимерные композиционные материалы: научное издание / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом: «Интеллект», 2010. – 352 с.
115. Hashin, Z., Shtrikman, S.A. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials / Z. Hashin, S.A. Shtrikman // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1963. – Vol. 11. – № 2. – pp.127-140.
116. Вильдеман, В.Э., Соколкин, Ю.В., Ташкинов, А.А. Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов / В.Э. Вильдеман, Ю.В. Соколкин, А.А. Ташкинов. – М.: Наука, 1997. – 288 с.
117. Паньков, А.А. Методы самосогласования механики композитов / А.А. Паньков. – Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2008. – 253 с.
118. Зарубин, В.С., Кувыркин, Г.Н., Савельева, И.Ю. Оценка температурного коэффициента линейного расширения композита с дисперсными анизотропными включениями методом самосогласования / В.С. Зарубин, Г.Н. Кувыркин, И.Ю. Савельева // Механика композитных материалов. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С.209-224.
119. Каргин, В.А., Слонимский, Г.Л. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский // Доклады Академии наук СССР – 1948. – Т. 62. – № 2. – С. 239-242.
120. Brown, M.E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications / M.E. Brown. Chapman and Hall, London, 1988. – P. 63-68.
121. Riga, A.T. Materials characterization by thermomechanical analysis / A.T. Riga. – Philadelphia. 1991. – 257 p.

122. Машков, Ю.К., Малий, О.В. Физическое материаловедение: конспект лекций / Ю.К. Машков, О.В. Малий. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. – 196 с.
123. Greene, C.D., Heaney, D.F. The PVT effect on the final sintered dimensions of powder injection molded components / C.D. Greene, D.F. Heaney // *Materials and Design*. – 2007. – Vol. 28. – pp. 95-100.
124. Antsiferov, V.N., Gilev, V.G. Role of bulk and mass effects of reactions in reaction sintering processes / V.N. Antsiferov, V.G. Gilev // *Russian journal of non-ferrous metals*. – 2016. – Vol. 57. – № 7. – pp. 715-722.
125. Medvedovski, E., Peltsman, M. Low pressure injection moulding mass production technology of complex shape advanced ceramic components / E. Medvedovski, M. Peltsman // *Advances in Applied Ceramics*. – 2012. – Vol. 111. – № 5-6. – pp. 333-344.
126. Шахов, С.А. Выбор схемы и условий подпрессовки при формировании объемных керамических изделий методом горячего литья / С.А. Шахов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2008. – № 8. – С. 41-44.
127. Study of the Effect of the Injection Molding Parameters on PhysicoMechanical Properties of Aluminum NitrideBased Ceramics / V.V. Ivzhenko, I.P. Fesenko, N.V. Novikov, T.A. Prikhna, A. Popov, G.F. Sarnavskaya // *Journal of Superhard Materials*. – 2008. – Vol. 30. – № 4. – pp. 255-260.
128. A Study of Elastic Aftereffect in Injection Casting of Thermoplastic Feedstocks Based on SiC, AlN, WC Powders and Its Influence on Mechanical Properties of the Workpiece Material / V.V. Ivzhenko, N.V. Novikov, G.F. Sarnavskaya, V.A. Popov, M.G. Loshak, L.I. Aleksandrova // *Journal of Superhard Materials*. – 2009. – Vol. 31, № 1. – pp. 35-41.
129. Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M.G. Frolova, A.V. Leonov, Y.F. Kargin, A.S. Lysenkov, D.D. Titov, N.V. Petrakova, A.A. Kononov, M.A. Sevostyanov, S.N. Perevislov, I.S. Melnikova // *Inorganic materials: applied research*. – 2018. – Vol. 9. – № 4. – pp. 675-678.
130. Шахов, С.А., Ключникова, Н.С., Рудая, Т.Л. Технологические причины возникновения дефектов в керамических бронезементах / С.А. Шахов, Н.С. Ключникова, Т.Л. Рудая // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2012. – № 1. – С. 62-65.
131. Семенов А.Б., Куцбах А.А., Муранов А.Н. Моделирование процессов инжекционного литья полимерно-порошковых смесей (PIM) при подготовке промышленного производства фасонных деталей / А.Б. Семенов, А.А. Куцбах, А.Н. Муранов // *Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн-2017 (ВМПД-2017): Сборник трудов IV-й Международной научно-практической конференции (г. Тамбов, 15-17 ноября 2017 г.)*. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2017. – С. 441-446.

132. Разработка методики математического моделирования процесса литья под давлением полимеров, наполненных металлическими порошками / А.Б. Семенов, А.А. Куцбах, А.Н. Муранов, Б.И. Семенов // *Технология металлов*. – 2019. – № 1. – С. 9-16.
133. Влияние плотности шликера при изготовлении керамического корпуса двухрезонаторного моноблока на электрические характеристики полосно-пропускающего фильтра / Н.Ю. Лобачёв, Д.С. Очков, М.Ю. Шепелюк, М.Л. Михайлова, А.А. Климза, Л.А. Близнюк // *Радиотехника*. – 2017. – № 4. – С. 15-19.
134. Барвинский, И.А., Барвинская, И.Е. Проблемы литья под давлением изделий из полимерных материалов: уплотнение / И.А. Барвинский, И.Е. Барвинская // *Полимерные материалы*. – 2014. – № 3. – С. 3-13.
135. Measuring the pressure dependent viscosity at high shear rates using a new rheological injection mould / W. Friesenbichler, I. Duretek, J. Rajganes, S.R. Kumar // *Polimery*. – 2011. – Vol. 56. – № 1. – P. 58-62.
136. Ольховик, О.Е., Баранов, В.Г. Изучение реологических свойств расплавов полимеров при наличии гидростатического давления / О.Е. Ольховик, В.Г. Баранов // *Высокомолекулярные соединения*. – 1983. – Т. (А) XXV. – № 10. – С. 2126-2131.
137. Hayward, A.T.J. Compressibility equations for liquids: a comparative study // *British J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 18. – P. 965-977.
138. Hayward, A.T.J. How to measure the isothermal compressibility of liquids accurately / A.T.J. Hayward // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1971. – Vol. 4. – № 7. – P. 938-950.
139. Pant, N., Chaturvedi, C.V., Chaturvedi, G.D. Thermal pressure coefficient, internal pressure and solubility parameter of hard sphere fluids / N. Pant, C.V. Chaturvedi, G.D. Chaturvedi // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1983. – Vol. 264. – № 1. – P. 513-524.
140. Сжимаемость жидкости и ее внутреннее давление / В.Д. Киселев, А.В. Болотов, А.П. Сатонин, Е.А. Кашаева, А.И. Коновалов // *Ученые записки Казанского государственного университета*. – 2008. – Т. 150. – № 3. – С. 76-90.
141. Ольховик, О.Е., Григорян, Э.С. Установка для измерения сжимаемости полимеров / О.Е. Ольховик, Э.С. Григорян // *Высокомолекулярные соединения*. – 1974. – Т. (А) XVI. – С. 2155-2160.
142. Баталов, В.С. Определение термического коэффициента сжимаемости полимеров дилатометрическими методами в широком диапазоне температур / В.С. Баталов // *Высокомолекулярные соединения*. – 1991. – Т. (А) 33. – № 4. – С. 916-918.
143. Особенности экспериментальных исследований многокомпонентных систем на рvT-установке Chandler engineering / И.И. Краснов, Л.В. Самулова, П.В. Сивков, О.П. Зотова // *Академический журнал Западной Сибири*. – 2013. – Т. 9. – № 5(48). – С. 102-103.

144. Расулов, А.Р., Расулов, С.М. рvT-зависимости микроэмульсий вода+Н-октан+ додецилсульфат натрия+Н-пентанол двух составов / А.Р. Расулов, С.М. Расулов // Теплофизика высоких температур. – 2008. – Т. 46. – № 6. – С. 953-956.
145. Wang, J. PVT Properties of Polymers for Injection Molding / J. Wang // Some Critical Issues for Injection Molding. – 2012. – P. 30.
146. Melting of Binary Mixtures of Nylon 6 and Nylon 66. A Study by Pressure–Volume–Temperature Measurements/ K. Matsumura, T. Shimomura, T. Matsuda, M. Hiramami // Polymer Journal/ – 1999. – Vol. 31(10). – pp. 836-839.
147. Chakravorty, S. PVT testing of polymers under industrial processing conditions / S. Chakravorty // Polymer Testing. – 2002. – Vol. 21(3). – pp. 313-317.
148. The PVT properties and temperature transitions in binary blends of polypropylene with a liquid-crystal polymer / H.I. Al-Itavi, V.N. Kuleznev, V.E. Dreval, E.V. Kotova, E.I. Frenkin // Polymer science. Series A. – 2003. – Vol. 45. – № 4. – pp. 394-399.
149. Hess, M. The Use of Pressure-Volume-Temperature Measurements in Polymer Science / M. Hess // Macromolecular Symposia. – 2004. – Vol. 214(1). – pp. 361-379.
150. Analytical review of some relevant methods and devices for the determination of the specific volume on thermoplastic polymers under processing conditions / S.A. Suárez, A. Naranjo, I. D. López, J.C. Ortiz // Polymer Testing. – 2015. – Vol. 48. – pp. 215-231.
151. Фишер, Д.М. Усадка и коробление отливок из термопластов. Справочник / Д.М. Фишер. – СПб: Профессия, 2009. – 424 с.
152. Kowalska, B. Processing aspects of p-v-T relationship / B. Kowalska // Polimery. – 2006. – Vol. 51(11/12). – pp. 862-865.
153. Калинин, Э., Саковцева, М. Эффективность литья точных деталей / Э. Калинин, М. Саковцева // Пластикс. – 2015. – Т. 147. – № 7. – С. 18-23.
154. Annicchiarico, D., Alcock, J.R. Review of Factors that Affect Shrinkage of Molded Part in Injection Molding / D. Annicchiarico, J.R. Alcock // Materials and Manufacturing Processes. – 2014. – Vol. 29(6). – pp. 662-682.
155. Comprehensive characterization and material modeling for ceramic injection molding simulation performance validations / G. Tosello, D.M. Marhöfer, A. Islam, T. Müller, K. Plewa, V. Piötter // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – Vol. 102 (1-4). – pp. 225-240.
156. Исследование термомеханических характеристик фидстоков с различными типами связующего / А.Н. Муранов, А.Б. Семенов, П.С. Мараховский, Е.Ю. Чуцкова, Б.И. Семенов // Материаловедение. – 2019. – № 1. – С. 29-35.

157. Полиоксиметилены / А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев, Ю.В. Перухин, Р.М. Гарипов. – М.: Наука, 2008. – 286 с.
158. Porter, M.A. Effects of binder systems for metal injection moulding / M.A. Porter. – Lulea: Lulea university of technology, 2003. – 80 p.
159. Adames, J.M. Characterization of polymeric binders for metal injection molding (MIM) Process: diss. / J.M. Adames. – University of Akron, 2007.
160. Полиформальдегид / ОАО «Уралхимпласт» // Полимерные материалы. – 1999. – № 6. – С. 7-8.
161. Криваткин, А.М. Полиформальдегид и композиционные материалы на его основе / А.М. Криваткин // Полимерные материалы. – 2003. – № 11. – С. 8-9.
162. Полиацеталь – полимер будущего / О.А. Николаева, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова, И.Ш. Абдуллин // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 37. – № 3. – С. 1b-6b.
163. Сосновская, А.А., Воробьев, А.О., Даренская, Е.А. Исследование смачивающей способности связующего для изготовления фидстоков / А.А. Сосновская, А.О. Воробьев, Е.А. Даренская // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: Сборник трудов международной конференции (Томск, 9-11 июня 2016 г.). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 381 с. – С. 93-96.
164. Сосновская, А.А., Воробьев, А.О., Даренская, Е.А. Исследование влияния состава связующего «парафиновый воск-полипропилен» на структуру и свойства спеченных изделий / А.А. Сосновская, А.О. Воробьев, Е.А. Даренская // Современные технологии и материалы новых поколений: Сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи (Томск, 09-13 октября 2017 г.). – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – 346 с. – С. 246-247.
165. Оспенникова, О.Г. Разработка научных основ создания нового поколения литейных жаропрочных наноструктурированных никелевых сплавов пониженной плотности с требуемым комплексом механических свойств: дисс. ... д-ра техн. наук / О.Г. Оспенникова. – М.: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 2018. – 321 с.
166. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
167. Чой, Д.Д., Уайт, Д.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Д.Д. Чой, Д.Л. Уайт. – СПб.: Профессия, 2006. – 262 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АКТ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ



УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель
генерального директора
АО «Композит», д.т.н.
А.Н. Тимофеев

«01» 03 2021 г.

АКТ

**о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Муранова Александра Николаевича**

Диссертационная работа Муранова А.Н. «Свойства порошково-полимерных смесей для инжекционного формования заготовок деталей из хромомолибденовой стали», представленная на соискание ученой степени канд. техн. наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы», посвящена исследованию свойств порошково-полимерных смесей для выбора рациональных технологических режимов инжекционного формования композиционных заготовок деталей.

Отдельные результаты диссертации Муранова А.Н., представленные в главе 5, были получены при выполнении договора от 18.04.2017 г. № 2327/0240-17 между АО «Композит» и МГТУ им. Н.Э. Баумана и в настоящий момент внедрены в АО «Композит». В 5 главе диссертации А.Н. Муранова решается задача разработки смеси связующего на основе полимеров отечественной номенклатуры, пригодных для растворно-термического способа удаления из композиционных порошково-полимерных заготовок. Для использования в качестве компонентов разрабатываемого связующего выполнен анализ свойств различных типов и марок восков и полипропиленов отечественной номенклатуры. 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 отечественных марок полипропилена и воска для смеси связующего.

Разработанный в диссертации Муранова А.Н. состав связующего на основе отечественной компонентной базы успешно прошел опытно-технологическую апробацию в полном производственном цикле РИМ-технологии (от изготовления фидстока до получения печённых образцов) и оказался пригоден для использования с порошковыми наполнителями различной морфологии и химической природы частиц керамики.

Начальник отделения керамоматричных
композитов и окислительноустойчивых покрытий, к.т.н.

Богачев Е.А.