

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

ПАРХОМЕНКО Андрей Валерьевич

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ГРАНУЛЯТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ
ПО МІМ-ТЕХНОЛОГИИ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор А.П. Амосов

Самара – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МІМ-ТЕХНОЛОГИИ	14
1.1. Анализ предполагаемой области применения разрабатываемого МІМ-гранулята	17
1.2. Проблемы развития и распространения МІМ-технологий	19
1.3. Требования к металлическим порошкам для МІМ-технологий	22
1.4. Требования, предъявляемые к связующим веществам в составе МІМ-гранулята	31
1.5. Основные требования, предъявляемые к МІМ- грануляту	39
1.6. Изготовление гранулята	41
1.7. Точность деталей, изготавливаемых по МІМ-технологии.....	44
1.8. Выводы по главе 1	51
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	54
2.1. Исследуемые изделия и материалы	54
2.2. Технология получения отечественного гранулята	61
2.3. Методики испытаний и исследовательское оборудование	65
2.4. Выводы по главе 2	68
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ИМПОРТНОГО ГРАНУЛЯТА САТАМОЛD® ДЛЯ МІМ ТЕХНОЛОГИИ	69
3.1. Морфологический состав и размер частиц металлической части гранулята	69
3.2. Исследование фазового состава гранулята	69
3.3. Исследование полимерной части гранулята	72
3.4. Исследование физических и реологических свойств гранулята.....	79
3.5. Выводы по главе 3	80
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ГРАНУЛЯТА НА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ КАРБОНИЛЬНОГО ЖЕЛЕЗА	81
4.1. Определение влияния технологических параметров на процессы смешивания и формования гранулята.....	81

4.2. Определение оптимального соотношения между металлической и полимерной частями	84
4.3. Исследование микроструктуры гранулятов.....	93
4.4. Исследование физических свойств гранулята	97
4.5. Дифференциально-термический анализ разработанного гранулята	100
4.6. Исследования свойств спеченных заготовок, изготовленных из разработанного гранулята.....	103
4.7. Исследование свойств стальных образцов без термической обработки	105
4.8. Исследование свойств стальных образцов после термической обработки	108
4.9. Зависимость свойств стальных заготовок от содержания связующих веществ в МІМ-грануляте.....	112
4.10. Выводы по главе 4	115
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ГРАНУЛЯТА НА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ	117
5.1. Разработка гранулята из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б	117
5.2. Разработка гранулята из порошка нержавеющей стали 12Х18Н10Т	126
5.3. Выводы по главе 5	129
ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И СОСТАВА ГРАНУЛЯТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА НА МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОМ ПРЕДПРИЯТИИ.....	130
6.1. Техничко-экономическое обоснование реализации собственного производства отечественного гранулята на машиностроительном предприятии	130
6.2. Влияние состава связующего в грануляте на повышение точности изделий при изготовлении по МІМ-технологии	138
6.3. Выводы по главе 5	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	144

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ	169

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области металлургии и машиностроения активно развиваются технологии получения металлических порошков и изделий из них. Большой интерес вызывает технология производства изделий путём инъекционного формования металлополимерных смесей и последующего спекания металлических порошковых материалов, получившая название Metal Injection Molding или МІМ-технология. Это результат объединения метода литья полимерных материалов под давлением с технологиями порошковой металлургии. Данная технология успешно применяется для серийного производства малогабаритных деталей сложной формы взамен традиционной трудоемкой технологии изготовления деталей путем механической обработки металлических заготовок.

Круг материалов для использования в МІМ-технологиях, обеспечивающих необходимые технологические, физико-механические свойства изделий на их основе, чрезвычайно ограничен. Свойства металлических порошков, являющихся ключевым компонентом гранулята, оказывают решающее влияние на характеристики итогового продукта, получаемого с использованием МІМ-процесса. Применение МІМ-технологии особенно оправдано для производства деталей из дорогостоящих металлов, таких как нержавеющие стали и титановые сплавы, где традиционные методы металлообработки до 80 % исходного материала переводят в отход, в то время как МІМ-технология демонстрирует коэффициент использования материала около 99 %. Таким образом, МІМ-технология позволяет значительно сберегать трудовые и материальные ресурсы в серийном производстве малогабаритных металлических деталей сложной формы. За рубежом ресурсосберегающая МІМ-технология широко применяется для нужд автомобильной, часовой, авиакосмической промышленности, бытовой электроники и информационных технологий, медицинской отрасли, большое распространение получила также на предприятиях оборонного комплекса.

Сырьем для МІМ-технологии является фидсток (feedstock) или гранулят – смесь мелкодисперсного металлического порошка с полимерным связующим и

специальными добавками (смазками и поверхностно-активными веществами). Полимерное связующее обеспечивает текучесть материала при литье, позволяя формировать изделия сложной геометрии, и придает отформованной заготовке необходимую механическую прочность. Качество гранулята имеет решающее значение для стабильного получения заданных параметров конечных МІМ-изделий. В настоящее время широкое применение нашли грануляты марки Catamold® фирмы «BASF» (Германия) со связующим каталитического типа удаления на основе полиформальдегида (полиоксиметилена), который обладает высокой технологичностью, механической прочностью, теплопроводностью и термостабильностью. Такая связующая система обеспечивает хорошее проливание деталей и сохранность геометрической формы изделия на последующих стадиях удаления связующего и спекания. Полученные из данного гранулята детали имеют высокие показатели прочности и твердости, высокие усталостные свойства и минимальные значения усадки. Для данных гранулятов имеется отлаженная технология производства, соответствующее оборудование, что в конечном итоге является гарантией высокого качества деталей и эффективности их производства.

Освоению перспективной ресурсосберегающей технологии инжекционного формования и спекания изделий из порошковых композиций в России препятствовало отсутствие на время начала работы по теме настоящего диссертационного исследования гранулятов оптимального состава и себестоимости, получаемых из компонентов, выпускаемых отечественной промышленностью. Немногочисленные частные компании, изготавливающие в России детали по данной технологии, работали на дорогостоящем импортном грануляте, в основном производства фирмы «BASF» (Германия). В связи с этим актуальной задачей была разработка составов и технологии изготовления МІМ-гранулятов из отечественного сырья с заданными показателями качества и минимальными затратами. Актуальность работы существенно возросла в последние годы при необходимости решения вопросов импортозамещения, когда использование зарубежных гранулятов стало затруднительным и невыгодным.

Целью работы является обеспечение получения методом инъекционного формования и спекания стальных деталей с заданным комплексом физико-механических свойств на основе разработки отечественных металлополимерных гранулятов с полиформальдегидным связующим за счет установления закономерностей влияния состава гранулятов и технологических режимов изготовления на их структуру, текучесть расплава, спекание, усадку и свойства спеченных изделий.

Объект исследования: металлополимерный гранулят на полиформальдегидном связующем для изготовления стальных деталей по МПМ-технологии.

Предмет исследования: установление взаимосвязей состава и структуры металлополимерной композиции и режимов её обработки с физико-механическими, реологическими и эксплуатационными свойствами гранулятов, предназначенных для изготовления стальных деталей.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Исследовать состав, структуру, плотность и реологические свойства импортного гранулята Catamold® 42CrMo4 как прототипа для разработки отечественных металлополимерных гранулятов.

2. Обосновать выбор отечественных металлических порошков, полиформальдегидного связующего и технологических добавок для получения гранулятов с заданными реологическими свойствами.

3. Установить влияние соотношения металлической и полимерной фаз, а также содержания полиформальдегида, полиэтиленов высокого и низкого давления, парафина и стеариновой кислоты на структуру и показатель текучести расплава металлополимерных гранулятов.

4. Разработать экспериментальную лабораторную установку и определить с ее помощью рациональные составы и технологические параметры получения отечественных гранулятов на основе порошков карбонильного железа, сталей

09X16H4Б и 12X18H10Т, обеспечивающие заданный диапазон показателя текучести расплава и однородность структуры.

5. Исследовать структуру, плотность, твердость, прочностные и пластические характеристики стальных изделий, полученных из разработанных гранулятов, после формования, удаления связующего, спекания и термической обработки.

6. Установить влияние состава связующего, включая содержание полиэтилена высокого давления, на усадку, плотность, твердость и размерную точность спеченных стальных изделий.

7. Подтвердить промышленную применимость разработанных гранулятов и оценить технико-экономический эффект их использования в серийном производстве деталей по МИМ-технологии.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности влияния содержания отечественных полимерных компонентов (полиформальдегида, полиэтиленов высокого и низкого давления, парафина и стеариновой кислоты) на показатель текучести расплава гранулятов на основе отечественных порошков карбонильного железа, нержавеющей сталей 09X16H4Б и 12X18H10Т, что позволило регулировать показатель текучести отечественных гранулятов до заданного диапазона 200-500 г/10 мин.

2. Установлены рациональные соотношения металлической и полимерной фаз в отечественных гранулятах с полиформальдегидным связующим, обеспечивающие формирование однородной металлополимерной структуры и получение после спекания стальных изделий с комплексом свойств, соответствующим требованиям ГОСТ Р 59651-2021.

3. Показано влияние содержания полиэтилена высокого давления в составе связующего на усадку и размерную точность спеченных стальных изделий; установлено, что изменение содержания ПЭВД с 1,50 до 1,56 % позволяет повысить точность изделий с качества h10 до h9 при сохранении допустимых физико-механических свойств.

Практическая значимость работы:

1. Результаты диссертационной работы внедрены в АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко» (г. Заречный, Пензенская область) для серийного производства деталей по МПМ-технологии (акт внедрения от 30.03.2026 № 17-27/693). Эти результаты использованы при разработке технологических регламентов изготовления гранулятов из порошков сталей: 09X16H4B, 12X18H10T, 20X13, 30X13, 03X17H14M2 (316L), 38XM и карбонильного железа. Грануляты обеспечивают изготовление стальных деталей, удовлетворяющих требованиям технической и конструкторской документации. Общий объем производства гранулятов на полиформальдегидном связующем составил в 2025 году около 400 кг.

2. Технико-экономическое обоснование реализации собственного производства отечественных гранулятов в АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко» показало, что применение МПМ-технологии позволяет добиться снижения себестоимости готовой продукции в 2-7 раз по сравнению с традиционными методами механической обработки стальных заготовок, и годовой экономический эффект в 2025 году составил около 35 миллионов рублей.

3. Предложен метод, позволяющий регулированием содержания полиэтилена высокого давления в составе связующего, а также изменением его отношения к металлической фазе, получать спеченные детали по МПМ-технологии с величиной усадки, обеспечивающей размеры в пределах 0,03 мм от номинала, что соответствует допуску по качеству h9.

4. Внедрение результатов диссертационной работы в АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко» показало, что внесен важный вклад в решение проблемы импортозамещения поставок зарубежных гранулятов для ресурсосберегающей МПМ-технологии, так как теперь российские предприятия могут использовать полученные результаты по разработке составов и технологии изготовления МПМ-гранулятов из отечественного сырья с заданными показателями качества.

Методология и методы исследования. Исследования выполнены с использованием основных положений материаловедения, порошковой металлургии, химии полимеров, технологии термической обработки, технологии литья пластмасс, а также с применением современных методов исследования свойств материалов и веществ, таких как рентгенофазовый, электронно-микроскопический, дифференциально-термический, термогравиметрический, фотометрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, а также оптико-эмиссионная и инфракрасная спектрометрия при исследовании исходных и полученных материалов и сопоставлением полученных данных с результатами научных исследований других источников.

Личный вклад автора

Личный вклад заключается в участии в постановке целей и задач, разработке методологии исследования. Автор выполнил патентный поиск, в рамках которого рассмотрено более 100 иностранных патентов и выявлен основной патент для гранулятов фирмы «BASF» марки Catamold® на основе полиформальдегидного связующего, участвовал в создании экспериментальной установки для изготовления отечественных гранулятов для МІМ-технологии, провел эксперименты по установлению фундаментальных связей состава и структуры металлополимерных композиций с физико-механическими, реологическими и эксплуатационными свойствами гранулятов из отечественных компонентов, обработал и интерпретировал результаты, участвовал в формулировке всех основных положений, определяющих научную новизну и практическую значимость работы, в изготовлении опытных партий гранулятов из отечественных компонентов, подготовке научных публикаций и представлении результатов работы на конференциях. Основные экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Достоверность полученных результатов подтверждается: значительным объемом экспериментальных данных (изготовлено и исследовано более 30 партий гранулятов различных по составу и соотношению металлического порошка и связующих компонентов); проведением испытаний механических свойств

неспеченных и спеченных заготовок на трех образцах из 3 партий гранулятов, проведением исследований зависимостей физических свойств спечённых образцов от содержания и состава связующих компонентов на 7 партиях гранулятов, что обеспечивает статистическую значимость выборки; использованием современного сертифицированного, аналитического и испытательного оборудования, что гарантирует высокую точность и объективность получаемых данных; использованием аттестованных методов и методик при проведении экспериментов; отсутствием противоречий полученных данных с фундаментальными теоретическими положениями и результатами исследований, опубликованными ведущими отечественными и зарубежными учеными в данной области; публикацией основных данных в высокорейтинговых научных журналах, докладами и обсуждениями результатов на конференциях; внедрением результатов работы на производстве.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния компонентного состава отечественных металлополимерных гранулятов на основе полиформальдегидного связующего на показатель текучести расплава, заключающиеся в его повышении при введении парафина и стеариновой кислоты и регулировании при введении полиэтиленов высокого и низкого давления до диапазона 200-500 г/10 мин.

2. Рациональные составы отечественных гранулятов на основе порошков карбонильного железа, сталей 09X16H4Б и 12X18H10Т с полиформальдегидным связующим, обеспечивающие однородное распределение металлической и полимерной фаз, заданные реологические характеристики и получение спеченных стальных изделий с физико-механическими свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ Р 59651-2021.

3. Технологические параметры получения гомогенной металлополимерной композиции гранулята, включающие последовательное смешение компонентов при нагреве от 140 °С до 210 °С со скоростью 1 °С/мин и формование смеси при давлении 15-20 МПа, обеспечивающие равномерное распределение связующего и металлического порошка.

4. Установленная зависимость усадки, плотности, твердости и размерной точности спеченных стальных изделий от содержания связующего и полиэтилена высокого давления в грануляте, позволяющая обеспечить размерную точность изделий до качества h9.

5. Результаты промышленной апробации разработанных отечественных гранулятов, подтверждающие возможность их применения для серийного изготовления стальных деталей массой от 0,5 до 80 г и снижение себестоимости готовой продукции в 2-7 раз по сравнению с традиционной механической обработкой.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: всероссийские научно-технические конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении» (11-17 ноября 2010 г., г. Самара), (25-28 октября 2011 г., г. Самара), (10-12 апреля 2024 г., г. Самара), (08-10 апреля 2026 г., г. Самара); III Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (31 октября-02 ноября 2011 г., г. Тамбов); 4-я научно-техническая конференция «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (28-30 марта 2012 г., г. Самара); XXXII Молодежная научно-практическая конференция «Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания» (15 апреля 2016 г., г. Новосибирск); XXIII Международная научно-практическая конференция «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований» (22 апреля 2016 г., г. Новосибирск); Всероссийская научно-техническая интернет-конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии в авиа-двигателестроении» (04-06 октября 2023 г., г. Самара); VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» (07-12 октября 2024 г., г. Пермь).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 работы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и 2 работы в

изданиях, входящих в реферативную базу SCOPUS, 5 работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в «Белый список» научных журналов.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 169 страницах, содержит 71 рисунок, 41 таблицу, список литературы из 174 наименований и 1 приложение на 1 листе.

ГЛАВА 1. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИМ-ТЕХНОЛОГИИ

В современном массовом производстве металлических изделий важное место занимают методы порошковой металлургии (ПМ). Традиционная порошковая металлургия (ТПМ) на протяжении десятилетий является основным способом получения конструкционных деталей и основана на одноосном холодном прессовании металлического порошка (смесей порошков) в закрытой пресс-форме с последующим спеканием. При этом цикл прессования занимает секунды, а коэффициент усадки при спекании составляет 1-2 %. ТПМ позволяет получать детали массой от нескольких грамм до нескольких килограммов, что делает ее универсальной для различных отраслей машиностроения. Только методом порошковой металлургии можно создать композиционные материалы, которые невозможно получить сплавлением из-за разницы в температурах плавления или несмешиваемости компонентов (псевдосплавы, твердые сплавы, фрикционные и антифрикционные материалы), а также изготавливать изделия из металлов с очень высокой температурой плавления (вольфрам, молибден, тантал), которые трудно или невозможно обрабатывать традиционным литьем. Данный процесс позволяет получать детали точной формы, не требующих сложной механической обработки, максимально приближенной к готовому изделию (безотходное или малоотходное производство) и является очень экономичным при производстве простых деталей (штулки, шестерни), производимых в огромных объемах. Коэффициент использования материала достигает 95-99 % в то время как при обработке резанием (точением, фрезерованием) большая часть металла уходит в стружку.

Наряду с многочисленными преимуществами ТПМ имеет ряд существенных недостатков. Так для ТПМ существуют технологические ограничения на сложность формы и габариты изделий. ТПМ ограничена двухмерным (вертикальным) прессованием в жесткой пресс-форме. Сложные формы (например, элементы с боковыми отверстиями) требуют дорогостоящих доработок или просто нереализуемы. Из-за трения между частицами и о стенки пресс-формы при прессовании плотность изделий, полученных классическим прессованием и спеканием, редко превышает 85-90 % от теоретической, что приводит к остаточной

пористости и, как следствие, к более низким механическим свойствам, чем у кованных или литых деталей, полученных из того же материала. [1]

Преодоление ограничений традиционной порошковой металлургии стало возможным благодаря развитию технологии литья металлов под давлением (МІМ-технологии), которая объединяет в себе метод литья расплавов полимерных материалов под давлением на термопластавтоматах и технологии порошковой металлургии и, соответственно, сочетает в себе сложность конструкции и точность пластмассовых изделий с прочностными характеристиками металлов и сплавов. Развитие МІМ-технологии позволило существенно расширить номенклатуру изделий, получаемых из металлических порошков.

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

1. Приготовление гранулята – композиции металлического порошка с полимерным связующим (в смесителе-грануляторе);
2. Инжекционное формование детали («зеленая» деталь) в полость пресс-формы на оборудовании для литья пластмасс – термопластавтомате;
3. Удаление связующего компонента («дебайдинг») из отформованной детали с использованием каталитических, термических способом или методом растворения.
4. Спекание пористой порошковой детали («коричневой» детали) в высокотемпературной печи (до 1650 °С) в контролируемой атмосфере (Н₂, N₂, Ar, воздух, вакуум). При этом достигается плотность детали порядка 95 % и более, а механические свойства, как правило, превосходят или эквивалентны свойствам деталей, полученных по технологии традиционной порошковой металлургии. При необходимости, после спекания деталь подвергается финишной механической и химико-термической обработке.

Использование метода литья под давлением при производстве достаточно сложных деталей в области изделий из пластмасс известно уже на протяжении многих лет. Одной из важных характеристик таких изделий является их относительная дешевизна. Однако для многих конструкционных целей эти

термопластичные материалы не обладают достаточными свойствами, отвечающим необходимым требованиям. Они сравнительно мягки, имеют ограниченную прочность и не устойчивы при высоких температурах.

Некоторые улучшения стали возможны при использовании твердых наполнителей, керамических или металлических порошков, но реальный прорыв произошел в конце 70-х, начале 80-х годов, когда была обнаружена возможность совмещения большого объема металлического порошка в смеси таким образом, чтобы пластик в данной смеси служил в качестве связующего вещества. При осторожном удалении связующего пластика оставалась металлическая или керамическая основа, которая, хотя и была хрупка, но могла быть обработана и прокалена почти таким же способом, как и традиционно спрессованные детали. После прокаливания МІМ-заготовки достигается плотность порядка 95 % и более и механические свойства, как правило, превосходят или эквивалентны свойствам деталей, полученным по технологии традиционной порошковой металлургии [2].

Сначала в качестве основы МІМ-композиций применялся керамический порошок или огнеупорные материалы [3, 4]. С середины 80-х годов XX века в качестве основы МІМ-сырья начал применяться металлический порошок. Такие композиции можно увидеть в патентах [5, 6]. Далее развитие данной технологии шло по пути совершенствования свойств конечных деталей посредством применения новых компонентов, определения оптимальных рецептур исходного сырья, оптимизации методик и режимов отдельных стадий процесса. Бурный рост потребления МІМ-деталей в США и странах Западной Европы приходится на конец 90-х годов, когда менее чем за год объем произведенной по этой технологии продукции удвоился. За 30 лет МІМ-технология прошла путь от экзотической и дорогой технологии, известной лишь узкому кругу специалистов, до массового промышленного процесса с годовым оборотом, оцениваемым в 5,32 млрд USD в 2024 году. Среднегодовые темпы роста за этот период составляли примерно 10-12 %, что значительно превышает рост многих традиционных отраслей промышленности. По прогнозам рынок МІМ-технологии достигнет 9,42 млрд USD в 2033 г, демонстрируя рост с 2026 по 2033 год – 7,21 % (рисунок 1.1).

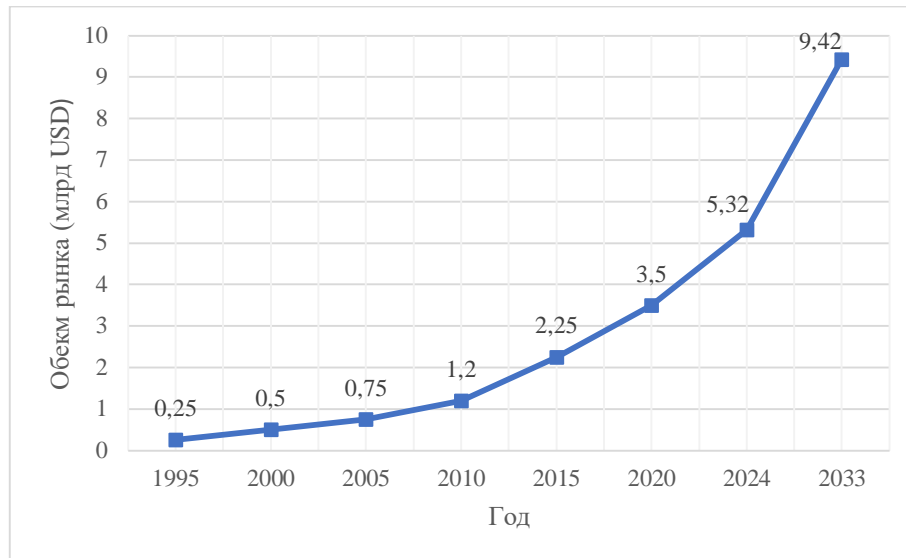


Рисунок 1.1 – Динамика глобального рынка МИМ-технологии [7]

1.1 Анализ предполагаемой области применения разрабатываемого МИМ-гранулята

Детали, изготавливаемые по МИМ-технологии, как правило, небольшие. Вес 80 % выпускаемых в мире деталей по данной технологии не превышает 40 грамм. Основные факторы, влияющие на себестоимость МИМ-продукции, – высокая стоимость исходных порошков и их смесей со связующим веществом, длительные циклы удаления связующего, сложное и дорогое прецизионное оборудование для спекания.

Следует отметить, что первые применения МИМ-технологии пришлись на оружейный сектор, где с ее помощью изготавливались различные мелкие детали стрелкового оружия. Высокий спрос на оружие и боеприпасы способствует увеличению потребности на точные и надежные металлические компоненты. Индустрия огнестрельного оружия является одним из перспективных секторов для роста рынка деталей, полученных по МИМ-технологии. Практически все производители огнестрельного оружия используют МИМ-технологии для упрощения производственного процесса с минимальными затратами. К распространенным деталям в этой отрасли относятся спусковые скобы, затворы, корпуса оружия, основание для прицела.

Одним из основных двигателей роста МММ-технологии является рынок бытовой электроники и потребительской техники. МММ-технология позволяет создать разъемы самой сложной формы, а также способствует все большей миниатюризации электронных компонентов.

В последние годы МММ-технология все больше используется в автомобильной промышленности – высокая сложность и прочность этих деталей делают их идеальными для изготовления турбонагнетателей, элементов зажигания, дверных замков, деталей рулевого управления, деталей трансмиссии.

Самым быстрорастущим сегментом в МММ-отрасли являются медицина и стоматология. По МММ-технологии изготавливаются биосовместимые имплантаты, сложные инструменты для малоинвазивной хирургии, протезы.

МММ-технология также широко применяется при производстве промышленного оборудования и инструмента, в оборонной и авиастроительной промышленности, при изготовлении компонентов для часов, спортивного инвентаря, ювелирных изделий. Растущий спрос на высококачественные компоненты по индивидуальному заказу в каждой отрасли стимулирует инновационное развитие МММ-технологии.

На рисунке 1.2 показаны области применения деталей, изготовленных по МММ-технологии

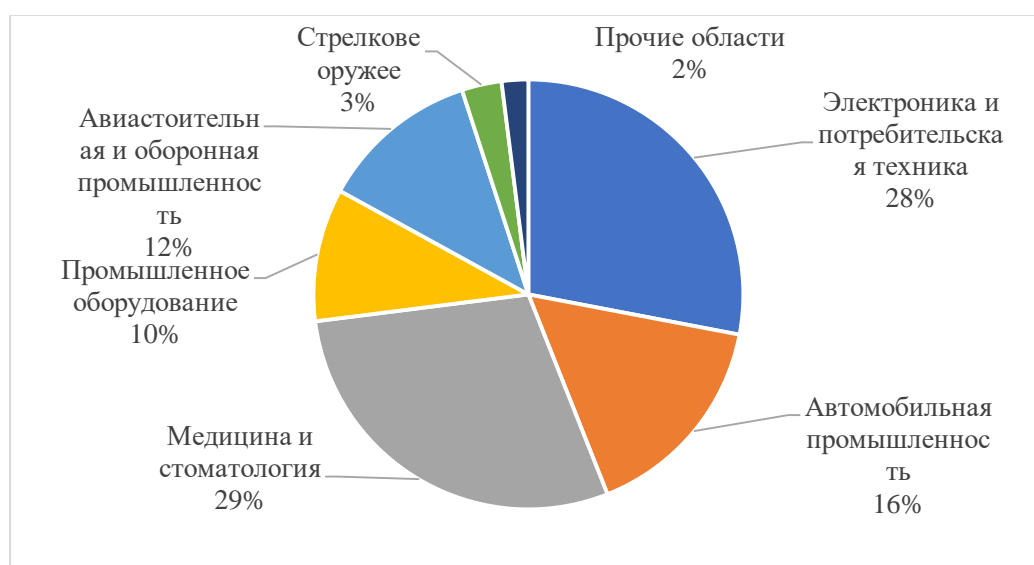


Рисунок 1.2 – Области применения МММ-деталей [8]

На рисунке 1.3 изображены примеры деталей, полученных по МПМ-технологии.



Рисунок 1.3 – Внешний вид деталей, полученных по МПМ-технологии [9]

Приведенные выше примеры реализации МПМ-технологий в современном производстве показывают, насколько различными могут быть требования, предъявляемые к МПМ-продукции. Соответственно уровень требований к материалам, из которых изготавливается данная продукция, может меняться в значительных границах.

1.2 Проблемы развития и распространения МПМ-технологий

Несмотря на значительный технологический прогресс, распространение и развитие МПМ-технологии сопряжено с рядом фундаментальных и прикладных сдерживающих факторов. Эти ограничивающие факторы можно систематизировать по следующим категориям:

1. Технологические и материаловедческие ограничения

- Реализация полного цикла МПМ-производства требует значительных капиталовложений в специализированное оборудование: высокоточные пресс-формы, многозонные печи для удаления связующего и спекания.
- Сложность управления процессом. МПМ-технология находится на стыке нескольких технологий: порошковой металлургии, реологии полимерно-

порошковых композиций и спекания. Необходимость точного прогнозирования и компенсации анизотропной усадки (15-25 %) на этапе проектирования оснастки требует применения сложного CAE-моделирования.

- Высокий риск возникновения дефектов. Критическими являются риски возникновения дефектов, таких как коробление, расслоение, образование пор и капиллярные трещины, что предъявляет повышенные требования к контролю качества на всех стадиях процесса.

- Ограничения по массе и габаритам изделий. Экономическая целесообразность технологии снижается при производстве крупногабаритных изделий (массой свыше 200-300 г), что ограничивает ее применение в сегментах тяжелого машиностроения.

2. Экономические факторы

- Нерентабельность мелкосерийного производства. Высокая себестоимость оснастки делает технологию рентабельной преимущественно в условиях крупносерийного и массового производства. Для мелких и средних тиражей (менее 5-20 тыс. единиц) традиционные методы (например, механическая обработка) имеют преимущества.

- Высокая конкуренция с альтернативными производственными методами. Станки с ЧПУ сохраняют доминирование для средне- и мелкосерийного производства деталей средней сложности, традиционное литье более экономично для крупногабаритных изделий, аддитивные технологии являются прямым конкурентом для производства прототипов, единичных изделий и деталей со сверхсложной геометрией, недоступной для МПМ-технологии [172-174].

- Длительный цикл подготовки производства. Период проектирования, изготовления и отладки пресс-формы может составлять несколько недель, что превышает аналогичные показатели для некоторых альтернативных процессов.

3. Рыночные барьеры

- Консерватизм проектировочного сообщества. Отсутствие достаточной осведомленности и исторического опыта применения МПМ-технологии среди

инженерного сообщества приводит к предпочтению традиционных, консервативных методов проектирования.

- Сложность стандартизации и верификации качества. Несмотря на наличие международных стандартов, обеспечение стабильного уровня качества от партии к партии остается сложной задачей. В высокорегулируемых отраслях (аэрокосмическая, медицинская) процесс сертификации МІМ-деталей может быть длительным и затратным.

- Ограниченная номенклатура сертифицированных материалов. Хотя ассортимент МІМ-материалов расширяется, он по-прежнему существенно уступает номенклатуре для обработки давлением или механической обработки.

4. Экологические аспекты

- Проблема утилизации связующего. Процесс дебайдинга, особенно с применением химических растворителей (каталитический дебайдинг), порождает вопросы экологической безопасности и требует создания замкнутых производственных циклов и систем рециклинга.

Таким образом, МІМ-технология функционирует в условиях жесткой межтехнологической конкуренции. Ее дальнейшая диверсификация и распространение напрямую зависят от преодоления указанных барьеров через расширение материаловедческой базы, разработку ресурсосберегающих методик производства оснастки и фундаментальных исследований в области реологии многокомпонентных смесей и кинетики спекания.

Наиболее острыми проблемами применения МІМ-технологии в России являются: низкое обеспечение сырьевой базой (отсутствие массового производства специализированных металлопорошковых составов из отечественного сырья), отсутствие отечественных производителей комплексных решений МІМ-оборудования, проблемы материаловедческого характера, связанные с отставанием отрасли, обеспечивающей разработку и серийный выпуск материалов со специальными свойствами, ограниченность внутреннего спроса на сложные многосерийные изделия, высокая капиталоемкость технологии и высокая зависимость от импорта.

Несомненно, отсутствие отечественного производства сырья также сдерживает развитие МИМ-технологии, особенно в отраслях ВПК, для которых использование зарубежных материалов не рекомендуется. Однако гораздо более весомой причиной является ограниченность марок материалов в предлагаемых на рынке гранулятах различных зарубежных фирм [10].

В рамках настоящей работы поставлена задача обеспечения сырьем МИМ-производства в машиностроительной отрасли, охватывающей выпуск деталей и узлов для систем автоматики, а также элементов вооружения и военной техники. Данная работа выполнялась в рамках совместных исследований и разработок ФГБОУ ВО «Самарского государственного технического университета» и АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко», входящего в Госкорпорацию «Росатом», направленных на решение ряда технологических проблем машиностроительной отрасли.

1.3 Требования к металлическим порошкам для МИМ-технологий

Перечень металлов, которые могут быть использованы в МИМ-технологии, неограничен – от низколегированных сталей до жаропрочных, коррозионностойких, высокопрочных сталей и сплавов, в том числе на основе меди, никеля, кобальта, титановых, интерметаллических, магнитных, прецизионных сплавов, а также нитридов, карбидов, боридов [10]. Более дорогие материалы являются наиболее перспективными с экономической точки зрения [11]. Это мнение основано на том факте, что в отличие от альтернативных процессов, которые включают механическую обработку, при МИМ-технологии практически не образуется отходов, что помогает компенсировать высокую стоимость получения порошков требуемой формы.

На рисунке 1.4 показано распределение применяемых в МИМ-технологии материалов.

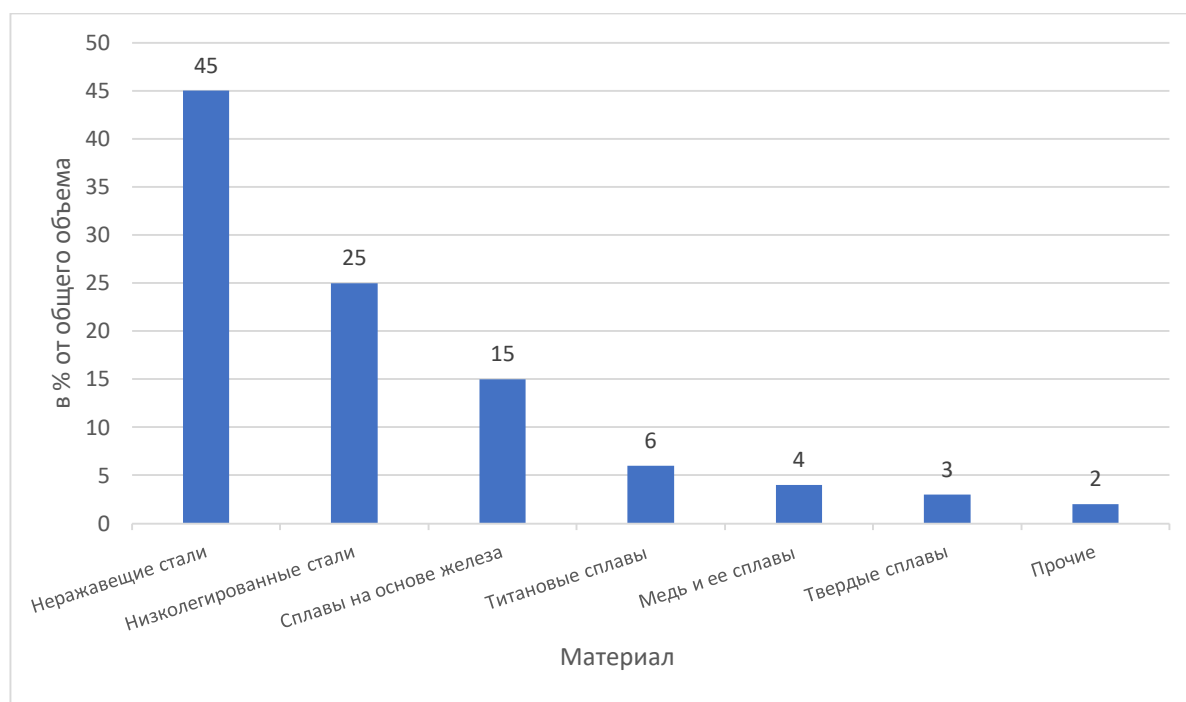


Рисунок 1.4 – Материалы, применяемые в МИМ-технологии [7]

Одним из наиболее распространенных и хорошо отработанных материалов в МИМ-отрасли являются порошки нержавеющей стали. Данные легированные стали остаются основой в МИМ-технологии благодаря оптимальному сочетанию коррозионной стойкости, механических свойств и технологичности, что делает их незаменимыми для применения в медицинских, промышленных и потребительских отраслях [12, 13]. В последних зарубежных научных работах часто встречается применение в качестве исходного сырья для МИМ-гранулята сферических порошков мартенситной нержавеющей стали 17-4PH [14-21]. Например, в работе [17] использовался газораспыленный порошок нержавеющей стали 17-4PH с размером частиц от 4,8 до 30 мкм. В исследовании [19] применялся водораспыленный порошок нержавеющей стали 17-4PH с формой близкой к сферической. В исследовании [20] использовались четыре различных порошка нержавеющей стали 17-4PH с различными размерами и формами частиц. Также широко применяются порошки аустенитных нержавеющих сталей. Так в работах [22] использовался порошок нержавеющей стали марки SUS316L со средним размером частиц $D_{50} = 10$ мкм, в работе [23] – распыленный водой порошок нержавеющих сталей марки SUS445J2 со размерами частиц от 5 до 6,5 мкм.

Порошки карбонильного железа, благодаря своим уникальным свойствам, были и остаются ключевым сырьем, в качестве основы смеси металлических порошков при производстве высокоточных деталей сложной формы по МИМ-технологии [10]. Использование данного порошка экономически оправдано в первую очередь для деталей, где требуются специфические магнитные или мягкие магнитные свойства. Чистое железо также можно считать перспективным материалом для биомедицинских применений [24]. Для массового производства деталей, требующих высокой прочности и износостойкости (инструменты, автомобильная отрасль) наиболее распространено применение низколегированных сталей на основе мелкодисперсных порошков железа правильной, сферической формы [25-26].

В последние годы широкое распространение в МИМ-технологии получили порошки титана и его сплавы, применение которых ориентировано на производство сложных, легких и высокопрочных деталей. Это связано с тем, что титан легкий, конструкционный материал, обладающий биосовместимостью, высокой прочностью и устойчивостью к коррозии. Однако изделия из него остаются сложными и дорогими в производстве [27].

В качестве исходного сырья для изготовления металлополимерной композиции для МИМ-технологии распространено использование порошков чистого титана [28, 29, 30] или титановых сплавов [31-36] с частицами сферической формы размером 7-45 мкм, которые обеспечивают высокую загрузку порошка в исходной смеси. Однако производство порошка со сферическими частицами определенного размера является дорогостоящим.

Наиболее часто в исследовательских работах последних лет встречается применение в качестве исходного сырья для МИМ-технологии недорогого и легкодоступного порошка гидрид-дегидрида титана (HDH), который имеет крупные частицы неправильной формы. Гидрид-дегидрида титана используется как в чистом виде [37, 38, 39], в виде легированных сплавов, например, HDH Ti-6Al-4V [40, 41], так и в смеси с порошком чистого титана правильной формы с более мелким размером частиц [42, 43]. По сравнению со сферическим порошком

Ti важной особенностью частиц этого порошка является то, что в большинстве частиц имеются поры и щели, которые поглощают излишки связующего, поэтому приходится использовать больше связующего. Данные исходные смеси за счет применения более дешевого порошка гидрида титана и HDH титана позволяют расширить применение титана в МПМ-технологии с экономической точки зрения, а также позволяют изготавливать образцы с повышенной твердостью и износостойкостью по сравнению с имеющимися на рынке материалами из чистого титана. Отрицательной стороной применения данных исходных порошков является повышенное содержание вредных примесей в смеси: кислорода и углерода, что негативно сказывается на свойствах конечных изделий – снижение прочности на разрыв и увеличении относительного удлинения образцов, увеличение пористости.

Одним из важнейших вопросов в МПМ-технологии применительно к титановым сплавам является контроль за содержанием в них кислорода и углерода в процессе производства. Так в исследовании [38] в качестве поглотителя кислорода при изготовлении деталей из порошка HDH Ti применялся порошок LaB6. В работе [42] в смесь газораспыленного сферического порошка CP-Ti и Ti-42Nb добавлялись порошки Zr и Y. Добавление редкоземельных (РЗЭ) элементов, таких как иттрий, является одним из возможных решений проблемы вредных примесей из-за их способности поглощать кислород. Эффективным в предотвращении окисления в процессе спекания изделий из титана также является добавление в металлополимерную композицию расплавленной соли KCl [44]. В другой работе предлагается ускорить стадию удаления связующего за счет использования ароматических соединений, таких как нафталин, антрацен и пирен, в комбинации с растворителями или связками, при которой содержание традиционного связующего является малым. Преимуществом этих ароматических соединений является их относительно низкие температуры плавления, что позволяет удалять их сублимацией при пониженных давлениях и температурах, значительно ниже их температуры плавления. В результате полученная спеченная деталь не загрязняется углеродом [45].

Также для получения МІМ-изделий со специфическими свойствами могут использоваться порошки твердых сплавов [46, 47], тяжелых сплавов [48, 49] порошки магнитных сплавов [50, 51], жаропрочных сплавов [52], порошки меди [53, 54], быстрорежущих (инструментальных) сталей [55].

В рамках данной работы свойства металлических порошков имеют основное значение, так как выбор порошка непосредственно связан с требованиями к конечному продукту МІМ-технологии. Анализ свойств связующего и остальных проблем получения гранулята и его последующей переработки также имеют большое значение, но являются вторичными процессами анализа и исследований. Первичным является определение требований к составу и характеристикам металлической фазы.

На сегодняшний момент не существует универсального способа получения порошков для МІМ-гранулята, так как очень широким является спектр требований к порошку, которые зачастую не могут быть реализованы в одном конкретном процессе. Основные характеристики, по которым предъявляются требования при выборе металлического порошка [56, 57]:

- химический состав;
- размер частиц и их распределение;
- форма частиц;
- площадь поверхности частиц.

Химический состав МІМ-порошков

МІМ-порошки, имеющие сложный химический состав могут быть получены тремя путями:

- смешиванием простых порошков, состоящих из одного химического элемента, например, порошки тяжелого сплава ВНЖ-95 [58];
- как сложные многокомпонентные порошки, состоящие из нескольких химических элементов, например, порошок нержавеющей стали [59];
- как гибридный материал из частичного количества сложного порошка, смешанного с простыми порошками, например, твердый сплав – смесь карбида вольфрама и кобальта [60].

Основным требованием по химическому составу, предъявляемому сегодня к порошкам для МІМ-технологии, является полное соответствие требованиям нормативных документов на применяемый материал (ГОСТы, технические условия).

Большое значение для получения высококачественных МІМ-изделий имеет ограничение содержания вредных примесей [61, 62]. Так, присутствие кислорода в исходных частицах порошка может привести к изменению поверхностной энергии металла в процессе спекания, усилению механизма испарения и конденсации, способствовать сохранению межчастичных границ и увеличению пористости в изделиях. Особенно сильное воздействие на устойчивость межчастичных границ оказывает кислород, когда он находится в виде трудновосстанавливаемых оксидов [63]. Изменение концентрации оксидов в изделии в основном происходит на стадии спекания и его содержание увеличивается с повышением температуры спекания [64]. При их наличии даже длительная обработка путем восстановительного отжига в атмосфере водорода не обеспечивает полного удаления кислорода и оксидов. Необходимо отметить, что требования по химическому составу порошков тесно связаны с требованием гомогенности распределения элементов.

К сожалению, технологии механического смешивания не гарантируют высокогомогенного распределения элементов в составе смеси и требуют применения смачивающих жидкостей или стабилизаторов. Для достижения в гетерогенных спеченных сплавах тонкого и равномерного распределения компонентов структуры процесс смешивания нужно вести так, чтобы состав смеси по возможности приближался к случайному (статистическому) распределению. Это возможно лишь при одинаковом кинетическом поведении всех частиц. В противном случае наряду со случайными возникают и систематические перемещения, приводящие к расслоению компонентов. В связи с этим, все большее значение при развитии МІМ-технологий в области сплавов с определенными электрическими и магнитными свойствами приобретают металлические порошки с ограниченным в более узких пределах химическим составом и более высокими требованиями к гомогенности распределения химических элементов в объеме

сплава, что реализуется на основе химических технологий получения высокодисперсных порошков с возможностью микролегирования сплавов [63, 65]. Разработка новых сплавов на основе таких технологий отражает новую тенденцию развития МІМ-технологий в области машиностроения.

Размер и форма частиц металлического порошка

Форма частиц порошка влияет на реологические свойства смеси порошок – связующее, а также на сохранение формы детали во время термической обработки. По форме частиц порошки делятся на три основные категории: сферические, неправильной формы и угловой формы [62, 65]. Частицы неправильной формы увеличивают прочность изделия после удаления связки, но понижают плотность упаковки, повышают вязкость смеси и уплотнение при спекании. Кроме того, при использовании таких порошков требуется большее количество связующего, так как выступы и грани на таких частицах ухудшают скольжение частиц относительно друг друга. Такие частицы способствуют появлению избыточной пористости в спеченных деталях. То же самое применимо к сферическим частицам с негладкой поверхностью, имеющим выступы и выемки на поверхности [66].

Сферические частицы с гладкой поверхностью являются оптимальными применительно к МІМ-технологии из-за более высокой плотности упаковки, более низкой вязкости потока и изотропного уплотнения при спекании. Данная структура способствует локализации и равномерности распределения легирующих компонентов сплава именно на поверхности гранулы, что в итоге приводит к повышению эксплуатационных характеристикам изделий [52]. Однако сферические частицы уменьшают прочность изделия после процесса удаления связующего. Таким образом, наибольшее преимущество в МІМ-технологии имеют смеси сферических частиц и частиц неправильной формы [67, 68].

Средний размер частиц порошка также является важным в МІМ-технологии. Хорошо известно, что более тонкие порошки агломерируются легче, чем более грубые, поэтому они являются наилучшим выбором для МІМ-технологии, но здесь существует большое количество ограничивающих фактов [69]. Так минимальный

размер частиц ограничивается свойствами текучести смеси порошок-связующее. При повышении температуры смесь, состоящая из частиц порошка меньшего размера, становится менее текучей, что негативно может повлиять на процесс инъекционного формования. Кроме того, стоимость порошка значительно растет с уменьшением размеров его частиц, что неприемлемо с экономической точки зрения. Максимальный размер частиц ограничен показателем конечной плотности спеченного изделия. Чем выше размер частиц порошка, тем меньше вероятность получить высокую плотность спеченной заготовки [62]. Рекомендованный минимальный размер частиц металлического порошка для МПМ-технологии составляет 1-5 мкм, а максимальный не превышает 38-45 мкм. Так, например, гранулят фирмы «BASF» на основе карбонильного железа и полиацетали состоит из тонкого металлического порошка сферической формы со средним размером частиц 5 мкм [56].

В работе [44] показано, что широкий диапазон гранулометрического состава способствуют лучшему уплотнению, так как малые частицы располагаются между большими частицами, но это приводит к более сложному разложению гранулята на стадии формования в связи с уменьшением однородности смеси порошок-связующее. Добавление в исходную смесь подходящего количества ультрадисперсного порошка значительно улучшает спекаемость изделий, что приводит к относительной плотности выше 98 % [70].

Как и параметр среднего размера частиц, площадь поверхности является важным фактором в прогнозируемом поведении заготовки при спекании, так как поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности, а спекание зависит от поверхностной энергии. Данный критерий также описывает межчастичное трение в порошке, так как высокая площадь поверхности соответствует большому количеству контактов между частицами на единицу массы или объема [62, 71]. Более высокая площадь поверхности порошка позволяет достичь лучшей реакции спекания и максимальной плотности спеченных изделий, но часто такие порошки более трудно смешиваются со связующим [72]. Регулированием формы и размера сферических и неравномерных частиц возможно

достичь высоких плотностей упаковки и специальных свойств изделий [41].

Основной тенденцией в развитии МІМ-технологий является расширение применения в составе гранулята металлических порошков дисперсностью до 1 мкм и менее. Наиболее распространенная сегодня технология получения порошков сложнолегированных сталей – газовая атомизация обеспечивает выход порошков дисперсностью 1-5 мкм не более 10-15 % [75, 76]. Основная масса порошка по данной технологии имеет дисперсность от 10 до 40 мкм и применяется, например, в технологии селективного лазерного спекания, но для МІМ-технологии неприменима.

В связи с этим продолжают работы по созданию конкурентоспособных промышленных технологий получения высокодисперсных порошков. Здесь можно выделить два направления работ: получение порошков дисперсностью от 100 нм путем механического помола в высокоэнергетических планетарных мельницах и методы металлотермического восстановления из расплава солей металлов. И в том и в другом случае первичные порошки имеют форму кристаллитов, что отрицательно сказывается на их последующей переработке в гранулят и на переработку по МІМ-технологии. Вместе с тем, нельзя признать абсолютно верными попытки доработки этих порошков до сферической формы путем плазменной сфероидизации, которая приводит к значительному уменьшению поверхностной активности частиц порошка и ограничивает возможность получения спеченных материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Например, в работе [75], показано, что при спекании тяжелого сплава ВНЖ-95 из порошков, дисперсностью 5 мкм и 100 нм в последнем случае показатели величины предела макроупругости и предела текучести получены в 2 раза более высокими. В работе [76] отмечено, что при спекании порошков тантала, ниобия, гафния, полученных магниотермическим осаждением из расплава хлорных солей металлов (кристаллиты размером до 100 нм), температура спекания снижается на 500-900 °С по сравнению с температурой плавления этих металлов. В связи с этим необходимо находить новые способы реализации

МІМ-технологии на базе несферических порошков, размерностью в диапазоне от 0,1 до 1 мкм. Большой интерес здесь может представлять технология осаждения полимерной связки на металлические порошки в среде сверхкритического диоксида углерода [77].

1.4 Требования, предъявляемые к связующим веществам в составе МІМ-гранулята

Состав связующего вещества и технология его удаления – главные отличия между различными МІМ-технологиями. Эти два аспекта являются главным предметом большинства патентов по МІМ-технологии. Выбор связующего критически важен для успешного МІМ-производства, но точные составы связующих и методы их изготовления в значительной степени являются секретами патентов. На основе проведенного патентного поиска, в рамках которого было рассмотрено более 100 иностранных патентов [78] были установлены основные требования, предъявляемые к связующему веществу для изготовления деталей по МІМ-технологии.

Первое требование к связующему веществу – обеспечить возможность течения частиц в полость матрицы. Связующее вещество обязательно должно смачивать поверхность порошка, способствуя смешиванию и формованию, поэтому широко применяются различные добавки, которые модифицируют (изменяют) характеристики смачивания. В этом отношении доказали свою эффективность межфазные связующие добавки, к которым относятся титанаты, силаны, фосфаты и стеараты [79].

Важнейшим показателем связующего является возможность его достаточно быстрого удаления, осуществляемого либо термодеструкцией, либо растворением, либо каталитическим разложением. Длительность цикла удаления связующего является одним из главных факторов, определяющих стоимость изделий и их конструкцию. Процент остатков компонентов связующего после процесса его удаления должен быть минимален [80].

Вязкость металлополимерной смеси в пределах 20-200 Па•с успешно обеспечивает поддержку дисперсного порошка во взвешенном состоянии без препятствия процессу формования. Необходимая вязкость металлополимерной системы обеспечивается использованием связующего с изначально низкой вязкостью, что позволяет смочить частицы порошка и заполнить имеющиеся пустоты. Для этого требуется, чтобы связующее имело низкую молекулярную массу [81].

Кроме придания низкой вязкости при высокой загрузке порошка, связующее вещество должно также препятствовать разделению или агломерации порошка. Большинство систем содержат как минимум два компонента связки с разным химическим строением.

Резкое увеличение вязкости смеси необходимо при охлаждении, чтобы сохранить форму изделия. Тем не менее, при температуре формования большое изменение вязкости при изменении температуры пагубно влияет на управление процессом и может стать причиной дефектов. Если вязкость слишком низкая, связующее вещество и порошок разделятся из-за большого усилия сдвига при формовании [82]. Термопластичные полимеры с меньшей длиной молекулярной цепи (олигомеры) в целом удовлетворяют требованиям хорошего формования [83].

Реологическое поведение гранулятов напрямую зависит от различных факторов (свойства полимерного связующего, вид и содержание порошкового наполнителя, совместимость связующего и порошка). Знание закономерности течения гранулятов является очень важным условием для достижения успеха при получении деталей по МПМ-технологии. Течение высоконаполненных порошком полимерных систем может очень сильно отличаться от течения чистых полимеров: в зависимости от скорости сдвига, по нестабильности (скачкообразности) течения, по возможности скольжения смеси по ограничивающим стенкам [84].

Связующее вещество и способ его удаления связующего вещества выбирают таким образом, чтобы уменьшить дефекты и ускорить процесс удаления связующего вещества. Во время первой стадии удаления связующего вещества, один из его компонентов необходимо удалить для того, чтобы открыть поры.

Первая стадия может быть выполнена путем экстракции растворителем, капиллярного впитывания, выпаривания, возгонки, каталитической реакции разложения или пиролиза. Оставшееся связующее вещество удерживает частицы вместе и сохраняет форму изделия на первой стадии удаления связующего вещества. Позже при нагревании остатки связующего вещества испаряются через открытые поры, преимущественно не создавая внутреннего давления, которое может стать причиной повреждения изделия из порошка. Эта последовательность стадий медленнее, чем прямое нагревание, но облегчает обработку по сравнению с использованием однокомпонентного связующего вещества [85, 86].

Обычно связующее вещество образовано, по меньшей мере, двумя основными компонентами: полимером или воском, которые лишь частично смешиваются между собой из-за различных молекулярных масс, химического состава и температур плавления, поэтому один компонент может быть селективно удален в процессе удаления связующего вещества. Второй компонент впоследствии удаляется за счет термической деструкции при нагревании до температуры предварительного спекания. Эти два компонента часто представлены в связующем веществе в приблизительно равных пропорциях. Это позволяет каждому из них сохранять взаимосвязь через структуру пор между частицами. Взаимосвязанность связующего вещества может поддерживаться только минимум при 20-30 % об. любого компонента. Поэтому наиболее удачный суммарный состав связующего вещества содержит от 80 до 50 % об. [87].

Термопластические и термореактивные соединения – два вида полимера, которые наиболее часто используются в МИМ-технологии [56, 88]. К термопластам относится большинство промышленных полимеров – полиэтилен, полистирол, полипропилен и воски [83, 90]. В 1991 г. была разработана связующая система для МИМ-технологии на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД), парафина и эфира борной кислоты [91]. Из остальных компонентов в связующих веществах чаще всех используются воски (парафин, пчелиный воск, карнаубский воск) [92, 93].

Несмотря на то, что указанные связки обеспечивают хорошие реологические свойства смеси порошок-связующее, композиции из них обладают существенными недостатками:

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

В качестве связки могут применяться реактопласты. Среди удачных разработок российских ученых в области МІМ-технологии нужно выделить предложенный В.А. Довыденковым уникальный состав металлополимерной композиции на основе металлических порошков их оксидов, углерода и термореактивной фенолформальдегидной смолы [94-100]. Главным отличием данных гранулятов является использование в них наряду с порошками металлов также порошков оксидов этих металлов, которые восстанавливаются углеродом, образующимся при термическом разложении связующего. При замене части дорогих металлических порошков их дешевыми оксидами стоимость сырья уменьшается на 20-30 %, а при использовании распыленного водой железного порошка возможно снижение стоимости МІМ-гранулятов в 2,5-3 раза. Данные составы обеспечивают более высокую скорость удаления связующего, что способствует снижению в несколько раз затрат на эту операцию и позволяет изготавливать более крупные толстостенные заготовки. Однако данное изобретение не направлено на повышение точности спекаемых заготовок.

Также известны методы связывания порошка с использованием растворимых термопластичных соединений [101]. Удаление связующего осуществляется путем погружения детали в воду [101, 102] или органический растворитель [103] и выдержки ее при температурах разложения связующего в течение длительного времени, после чего заготовку подвергают сушке в печах. Удаление связующего растворителя обычно состоит из двух стадий: растворения и диффузии. Стадия растворения — это когда растворитель находится в прямом контакте с растворенным веществом; следовательно, расстояние между ними небольшое. Со временем, когда поровые каналы расширяются во внутренние области сырых частей, что удлиняет путь удаления, скорость экстракции замедляется [104]. Для

сокращения времени дебайдинга растворимых связующих в качестве растворителя распространено использование диоксида углерода в сверхкритическом состоянии [105, 106]. Такая композиция описывается в исследовании [107], в котором в качестве связки используются органические растворимые полимеры (поливиниловый спирт, поливиниловый эфир, полистирол, винилацетат, и пр.), а также поверхностно-активные вещества и пластификаторы. Удаление связующего компонента происходит с использованием хлорсодержащих растворителей. В работе [108] в качестве растворимого связующего используются органические соединения, такие как ацетон и низшие спирты (пропиловый, бутиловый, метиловый, этиловый). В настоящее время широкое применение нашли связующие композиции на основе экологически чистого и водорастворимого термопластичного полимера полиэтиленгликоля (ПЭГ) [109, 110, 111]. Данное связующее облегчает процесс инъекции металлополимерной смеси в виду его высокой совместимости с мелкозернистым гранулометрическим составом металлического порошка. Добавление в металлополимерную смесь ПЭГ позволяет эффективно удалять остатки основного связующего на стадии процесса дебайдинга за счет образования равномерной пористой сетки внутри компактной структуры «зеленой» заготовки [112]. Данный метод производства металлополимерных композиций для МПМ-технологии пока не нашел широкого применения из-за неравномерного формирования взаимосвязанных пор, что часто приводит к неравномерной усадке и термической деформации самой детали на последующих стадиях обработки.

Основные преимущества связующих на водной основе: связующее почти на 90 % состоит из воды; не требуется значительный нагрев при формовании; не требуется отдельной стадии и оборудования для удаления связующего, так как удаление связующего происходит на стадии спекания; продукты удаления связующего не наносят вред окружающей среде; возможно изготовление деталей большой толщины. Но следует отметить, что применение связующих на водной основе ограничено только для смешивания с коррозионно-стойкими металлическими порошками [113].

Также представляет интерес применение полимерных связующих смесей для гранулятов с растворо-термическим способом дебайдинга. Такая композиция, состоящая из воск-полипропиленовой смеси, была разработана специалистами «Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана» [114]. Использование данного состава связующего более предпочтительно для формования полуфабрикатов с относительно крупногабаритными элементами, в которых существует риск образования усадочных дефектов. Однако применение данного состава нецелесообразно для формования композиционных полуфабрикатов с тонкостенными геометрическими размерами деталей [115, 116].

Другой способ удаления связующего – каталитический – производится в специальных печах для удаления связующих, в защитной среде инертного газа или в вакууме во избежание окисления. Для обеспечения полного извлечения связующей системы данный процесс выполняется определенными циклами – заготовка подвергается постепенному нагреву с постоянной по времени скорости нагрева, выдержке заготовки при определенных температурах, и последующее охлаждение образца до комнатной температуры. Каталитическое удаление связующего также часто совмещают с процессом окончательного спекания заготовки в печи для спекания. [117]. В качестве основы связующей системы наиболее часто используется связующая система на основе полиэтилена и парафина [118, 119]. В работе [120] исследовалось влияние полиэтиленов малой плотности, высокой плотности и их смеси в связующем на свойства спеченных деталей из нержавеющей стали 316L. Хуже всего показал себя полиэтилен малой плотности, лучше всего – полиэтилен высокой плотности, который был рекомендован для использования в связующем разрабатываемого МИМ-гранулята.

В иностранных работах широко распространен комбинированный метод удаления многокомпонентного связующего – на первой стадии происходит удаление компонентов методом растворения поверхностно-активного вещества и технологических добавок, обеспечивающих адгезию смеси порошка и связующего, необходимую вязкость исходной смеси, прочность «зеленых заготовок» после процесса литья под давлением, на второй стадии термическим или каталитическим

методом через образовавшиеся поры происходит удаление основного компонента связующего, которое должно быть нерастворимым, следовательно, оно должно обеспечивать способность сохранять форму заготовки в процессе удаления связующего растворителем [121, 122, 123].

Существенный прогресс в реализации надежной МИМ-технологии при крупносерийном производстве изделий с тонкостенными геометрическими размерами был достигнут, благодаря началу использования гранулятов каталитического способа дебайдинга со связующим на основе термопластичного полиформальдегида (ПФЛ).

Полиформальдегид (полиацеталь, полиоксиметилен) – один из наиболее жёстких конструкционных термопластичных материалов с высокими технологическими характеристиками, стабильностью и точностью размеров из-за минимального водопоглощения, высокой механической прочности и термостабильности, имеет высокую усталостную прочность, а также низкую ползучесть при высокой температуре [124]. Все эти качества как нельзя лучше подходят для инъекционного литья под давлением. Такая полиацетальная система обеспечивает хорошее проливание деталей и сохранность геометрической формы изделия на последующих стадиях удаления связующего и спекания. Полученные из данного гранулята детали имеют высокие показатели прочности и твердости, высокие усталостные свойства и минимальные значения усадки.

Сначала полиформальдегид в качестве связующего вещества использовался для приготовления композиций из неорганических порошков при изготовлении керамических формовок (огнеупоры, изоляторы и т. п.). Такие композиции описаны в зарубежных патентах [125-127].

Впервые в качестве связующего для МИМ-процесса полиформальдегид был применен немецкой компанией «BASF» в 1992 г. В патенте [128] была разработана металлополимерная композиция на основе металлического порошка и связки, состоящей из полиформальдегида и несмешивающихся с ним других полимеров (полипропилен, полиэтилен, полиолефины, виниловые полимеров ароматических кислот, полимеры виниловых эфиров алифатических кислот и т. д.), которые могут

быть удалены термически без остатка и служат для сохранения формы детали и ее целостности вследствие образования повышенной пористости после стадии удаления основного компонента связки – полиформальдегида. В связку также добавлялся диспергатор (стеариновая кислота или ее соли) для улучшения смачивания композиции. Данное изобретение является основным патентом для гранулятов марки Catamold[®] фирмы «BASF». Следует подчеркнуть, что с момента регистрации изобретения прошло более 30 лет и конкретный состав гранулятов Catamold[®] в нем не указан.

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

- гомо- и сополимеры полиформальдегида – триоксан, 1,3-диоксан [129];
- циклические эфиры или формали (бутандиол) [130];
- феноксосмолы, полиэфиры угольной кислоты [131];
- смеси органических соединений (сложные эфиры жирных кислот, парафин, полиэтиленовый воск, полипропиленовый воск, карнаубский воск, соединения поли-гликоля) с термопластичными смолами (полиэтилен, аморфный полиолефин, этилен и винилацетат, акриловые смолы и пр.) [132];
- смесь политетагидрофаруна и винилового эфира, алифатических карбоновых кислот, виниловых акрилатов [128].

Данные модификации применяются для улучшения реологических свойств системы «металлический порошок – связующее», увеличения гомогенности смеси, интенсификации и упрощения дорогостоящего процесса удаления связующего, а также для уменьшения рисков возникновения дефектов на деталях после процесса спекания (трещин, сколов, неровностей) и уменьшения усадки полученных изделий.

На основе указанных разработок фирмой «BASF» было организовано производство целой серии гранулятов Catamold[®] со связующим на основе ПФЛ которые получили широкое применение в различных странах при изготовлении деталей по МИМ-технологии.

1.5 Основные требования, предъявляемые к МІМ-грануляту

МІМ-материалы представляют собой сбалансированную смесь порошка и связующего вещества. Выбор правильного соотношения порошка и связки является основным фактором для успешного формования изделий по МІМ-технологии [133, 134].

Критическая загрузка твердых частиц – состав, где частицы упакованы настолько сильно, насколько возможно без внешнего давления, и все место между частицами заполнено связующим веществом. Это экспериментально определяемый параметр, который меняется в зависимости от каждой металлополимерной системы. Критическая загрузка твердых частиц соответствует частицам, трущимся друг о друга, то есть смесь свободна от пустот, но имеет очень высокую вязкость. С увеличением концентрации металлического порошка в грануляте его текучесть снижается. Этому способствует взаимное столкновение частиц порошка и возрастание сил трения связующего о частицы порошка при его течении [135]. При большем количестве порошка недостаток связующего вещества приводит к трудностям формовки, так как во время удаления связующего вещества возникают пустоты. Большой избыток связки также недопустим. Лишнее связующее вещество отделяется от порошка при формовке (тонкий слой связующего вещества между частицами) или образуется неоднородность в формованной заготовке. Самое важное, что большой избыток связующего вещества приводит к резкой усадке детали во время удаления связующего вещества, так как частицы не могут держаться на месте после удаления большого количества связки [134]. На практике при приготовлении МІМ-гранулята загрузка твердых частиц выполняется с немного большим количеством связующего вещества, чем при критическом уровне. Содержание металлического порошка в грануляте, как правило, составляет 50-70 об. % [57, 137, 138]. Оптимальная загрузка порошка должна быть на 2-5 об. % ниже критической [108].

Плотность засыпки порошка является первой величиной для определения критической загрузки порошка. Порошки, имеющие высокую плотность упаковки, требуют меньшее количество связующего вещества при формовке и лучше

спекаются. Для заполнения всех пор между частицами необходимо использовать смесь, каждая частица которой покрыта тонким слоем связующего вещества. После того, как толщина пленки в среднем станет равной около 0,07 мкм, она будет оказывать небольшое влияние на измеренную критическую загрузку для большинства частиц. Тем не менее, для высокодисперсных порошков, эта пленка может значительно повлиять на критическую загрузку порошка [139, 140].

Между порошком и связующим веществом находится тонкий поверхностный переходный слой, сформированный связями химической адсорбции. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются для соединения связующего вещества и порошка. Эти вещества используются для смазывания частиц друг с другом во время смешивания и формовки. Смачивающие вещества способствуют улучшению критической загрузки для частиц размером менее 10 мкм. Определение и добавление поверхностно-активных веществ – важные процедуры для более плотной упаковки связующего вещества в смеси. Требуются специальные процедуры смешивания для того, чтобы гарантировать, что поверхностно-активное вещество смачивало сначала порошок, а затем смоченный порошок смешивался со связующим веществом [141]. В качестве ПАВ наиболее широко применяется стеариновая кислота и низкомолекулярные воски [57, 113]. Оптимальное содержание стеариновой кислоты в полимерной смеси составляет 5 % масс. [142].

Заполнение пресс-формы в МИМ-технологии зависит от вязкости потока в полость матрицы. Это требует наличия специфических реологических характеристик смеси. Наиболее важным свойством является вязкость, которая определяет соотношение между напряжением сдвига и деформацией сдвига. Высокая вязкость делает процесс формования трудным. Низкая вязкость металлополимерной смеси позволяет уменьшить количество поверхностных дефектов и несплошностей в отливке [143]. Вторым свойством является эластичность (упругость). Эластичный материал, подвергнутый напряжению ниже предела текучести, имеет свойство «запоминать» форму, так что оригинальная форма восстанавливается, как только напряжение снимается. Грануляты для

инжекционного формования проявляют как вязкие, так и упругие свойства и называются вязкоупругими.

Вязкость может быть измерена различными способами. Для МІМ-технологии простым измерением является установление индекса или показателя текучести расплава (ПТР), который определяет массу гранулята в граммах, выдавленного из цилиндрической матрицы пластометра с заданным давлением в течение 10 минут [133].

Прочность гранулята чрезвычайно важная характеристика, так как после формования выполняется несколько операций перекладки (транспортировки) детали. Состав связующего вещества влияет на прочность, но не всегда высокая прочность связки переходит в высокую прочность формовки. Если рассматривать прочность чистого парафинового воска и полиэтилена, то последний прочнее. Тем не менее, когда каждый компонент смешивают с железным порошком, парафиновая восковая смесь будет иметь более высокую прочность [144]. Адгезия порошка и связующего вещества важна в определении возможного появления дефектов при перекладке. Соответствующие ПАВ гарантируют хорошую адгезию и существенно влияют на прочность формовки.

В виду существенного отличия теплофизических свойств МІМ-гранулятов со значительным содержанием металлического порошка от полимерных материалов они не позволяют использовать технологические режимы и оснастку, применяемые при литье полимеров, из-за гораздо более быстрого охлаждения формуемого гранулята в случае использования холодноканальной литниковой системы [145].

1.6 Изготовление гранулята

Когда порошок и связка выбраны, следующей задачей является смешивание этих компонентов. Критичным показателем в данном процессе является однородность гранулята, так как большинство неоднородностей не может быть исправлено на последующих стадиях МІМ-производства. Лучше смешивание получается при интенсивном сдвиге, но при этом не должно происходить повреждения частиц или перегрева связки. Правильно смешанный материал будет

состоять из однородно распределенного порошка в связке без внутренней пористости или агломератов. Неоднородность приводит к неравномерной вязкости, неровным (шероховатым) формовкам, трудностям при спекании [23].

Неоднородность (негомогенность) в МІМ-смеси проявляется в двух главных формах: отделение связки от порошка и разделение (расслоение, сегрегация). Порошки могут отделяться из-за различия в размере, форме или плотности. Отделение частиц от связки приводит к искажению (короблению) конечного продукта. Последствиями неоднородности являются повышенная вязкость смеси и пониженная плотность спеченных деталей [146].

Мелкие частицы или частицы с нерегулярной (неровной) формой требуют большего времени смешивания для достижения однородности. Мелкие частицы агломерируются, увеличивают время, необходимое для формирования однородной смеси, одновременно снижая максимальное содержание твердых веществ (загрузку порошка). Проблемы с агломерацией обостряются для частиц менее 1 мкм, особенно если форма неправильная. При наличии агломераций затруднено однородное смешивание.

Другой аспект связан с быстрой оценкой качества гранулята. Первый уровень оценки основывается на плотности. Если порошок, связка и процедура смешивания выбраны, плотность гранулята становится фиксированной (определенной) и обеспечивает простой критерий гомогенности. Любое отклонение реальной плотности от теоретической свидетельствует о неправильном составе. Получающаяся смесь должна быть тщательно проверена перед дальнейшим использованием. Эта предосторожность необходима, так как плотность является мерой загрузки порошка, которая влияет на точность размеров изготовленных деталей.

Обычно для МІМ-технологии применимо два варианта смешивания гранулята – сухое смешивание порошков и связки с последующим внесением этой предварительно подготовленной смеси в основной смеситель или подогрев связки в смесителе и добавление порошка в расплав связки. Сухое смешивание невозможно, если компонент – связка находится в расплавленном состоянии

(жидком) при комнатной температуре. В смесителях периодического действия последняя процедура применима, когда связка смешивается при нагреве, начиная с компонентов, обладающих наиболее высокими температурами плавления. Отобранные компоненты с более низкой температурой плавления добавляются при соответствующем понижении температуры, чтобы избежать их испарения или разложения. Во время смешивания возможно значительное тепловыделение из-за механической работы, поэтому должно быть предусмотрено управление температурой с учетом этого фактора. В двухшнековом смесителе температура поднимается на 15-20 °С от установленной из-за механической работы шнеков. Вероятность получения хорошо перемешанного гранулята возрастает, если в процессе смешивания порошок добавлять в смесь отдельными порциями [147]. Желательно окончательное смешивание делать в вакууме, чтобы полностью дегазировать смесь. Без вакуумного смешивания пузырьки воздуха будут прикрепляться к частицам и создавать дефекты в отформованной детали [148].

Гомогенность смеси может контролироваться через измерение крутящего момента или мощности смешивания. Когда в смеситель вводится порошок, крутящий момент увеличивается до высокого уровня, так как порошок холодный и плохо распределен в связке. Впоследствии, при продолжающемся сдвиге, крутящий момент достигает стабильной величины, что свидетельствует о гомогенности. Каждый раз с постепенным добавлением порошка крутящий момент резко возрастает. Неустойчивый крутящий момент указывает на плохую гомогенность смеси и, что нагрузка порошка выше критического значения. После смешивания гранулят выгружается из оборудования. Смесь может расслаиваться во время охлаждения или выгрузки, поэтому надо внимательно следить за тем, что смесь затвердела в гомогенном состоянии. Если возможно, смесь должна смешиваться во время охлаждения или последовательно смешиваться и гранулироваться с использованием экструдера [140].

Для гарантирования однородного смешивания без загрязнения также важна конструкция смесителя. Хорошее смешивание будет обеспечиваться, если все области в смесителе будут с одинаковым сдвигом. Для достижения этой цели

используются разные конструкции смесителей с интенсивным сдвигом, из которых самым успешным является двухшнековый экструдер, так как он соединяет интенсивный сдвиг с коротким временем пребывания при повышенных температурах. Он состоит из двух вращающихся навстречу друг другу конических шнеков, которые продвигают смесь вдоль нагреваемого корпуса и выдавливают смесь на выходе в шнур. Качество смеси определяется шагом шнека, рабочей температурой, скоростью и производительностью смесителя. Увеличенное время смешивания улучшает смесь, но разлагает полимер и увеличивает загрязнение. К сожалению, эта конструкция дорога, но имеет меньше проблем при производстве. С другой стороны, лопастные и двойные планетарные смесители более экономичны, но дают более низкую гомогенность.

Оценку качества смешивания лучше всего делать с использованием капиллярной реометрии. Смесь после двухшнекового смесителя показывает более низкую вязкость, свидетельствующую о более высокой гомогенности. Непрерывные или полунепрерывные смесители лучше всего подходят для крупносерийного производства только одного материала. В различных исследованиях типов смесителей, двухшнековый смеситель дал показатели снижения вязкости в 5 раз меньше по сравнению с сигма-лопастным смесителем [149].

Чтобы снизить загрязнение, материал, из которого изготовлен смеситель, должен быть гладким и очень твердым. Высокованадиевые инструментальные стали и боридные керметы показали наибольшую износостойкость. Нагрев в смесителе выполняется внешними нагревателями или в корпусах смесителей с двойными стенками за счет циркуляции нагретого масла или пара. На выходе смешанный гранулят охлаждается и формуется в таблетки (гранулы), обычно путем экструзии (выдавливания) через решетку [150].

1.7 Точность деталей, изготавливаемых по МІМ-технологии

МІМ-технология предусматривает получение изделий с определенными заданными свойствами – плотностью, прочностью, точностью и т.д. Основные

переделы при этом могут рассматриваться с одной стороны, как стадии последовательной консолидации (уплотнения) частиц твердой фазы с переходом из разобщенного состояния в порошок в компактное и с другой стороны, как процессы, изменяющие виды связи в пространственных структурах от точечных контактов и коагуляционных связей (в порошке или полуфабрикате) до широкого срастания по межфазовым и межкристаллическим границам, которые сопровождаются ростом прочности и усадкой.

Фирмой «BASF» приводится обобщенная величина усадки по всем трем стадиям процесса. Например, для марки гранулята Catamold® 42CrMo4 она составляет в среднем 21,6 %, для Catamold® 316LG – 16,29 % [151].

Для гранулятов с двумя различными наиболее распространёнными типами полимерного связующего (предназначенными для каталитического и растворотермического способа удаления) в диапазоне температур от -20 °C до $+125$ °C свободная объемная некомпенсируемая усадка гранулятов практически одинакова и составляет приблизительно 1,5 % [151].

На первой стадии технологии – прессование заготовки на термопластавтомате основным процессом, определяющим ее точность, является усадка металлополимерной смеси, обусловленная изменением ее плотности при переработке. Величина усадки может быть учтена при проектировании технологической оснастки, поэтому не влияет на точность изготовления изделий. Технологическая погрешность в основном зависит от колебания усадки, которая и определяет точность изготовления изделия [152].

Усадка отлитого изделия представляет собой разницу между размерами пресс-формы и размерами отливки (в охлажденном состоянии) относительно размеров пресс-формы. На примере изделия, отлитого из импортного гранулята [153], размеры пресс-формы увеличиваются примерно на 0,2 % при температуре обработки 130 °C по сравнению с комнатной температурой вследствие теплового расширения. Этот эффект является противоположным усадке. Далее изделие извлекается из пресс-формы при атмосферном давлении и при температуре пресс-формы. Размеры неспеченного изделия сразу после извлечения соответствуют

размерам пресс-формы в нагретом состоянии. Затем изделие охлаждается до комнатной температуры и в это время происходит изотермическая усадка по объему на 2,2 % и усадка по длине около 0,7 %. Таким образом, общая линейная усадка сырого изделия составляет около 0,5 %

Необходимо отметить, что усадкой металлической фазы в процессе прессования деталей на термопластавтомате управлять невозможно, так как она зависит только от объема металлической фазы в грануляте, то есть определяется свойствами сырья. При стабильном содержании фаз, данная усадка изменяться практически не будет. Усадка полимерной фазы, составляет всего 0,34 %, а ее колебания при переработке находятся в пределах тысячных долей процента. Управлять этой усадкой в процессе прессования в принципе возможно, изменяя параметры технологического процесса.

В работе [152] проведено исследование влияния технологических параметров (давление впрыска, температура расплава, температура формы и др.) на величину усадки термопластичных материалов. При этом сделан вывод, что самое разумное для повышения точности, это уменьшение колебаний технологических параметров процесса переработки полимеров.

Возможности регулирования параметров МПМ-литья по сравнению с литьем полимерных материалов еще более ограничены [154]. Это достаточно ограниченный диапазон температур пластификации. Для того чтобы избежать явления деструкции, температура нагрева цилиндра термопластавтомата должна быть в диапазоне от 170 °С до 190 °С [118]. Для сравнения, у полиэтилена низкого давления, в зависимости от показателя текучести, температура расплава может меняться от 160 °С до 350 °С, у полистирола от 170 °С до 230 °С. Между тем, температура расплава является одним из важнейших технологических параметров, устанавливаемых в зависимости от показателя текучести перерабатываемого материала. Чем больше ПТР – тем меньше температура расплава при литье [152].

Известно, что гранулят фирмы «BASF» торговая марка Catamold® поставляется с паспортизированным интервалом ПТР 200-500 г/10мин [155]. Практическая возможность нивелировать разброс этого показателя в процессе

литья на термопластавтомате за счет изменения температуры расплава небольшая, так как температурный диапазон составляет всего 20 °С.

Другой важнейший параметр МПМ-технологии – давление также не связан с изменением показателя текучести сырья [156]. По рекомендации фирмы «BASF», давление впрыска должно быть установлено на уровне предельного значения. В зависимости от геометрии пресс-формы максимальное гидравлическое давление впрыска может составлять от 60 до 180 МПа, чаще всего оно составляет 100 МПа [152]. При таких давлениях и температуре порядка 200 °С вязкость полимерного связующего растет, например, для полистирола увеличивается примерно в 135 раз [153].

Естественно, что такие сильные изменения технологических свойств необходимо учитывать при течении расплавов в процессе их переработки. Однако, как уже отмечалось, практические возможности управлять течением пластичной массы под давлением, представляющем на самом деле скольжение частиц металлической фазы друг относительно друга в слое пластификатора, весьма ограничены. По этой причине единственной возможностью обеспечить стабильность протекания процесса является ограничение разброса свойств исходного сырья – смеси ультрадисперсного металлического порошка с полимерным связующим и технологическими добавками.

Вторая стадия МПМ-технологии – удаление связующего. По мнению специалистов фирмы «BASF» [150], на данной стадии процесса усадка отсутствует, размеры заготовки до и после каталитического удаления связующего не изменяются. По своему назначению данный технологический переход выполняется с целью удаления из заготовки части материала без изменения ее конфигурации и размеров. Исходя из этого требования, подбирается состав связующего и способ его удаления из тела заготовки.

Выбранный прототип гранулята отличается каталитическим способом перевода связующего (полиформальдегида) из твердого в газообразное состояние. Процесс осуществляется в парах азотной кислоты при температуре в интервале от 100 °С до 110 °С. Режимы протекания процесса подбираются таким образом, чтобы

исключить возможность повреждения структуры укладки порошковых частиц. При этом газообразные молекулы формальдегида (CH_2O) последовательно отщепляются от макромолекулы полиформальдегида. Процесс идет от поверхности вглубь заготовки со скоростью 1-2 мм/час. Необходимо отметить, что структура полиформальдегида неоднородна по толщине отпрессованного изделия, так как скорость охлаждения расплава в процессе формирования заготовки различна по глубине формирующей полости. На поверхности изделия она мелкокристаллическая, а к центру размеры кристаллов увеличиваются.

На стадии удаления связующего происходит перераспределение напряжений, возникающих при кристаллизации расплава. Кроме того, необходимо учитывать, что из-за разности температурных коэффициентов линейного расширения металлической фазы и полимера металлическая структура заготовки испытывает сжимающие напряжения, которые при удалении связующего также перераспределяются между единичными элементами структуры. Хотя основным критерием нормального протекания процесса удаления связующего является отсутствие видимых трещин, расслоений и пластических деформаций отпрессованной заготовки, упругие деформации металлического каркаса обязательно сохраняются и оказывают влияние на характер протекания процесса спекания [157].

Таким образом, с точки зрения обеспечения точности, стадия удаления связующего является процессом, косвенно влияющим на усадку заготовки в процессе спекания и непосредственно – на отсутствие пластических деформаций, которые в конечном итоге могут привести к искажению объема заготовки за пределы допустимых отклонений. Основным технологическим требованием к данной стадии процесса является плавность протекания химико-температурных реакций. С этой точки зрения стабильность структуры заготовки имеет немаловажное значение. Таким образом, можно подтвердить важность стабильных свойств исходного сырья для данной стадии МІМ-технологии.

Третья стадия МІМ-технологии – спекание вносит основной вклад в изменение размеров заготовки. По данным фирмы «BASF» [142], усадка на данной

стадии достигает 14-20 %. Соответственно, величина усадки и отклонения по размерам, определяющие точность на данной операции, существенно выше, чем при прессовании. На величину усадки и ее стабильность при спекании влияют: пористость заготовки, дисперсность и форма частиц металлической фазы, химический состав и технология получения порошков, режимы и атмосфера спекания, дефекты структуры, обусловленные предшествующими процессами (прессование и удаление связующего).

Основной физический процесс при спекании – массоперенос (диффузия) вещества, обеспечивающий заполнение пор веществом. Процессам спекания сопутствует кристаллизация, существенным образом влияющая на свойства готовых изделий [158].

Поскольку получение пористой заготовки является одной из основных стадий МІМ-технологии, то характер пористости – объем и размеры межчастичных пор определяют исходное состояние, оказывающее влияние на кинетику спекания за счет изменения формы пор, их залечивания и полного исчезновения. Помимо пор, связанных с объемом удаленного связующего, металлические частицы порошков содержат большое число микропор, рыхлостей и т.п., которые при спекании могут перераспределяться внутри частиц, залечиваться, коалесцироваться и оказывать влияние на процессы, происходящие как на поверхности частиц, так и внутри них.

Спекание реальных заготовок представляет сложный процесс, зависящий от большого числа факторов, из которых особое значение приобретают межчастичные границы, их состояние, протяженность, а также межчастичная пористость [158].

Поскольку конечной целью МІМ-технологии является высокоточная сложная металлическая деталь, то на промежуточных стадиях процесса параметрами пористости необходимо управлять, понимая, что требования к стабильности параметров пористой матрицы такие же, как требования к точности конечного продукта. Необходимо отметить, что на стадии получения исходного сырья для МІМ-технологии – металлополимерного гранулята объемное

содержание полимерной матрицы должно строго нормироваться и контролироваться, поскольку колебания в составе гранулята неизбежно проявляются в параметрах пористости. Параметры полимерной матрицы определяются, прежде всего, укладкой металлической фазы гранулята. Поскольку объем пор определяется объемом связующего в грануляте, то для обеспечения правильного протекания процесса спекания со стабильной величиной усадки надо добиваться, помимо стабильности объема пористой матрицы, также равномерного распределения пор по объему заготовки. Для этого необходимо получить отпрессованную заготовку с равномерным распределением металлической и полимерной фазы. Помимо режимов прессования на этот процесс влияет конструкция литниковой системы, определяющая характер течения вязкой смеси расплава полимера с металлической фазой. Возможные негативные последствия этого процесса могут быть оценены с помощью современных систем инженерного моделирования [159, 160].

Наряду с характером распределения пор в теле заготовки на процесс спекания влияет и непосредственно размер межчастичных пор. Размеры пор зависят от размеров исходных порошков. В отлитой заготовке из дисперсных порошков основную массу составляют мелкие поры. Кинетика спекания обеспечивает в первую очередь исчезновение мелких пор. Наблюдается коалесценция пор, в результате которой средний размер пор увеличивается с ростом температуры и увеличением продолжительности спекания; форма пор от неправильной и разветвленной изменяется в сторону сферической [158]. Для традиционного прессования металлических порошков большое значение на кинетику залечивания межчастичных пор оказывает давление прессования, так как увеличение плотности прессовки способствует переход контактов между частицами от точечного к плоскостному. При МИМ-прессовании полимерная фаза играет роль упругого демпфера и форма контакта между частицами металлической фазы не меняется [156].

Таким образом, определяющим фактором, влияющим на технологические свойства МИМ-продукции на стадии спекания является структура и свойства

металлических порошков. Собственно, сама возможность реализации эффективной МІМ-технологии определяется наличием серийного производства недорогих металлических порошков в ограниченном диапазоне 1-10 мкм, сферической формы и высокоомогенной структуры.

Анализ факторов, влияющих на стабильность усадки по всем стадиям МІМ-технологии, и определяющих в конечном итоге размеры полученной конечной детали, позволят сделать несколько основополагающих выводов:

1. Поскольку основной определяющий фактор на стадии спекания - структура и свойства порошков, которые от партии к партии могут иметь определенные колебания, то при подготовке гранулята необходимо добиваться повторяемости этих свойств от партии к партии при изготовлении одних и тех же деталей. В связи с этим предпочтительно проводить подготовку порошков перед производством гранулята.

2. Возможности «аппаратного» воздействия на величину усадки на стадии прессования, в отличие от технологии переработки пластмасс, для МІМ-технологии сильно ограничены. Поэтому важно обеспечить работу на неизменных режимах прессования.

3. При спекании необходимо добиваться максимально возможной усадки, которая должна быть стабильной.

4. Величина усадки при спекании в значительной степени определяется межчастичной пористостью, которая зависит от объема связующего в грануляте.

1.8 Выводы по главе 1

1. Проведенный анализ проблем развития МІМ-технологий показал, что обязательным условием ее реализации в высокотехнологичных отраслях промышленности является организация производства металлополимерного гранулята, как начальной стадии сквозного технологического МІМ-производства. При этом состав и технология производства гранулята непосредственно связаны с требованиями, предъявляемыми к свойствам конечной продукции.

2. Сформулированы общие требования к исходным компонентам,

предназначенным для получения МІМ-гранулята, а также к основным технологическим операциям изготовления гранулята и спеченных из него изделий (смешение, формование, удаление связующего).

3. Выявлена основная тенденция по применению металлических порошков для МІМ-технологии – освоение технологий промышленного производства высокодисперсных порошков с жесткими требованиями по химическому составу, содержанию примесей, по гомогенности распределения компонентов. Стоимость таких порошков определяет и ограничивает область возможного применения МІМ-технологий. Установлено, что наиболее часто в МІМ-процессе применяются порошки нержавеющей стали и металлические порошки карбонильного железа, правильной, сферической формы с размером частиц не более 20 мкм.

4. Выявлена основная тенденция в развитии связующих для МІМ-технологии – поиск новых составов и композиций, обеспечивающих высокие технологические свойства гранулята при сохранении уникальных свойств высокодисперсных порошков.

5. Установлено, что основными промышленно реализованными системами являются: система каталитического разложения связующего (на полиформальдегиде) и система сольвентного (водорастворимого) связующего. Обе эти системы не свободны от недостатков, которые во многом могут быть компенсированы тщательным соблюдением составов и технологических регламентов получения и переработки гранулята. Выявлен наиболее перспективный вид связующего – полиформальдегид (полиацеталь), обеспечивающий высокое качество и прочностные характеристики конечных изделий.

6. Проведенный патентный поиск показал, что основным прототипом импортного гранулята с каталитическим методом удаления связующего следует рассматривать европейский патент EP №0465940 1992 года фирмы «BASF» (Германия) для гранулятов марки Catamold® фирмы «BASF».

7. Определены основные факторы, влияющие на стабильность усадки по всем стадиям МІМ-технологии. Показано, что, регулируя объем связующего,

можно добиться изменения величины усадки до величины, обеспечивающей необходимую точность размеров конечной детали. При этом большое значение имеет гомогенное распределение связующего в отпрессованной детали.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемые изделия и материалы

В соответствии с целью работы объектами исследования определены:

- металлополимерный гранулят на полиформальдегидном связующем для изготовления стальных деталей по МІМ-технологии;
- спеченные детали из металлополимерного гранулята на полиформальдегидном связующем, формируемые методом инъекционного литья металлополимерных смесей.

Для изготовления опытных партий гранулята в качестве металлической части был выбран порошок карбонильного железа. Данный порошок полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к МІМ-порошкам.

Карбонильное железо (КЖ) является идеальным прототипом металлической части для отработки методики получения МІМ-гранулята, так как имеет минимальное количество примесей и соответствует требованиям, предъявляемых к МІМ-процессу по дисперсности и гранулометрическому составу.

В качестве металлической части гранулята в данной работе использовался порошок карбонильного железа марки НМ (ТУ 2436-045-05807977-98) производства ООО «Синтез-ПКЖ», г. Дзержинск, Нижегородской области. На рисунке 2.1 представлена микроструктура порошка карбонильного железа марки КЖ-НМ. Гранулометрический состав карбонильного железа марки КЖ-НМ представлен марки КЖ-НМ на рисунке 2.2.

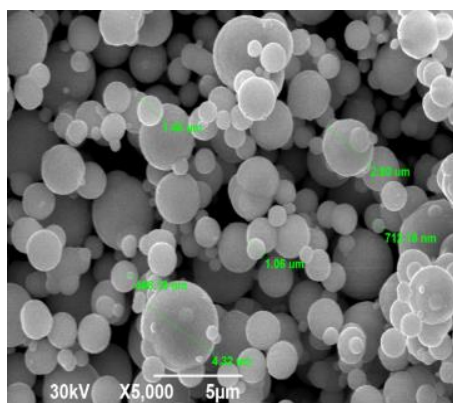


Рисунок 2.1 – Микроструктура карбонильного железа марки КЖ-НМ (x5000)

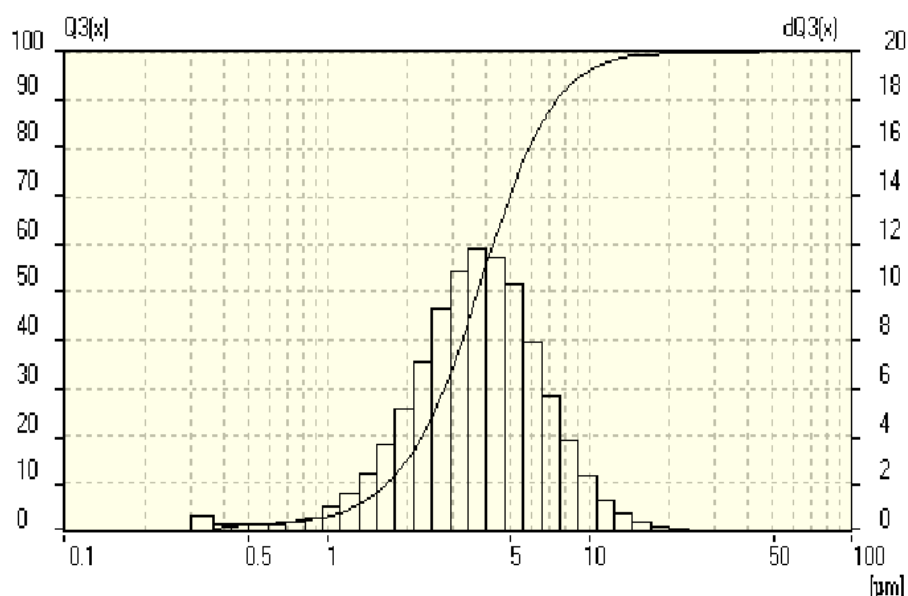


Рисунок 2.2 – Гранулометрический состав карбонильного железа марки КЖ-НМ

Карбонильное железо представляет собой мелкодисперсные частицы чистого металлического железа размером от 0,5 до 25 мкм ($D_{90} = 6-8$ мкм). Средний насыпной вес составляет от 3 до 4,5 г/см³. Удельный вес соответствует величине чистого железа. Форма частиц – монолитные сфероиды. Химический состав порошка: углерод (С) – 0,6-1,2 % по массе; кислород (О) – 0,4 % по массе; азот (N) – 0,9 % по массе; железо (Fe) – основа.

Для приготовления гранулята, соответствующего по составу хромомолибденовой стали к порошку карбонильного железа добавлялся феррохром высокоуглеродистый марки FeCr70C70 (содержание хрома – 67 %, углерода – 7,9 %) по ГОСТ 4757-91, размолотый в порошок. Микроструктура порошка FeCr70C70 представлена на рисунке 2.3, гранулометрический состав которого представлен на рисунке 2.4.

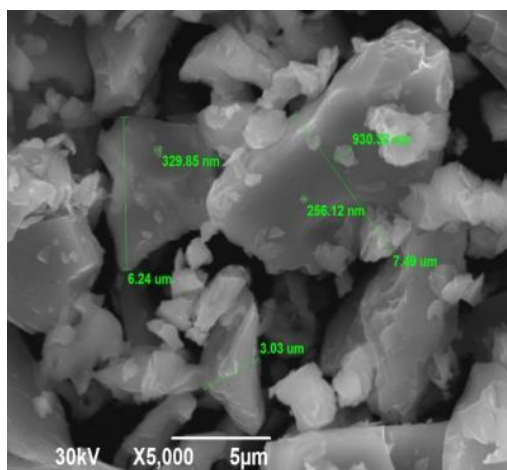


Рисунок 2.3 – Микроструктура порошка FeCr70C70 (x5000)

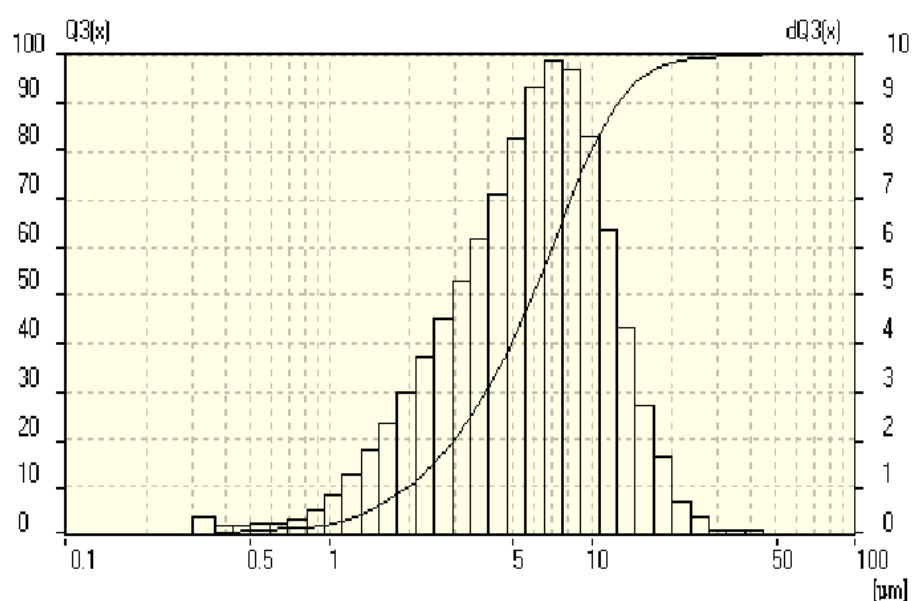


Рисунок 2.4 – Гранулометрический состав порошка FeCr70C70

Размер частиц FeCr70C70 находится в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкм. Форма частиц FeCr70C70 хлопьевидная, размером от 0,3 до 30 мкм, отдельные крупные частицы порошка отсутствуют.

Также использовался ферромolibден марки FeMo60 (содержание молибдена 59 %, углерода – 0,3 %) по ГОСТ 4759-89, размолотый в порошок. На рисунке 2.5 представлена микроструктура порошка FeMo60.

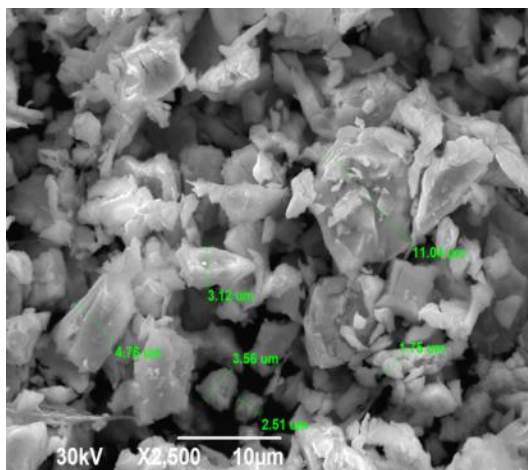


Рисунок 2.5 – Микроструктура FeMo60 (x2500)

На рисунке 2.6 представлен гранулометрический состав порошка FeMo60.

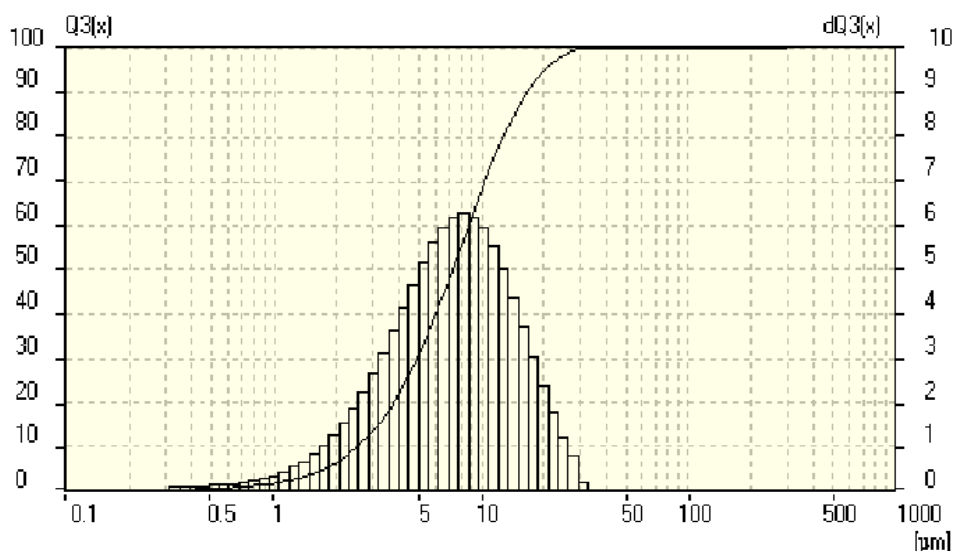


Рисунок 2.6 – Гранулометрический состав порошка FeMo60

Из приведенных фотографий можно сделать вывод что, размер частиц FeMo60 находится в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкм. Форма частиц FeMo60 хлопьевидная, размером от 0,3 до 40 мкм, отдельные крупные частицы порошка отсутствуют. Далее на центробежно-воздушном классификаторе модели ИГ-6УМ была выделена необходимая для работы фракция феррохрома и ферромolibдена размером до 5 мкм.

После получения положительного результата при изготовлении МИМ-гранулята на карбонильном железе ФГУП ПО «СТАРТ» им М.В. Проценко было представлено техническое задание на приготовление гранулята из

нержавеющей стали марки 09X16H4Б и марки 12X18H10T по ГОСТ Р 59651-2021 [161].

Для разработки гранулятов из порошка нержавеющей стали использовался сферический металлический порошок низкоуглеродистой нержавеющей стали марки 09X16H4Б по ГОСТ 5632-2014, полученный методом газовой атомизации, производства АО «Полема» (г. Тула) и сферический металлический порошок низкоуглеродистой нержавеющей стали марки 12X18H10T по ГОСТ 5632-2014, полученный методом газовой атомизации, производства НПО «Центротех» (г. Новоуральск).

Исходный порошок нержавеющей стали 09X16H4Б имел гранулометрический состав, представленный на рисунке 2.7. Размер основной массы частиц находился в диапазоне от 8 до 23 мкм.

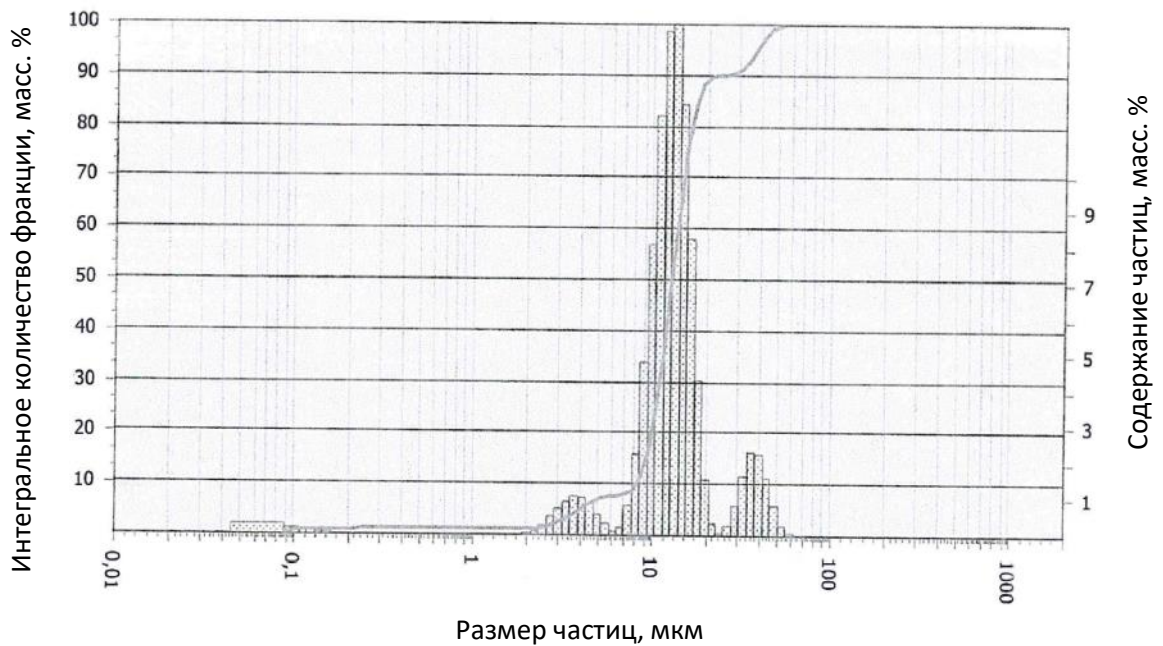


Рисунок 2.7 – Гранулометрический состав порошка нержавеющей стали 09X16H4Б

Исходный порошок нержавеющей стали 12X18H10T имел микроструктуру, представленную на рисунке 2.8.

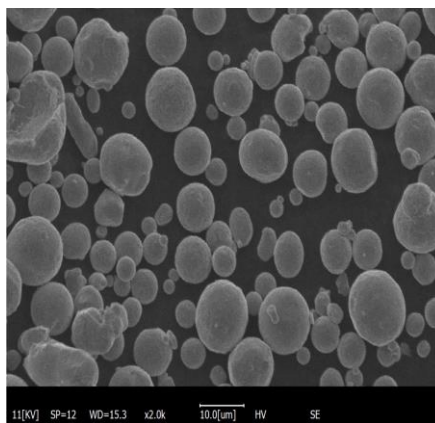


Рисунок 2.8 – Микроструктура порошка нержавеющей стали 12X18H10T
 Распределение частиц порошка 12X18H10T по размерам представлено на рисунке 2.9.

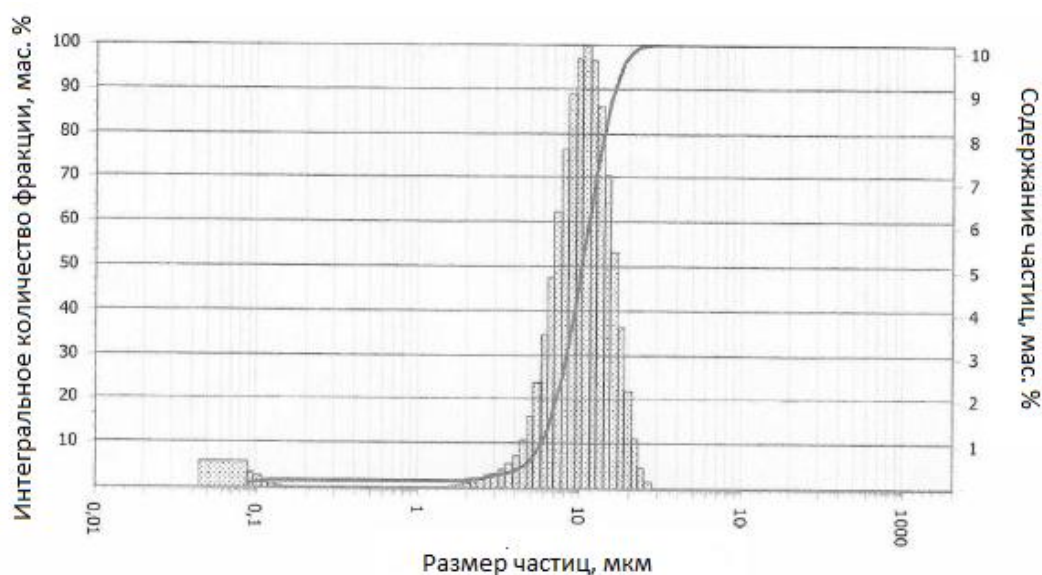


Рисунок 2.9 – Гранулометрический состав порошка нержавеющей стали
 12X18H10T

Основная масса частиц порошка 12X18H10T имеет правильную околосферическую форму с размером частиц в диапазоне от 5 до 25 мкм, 90 % частиц порошка имеют размер меньше 16,7 мкм.

Отечественным аналогом полимерного связующего материала полиоксиметилена (ПОМ) является полиформальдегид (ПФЛ). В настоящей работе применялся полиформальдегид марки Технасет А-110 (ТУ 2226-020-11517367) производства НПП «Полипластик», г. Москва. Основные характеристики полиформальдегида марки Технасет А-110 приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики полиформальдегида марки Технасет А-110

Наименование показателей	Значение
Массовая доля гранул размером 2-6 мм по длине и ширине, %, не менее	90
Показатель текучести расплава, г/10 мин	9,9
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	61
Температура расплава, °С	185-205
Ударная вязкость по Шарпи образца с нарезом, кДж/м ² , не менее	71

В качестве дополнительного компонента связующего в работе был использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД) 15813-020 по ГОСТ 16337-77, а также полиэтилен низкого давления (ПЭНД) по ГОСТ 16338-85 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань). Полиэтилен выпускается в виде гранул одинаковой геометрической формы в пределах одной партии с размером гранул 2-5 мм. Для базовых марок и композиций полиэтилена допускаются гранулы размером свыше 5 до 8 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,25 %, и гранулы размером свыше 1 до 2 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,5 %.

Для обеспечения однородности распределения компонентов в смеси и улучшения адгезии металлической и полимерной частей вводилась стеариновая кислота марки Т-32 по ГОСТ 6484-96 производства ОАО «НЭФИС КОСМЕТИКС» (г. Казань). Техническая стеариновая кислота представляет собой полупрозрачную, бесцветную или желтоватую массу, жирную на ощупь. Основные свойства приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные свойства стеариновой кислоты марки Т-32

Наименование показателей	Норма по ГОСТ
Внешний вид	Хлопья, порошок
Цвет	Белый с желтоватым оттенком
Механические примеси	Отсутствие
Прозрачность при температуре 70 °С	Прозрачная
Температура застывания, °С, не ниже	65
Массовая доля влаги, %, не более	0,2
Массовая доля золы, %, не более	0,02

Также для повышения пластичности смесевой композиции использовался

парафин нефтяной твердый марки П-2 по ГОСТ 23683-2021 производства ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». Парафин обладает низкой восприимчивостью к большинству реагентов, в расплавленном состоянии имеет малую вязкостью (таблице 2.3).

Таблица 2.3 – Основные свойства парафина П-2

Наименование показателей	Норма по ГОСТ
Температура плавления, С	Не ниже 52,0
Массовая доля масла, %, не более	0,80
Цвет, условные марки, не более	4
Запах	Отсутствие
Массовая доля серы, %, не более	Отсутствие
Массовая доля воды, %, не более	Отсутствие
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие
Содержание фенола	Отсутствие

При изготовлении гранулята из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б в качестве пластификатора использовался пчелиный воск по ГОСТ 21179-2000 – продукт жизнедеятельности пчёл, сложное органическое соединение. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки Е-901. Международное название – Veeswax. При температуре 35 °С воск становится пластичным. Плавится при температуре от 62 °С до 68 °С. При температуре свыше 120 °С воск начинает испаряться вследствие термической деструкции отдельных его компонентов. Гореть воск начинает при 300 °С. Удельный вес воска – 0,959-0,967. Твёрдость воска по Моосу – менее 1.

2.2 Технология получения отечественного гранулята

Выполнение данной работы было бы невозможно без разработки и изготовления лабораторного оборудования для изготовления опытных партий гранулята.

Предлагаемые поставщиками МПМ-оборудования промышленные установки по приготовлению гранулята позволяют работать только с большими объемами

исходных компонентов (от 10 кг) и не могут быть использованы для проведения экспериментальных исследований. В свою очередь представленное на рынке лабораторное оборудование в виду своих конструктивных особенностей применяется в основном для исследований полимерных материалов и не предназначено для изучения материалов, содержащих металлический порошок.

Прототипом для разработки лабораторного оборудования является универсальный смеситель – экструдер Haake Rheocord 90, включающий шнековый смеситель Rheomix 610 (рисунок 2.10), имеющий три зоны подогрева и работающий при температуре до 450 °С. Общий объем камеры 120 см³, рабочий объем (с ротором) – 70-100 см³.



Рисунок 2.10 – Смеситель Rheomix 610

Для отработки режимов и приготовления опытных партий отечественного гранулята на участке опытного производства Инженерного центра «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС) Самарского государственного технического университета на учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» была собрана установка [162], состоящая из двух основных частей:

- лабораторного смесителя вязкотекучих материалов с объемом смесительной камеры 20 см³;
- лабораторного ручного пресса для экструзии цилиндрического шнура

вязкотекучего материала.

На рисунке 2.11 показан общий вид смесителя с ультратермостатом.



Рисунок 2.11 – Установка смешивания исходных компонентов с ультратермостатом

Смеситель имел обогреваемую латунную оболочку с расположенными внутри ее самоочищающимися лопастями, с рубашкой для циркуляции теплоносителя с температурой до 210 °С.

Для создания и поддержания рабочей температуры в установке применялся лабораторный ультратермостат со следующими техническими характеристиками:

- Питание..... 220 В, 50 Гц
- Потребляемая мощность, Вт, не более 1990
- Максимальная температура регулирования, °С +200
- Степень разрешения установок, °С 0,1
- Точность регулировки, °С 0,1
- Емкость резервуара, л..... 15
- Производительность насоса, л/м..... 10
- Габаритные размеры, мм..... 350x370x505
- Масса, кг..... 18

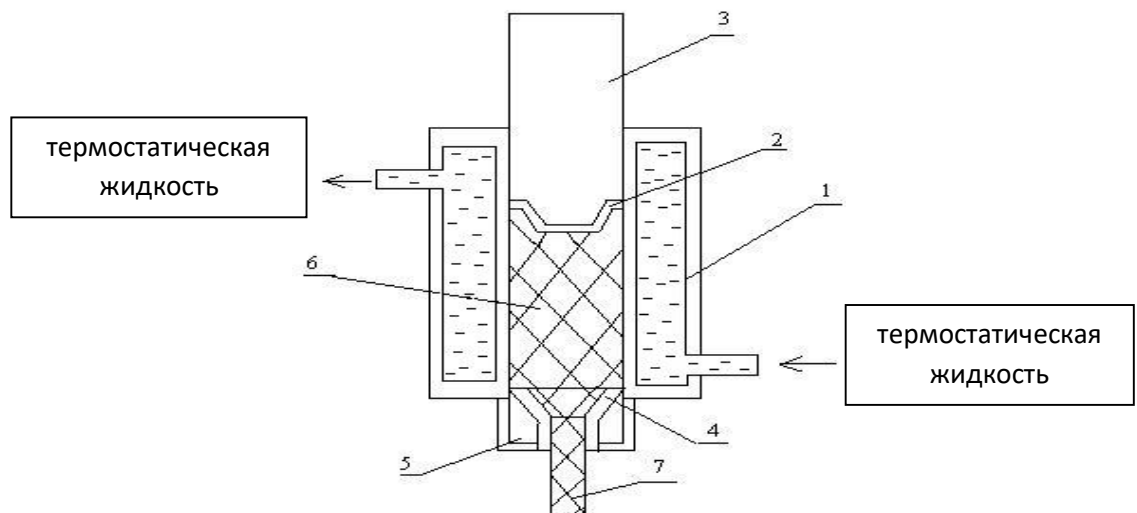
Лабораторный ультратермостат был снабжен насосом, дающим возможность откачивать жидкость из резервуара и обеспечивающим циркуляцию при

термостатировании. В резервуаре с термостатической жидкостью находится змеевик, позволяющий обеспечить подачу жидкости из внешней цепи для стабилизации температуры ниже температуры окружающей среды.

В качестве теплоносителя в термостате был использован Mobilterm 605, который обладает следующими характеристиками:

- Вязкость, сСт при 40 °С 30,4
- Вязкость, сСт при 100 °С 5,4
- Температура застывания, °С (макс.) - 6
- Температура вспышки, °С (тип.) 230

Для получения гранулята из пластической массы, приготовленной в смесителе, был разработан и изготовлен узел, принципиальная схема которого указана на рисунке 2.12.



- 1 – обогреваемая матрица, 2 – уплотнительное кольцо, 3 – пуансон,
4 – фильера, 5 – нижняя втулка, 6 – пластическая масса, 7 – шнур

Рисунок 2.12 – Принципиальная схема переработки пластической массы в гранулят методом экструзии

Узел представляет собой полуцилиндрическую матрицу 1 со штуцерами для подачи теплоносителя. С помощью шлангов матрица подключается к системе циркуляции теплоносителя. С нижней стороны матрицы располагается фильера 4 для формирования шнурового элемента 7 с последующей нарезкой его на отдельные гранулы. С верхней стороны матрицы устанавливается пуансон 3 с

уплотнительным кольцом 2. Пластическая масса 6 гранулята помещается между фильерой и пуансоном. Собранный матрица устанавливается на гидравлический пресс.

На рисунке 2.13 показан общий вид установки переработки пластичной массы в гранулят.



Рисунок 2.13 – Установка переработки пластичной массы в гранулят методом экструзии

После смешивания вязкотекучий материал помещался в обогреваемую теплоносителем полую цилиндрическую матрицу с пуансоном в верхней части и фильерой в нижней части, через которую на прессе выдавливался в виде цилиндрического шнура с последующей разрезкой его на гранулы.

2.3 Методики испытаний и исследовательское оборудование

Исходя из установленных выше требований к порошкам, связующему и грануляту, было предложено оборудование, необходимое для исследований и анализа.

Исследование микроструктуры, гранулометрического состава, морфологии частиц исходных материалов, а также разработанных из отечественных компонентов гранулятов проводилось на растровом электронном микроскопе JeolJSM-6390A с микрорентгеноспектральным анализатором JED фирмы «Jeol»

(Япония).

Исследование гранулометрического состава металлических порошков также проводилось на лазерном анализаторе ANALYSETTE 22 Compact компании «Fritsch GmbH» (Германия).

Анализ элементного химического состава металлического порошка определялся на оптико-эмиссионном спектрометре FOUNDRY-MASTER LAB фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания).

Фазовой состав гранулятов определялся на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS фирмы Shimadzu (Япония).

Определение содержания термопластичного связующего в грануляте проводилось с использованием метода химического разложения полимерных материалов в кипящей азотной кислоте, а также дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально термогравиметрического анализа (ДТГА) на установке «Термоскан-2» фирмы ООО «Аналитприбор» (Россия). Метод ДТА также был использован для определения температур фазовых превращений полимерной фазы импортных и разработанных гранулятов.

Исследование полимерной части гранулята проводилось на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСК-500, производитель «Лаборатория аналитического приборостроения СамГТУ» (Россия) и с помощью ИК-Фурье спектрофотометра.

Реологические свойства гранулята определились по ГОСТ 11645-73 на приборе по определению показателя текучести расплава MODULAR MELT FLOW 7026 фирмы «Ceast S.p.A.» (Италия) и пластометре TWELVindex (США).

Плотность и пористость гранул определялась на стенде для определения плотности, который показан на рисунке 2.14. Определение насыпной плотности (веса) гранул производилась на стенде, изображенном на рисунке 2.15. Метод заключался в заполнении постоянной емкости гранулами через воронку с последующим определением массы гранул и вычислением насыпной плотности.



Рисунок 2.14 – Стенд для определения плотности и пористости гранул и спеченных из них деталей



Рисунок 2.15 – Стенд для определения насыпной плотности гранул

Неоднородность материала определялась с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc 1340 фирмы «Micromeritics» (США).

Исследования на твердость спеченных из гранулята изделий проводились по ГОСТ 9013-59 на твердомере фирмы «WPM LEIPZIG» (Германия) и по ГОСТ 2999-75 на твердомере VRSD 251 фирмы «AFFRI» (Италия). Испытания гранул на прочность при сжатии, а также исследования на сжатие и растяжение спеченных из гранулята образцов проводились по ГОСТ 18227-85 на испытательной машине «Instron 5988» (США). Исследования спеченных изделий на ударную вязкость проводились по ГОСТ 9454-78 на испытательной машине «Копер маятниковый МК-30А», отвечающей требованиям ГОСТ 10708-82.

2.4 Выводы по главе 2

1. Обоснован выбор исходных компонентов для изготовления МІМ-гранулята: порошок карбонильного железа, порошки нержавеющей стали, полиформальдегид, полиэтилен низкого и высокого давления, технологические добавки (стеариновая кислота, парафин, пчелиный воск).

2. Осуществлен подбор приборов и оборудования и методов исследования для определения свойств разработанного МІМ-гранулята и полученных из него спеченных стальных деталей.

3. Разработана и изготовлена экспериментальная установка для отработки режимов изготовления МІМ-гранулятов на термопластичном связующем.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ИМПОРТНОГО ГРАНУЛЯТА CATAMOLD® 42CRMO4 ФИРМЫ «BASF» ДЛЯ МИМ-ТЕХНОЛОГИИ

В качестве прототипа был выбран импортный гранулят Catamold® 42CrMo4 фирмы «BASF» (Германия), широко применяемый для изготовления деталей по МИМ-технологии из низколегированной термообрабатываемой стали 42CrMo4 состава (0,35-0,45 %) С, (0,90-1,20 %) Cr, (0,15-0,30 %) Мо [164], аналогом которой по химическому составу является российская сталь 38ХМ по ГОСТ 4543-2016 состава (0,35-0,42 %) С, (0,90-1,30 %) Cr, (0,20-0,30 %) Мо [165].

3.1 Морфологический состав и размер частиц металлической части гранулята

При исследовании гранулометрического состава и морфологии частиц металлической части импортного гранулята на растровом электронном микроскопе Jeol JSM – 6390А, установлено, что она состоит из тонкого металлического порошка сферической формы с размером частиц от 1 до 5 мкм (рисунок 3.1).

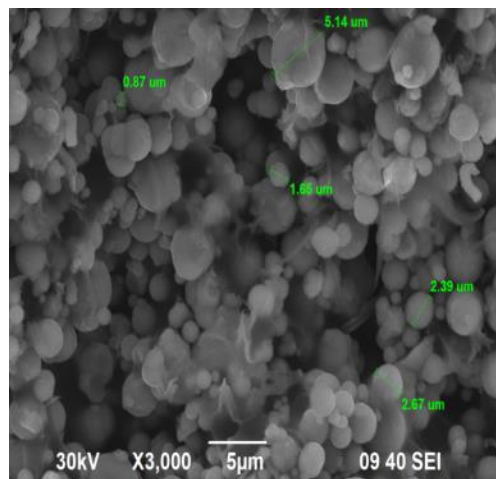


Рисунок 3.1 – Фотография импортного гранулята при увеличении X3000

3.2 Исследование химического и фазового состава гранулята

Исследование химического и элементного состава частиц металлической части гранулята проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390А с микрорентгеноспектральным анализатором JED.

На рисунках 3.2-3.6 и в таблицах 3.1-3.4 представлены результаты исследования прототипа гранулята. Здесь и далее используются массовые проценты.

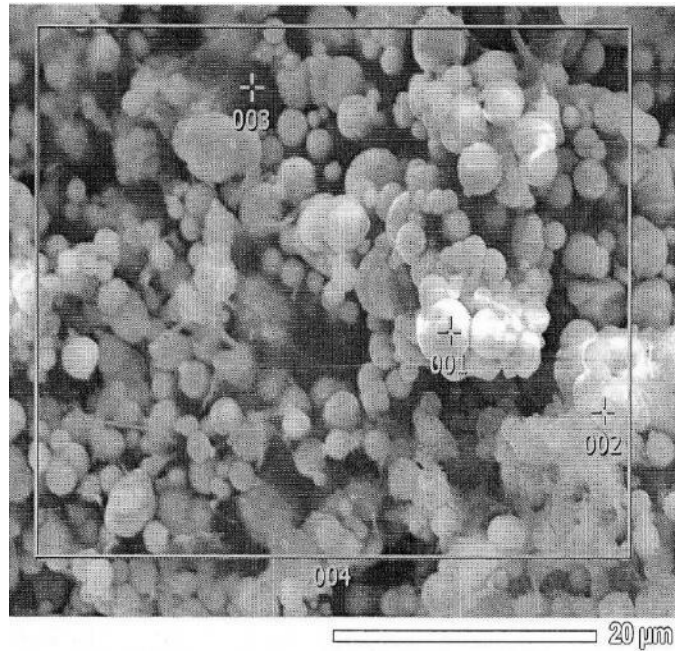


Рисунок 3.2 – Микрофотография излома гранулы импортного гранулята

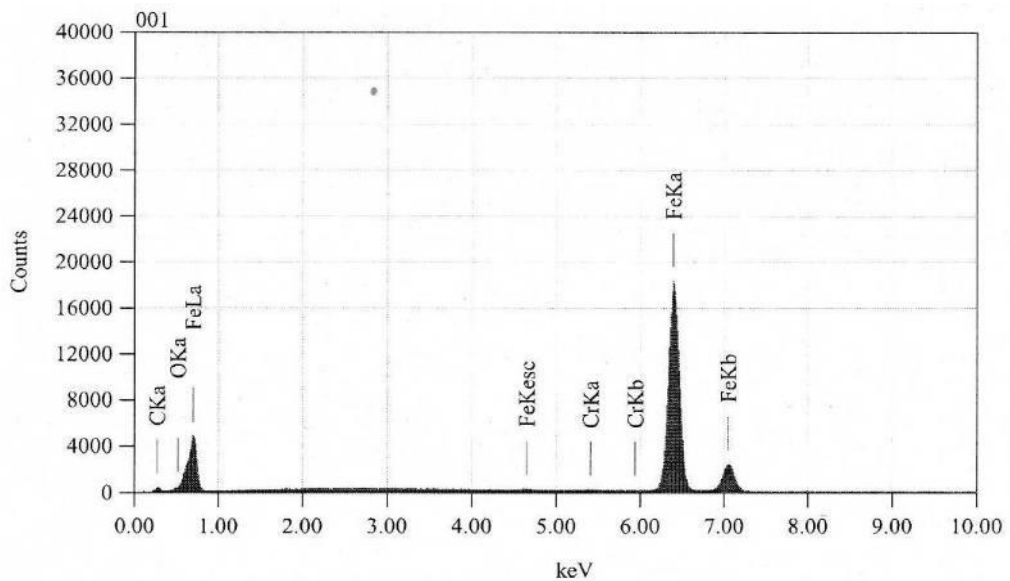


Рисунок 3.3 – Состав излома гранулы импортного гранулята для точки 1

Таблица 3.1 – Элементный анализ гранулята импортного гранулята для точки 1

Элемент	C	O	Cr	Fe
Кол-во, %	1,35	0,12	0,28	98,25

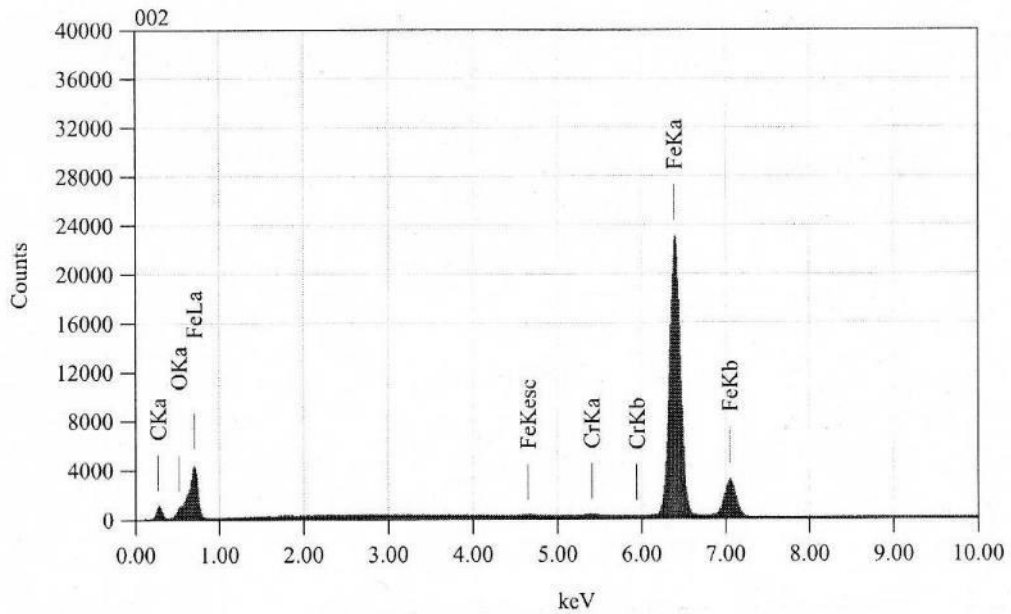


Рисунок 3.4 – Состав излома гранулы импортного гранулята для точки 2

Таблица 3.2 – Элементный анализ гранулята импортного гранулята для точки 2

Элемент	C	O	Cr	Fe
Кол-во, %	2,88	0,71	0,42	95,99

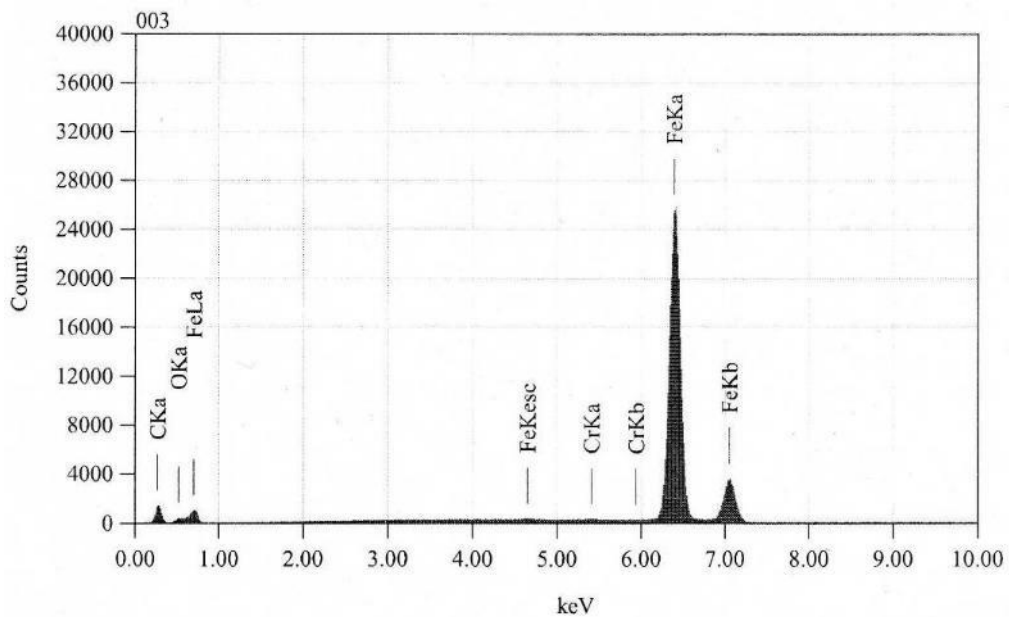


Рисунок 3.5 – Состав излома гранулы импортного гранулята для точки 3

Таблица 3.3 – Элементный анализ гранулята импортного гранулята для точки 3

Элемент	C	O	Cr	Fe
Кол-во, %	3,19	0,36	0,25	96,20

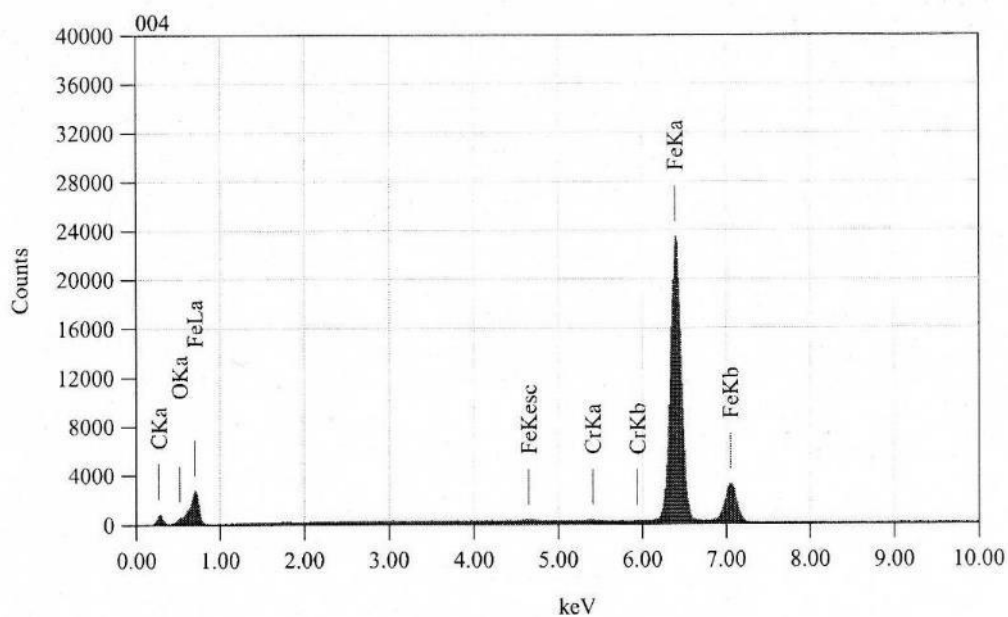


Рисунок 3.6 – Состав излома гранулы импортного гранулята для области 4

Таблица 3.4 – Элементный анализ гранулята импортного гранулята для области 4

Элемент	C	O	Cr	Fe
Кол-во, %	2,06	0,37	0,26	97,31

Таким образом, металлическая часть импортного гранулята состоит из порошка сплава железа (97-98 %) и хрома (0,2-0,4 %).

Определение фазового состава гранулята на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS показала также наличие молибдена в количестве (0,2-0,3 %). Содержание углерода в количестве (1,5-3,0 %) можно объяснить погрешностью, вносимой полимерной составляющей гранулята.

3.3 Исследование полимерной части импортного гранулята

Определение содержания термопластичного связующего в зарубежном грануляте выполнялось по двум методикам:

1) Методом химического разложения полимерных материалов в кипящей азотной кислоте.

Навеска гранулята (измельченная в фарфоровой чашке) – 1,0035 г помещалась и нагревалась в реакторе с 95 % азотной кислоты до температуры кипения ($t_{\text{кип}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 1,5 часов, затем выдерживалась в течение 72 часов при комнатной температуре ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Далее образец снова нагревался до $t_{\text{кип}} = 85$

°C в течение 4 часов и потом также выдерживался в течение 72 часов при комнатной температуре ($t = 25$ °C). Затем смесь разбавлялась водой (250 мл) и фильтровалась на матерчатом фильтре (вес фильтра – 0,6839 г). Вес фильтра с веществом (порошки металла) – 0,6923 г. Таким образом, вес осадка (порошки металлов) составил 0,0084 г.

Можно сделать вывод, что в импортном грануляте содержатся порошки металлов – 88 % и полимерные материалы – 12 %. В результате исследования было установлено, что металлическая часть зарубежного гранулята состоит из порошка железа (97-98 %), хрома (0,2-0,4 %) и молибдена (0,2-0,3 %).

2) С использованием дифференциально-термического анализа, который заключался в термическом разложении органической части на установке для дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ДТГА) «Термоскан-2».

Навеска гранулята в количестве 1000 мг помещалась в тигель и нагревалась до температуры 600 °C со скоростью 20 °C/мин. При этом полимерная часть выгорала, и по потере веса определялось ее содержание в грануляте. Для импортного гранулята содержание полимерной части составило – 8,5 %. Таким образом, содержание металлических порошков в грануляте составляет 90-92 %, полимерных материалов 8-10 %.

В первом случае результат по содержанию полимерной фазы может быть завышен за счет остатков продуктов термодеструкции. Во втором также завышен по той же причине, что и в первом случае, а также за счет потерь частиц металлов на фильтре. Можно считать, что содержание полимерной фазы в грануляте не выше 9-10 % по массе.

Исследование полимерной части импортного гранулята проводилось на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСК-500 [166]. При разложении гранулята на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСК-500 наблюдается два пика: эндотермический и экзотермический.

Эндотермический пик с удельным тепловым эффектом 23,7 Дж/г и температурой 156,4 °C соответствует плавлению полимера. Подтверждается это

обратимостью эффекта при нагревании образца до 290 °С и размягчением нагретого образца.

На рисунке 3.7 изображена термограмма разложения гранулята.

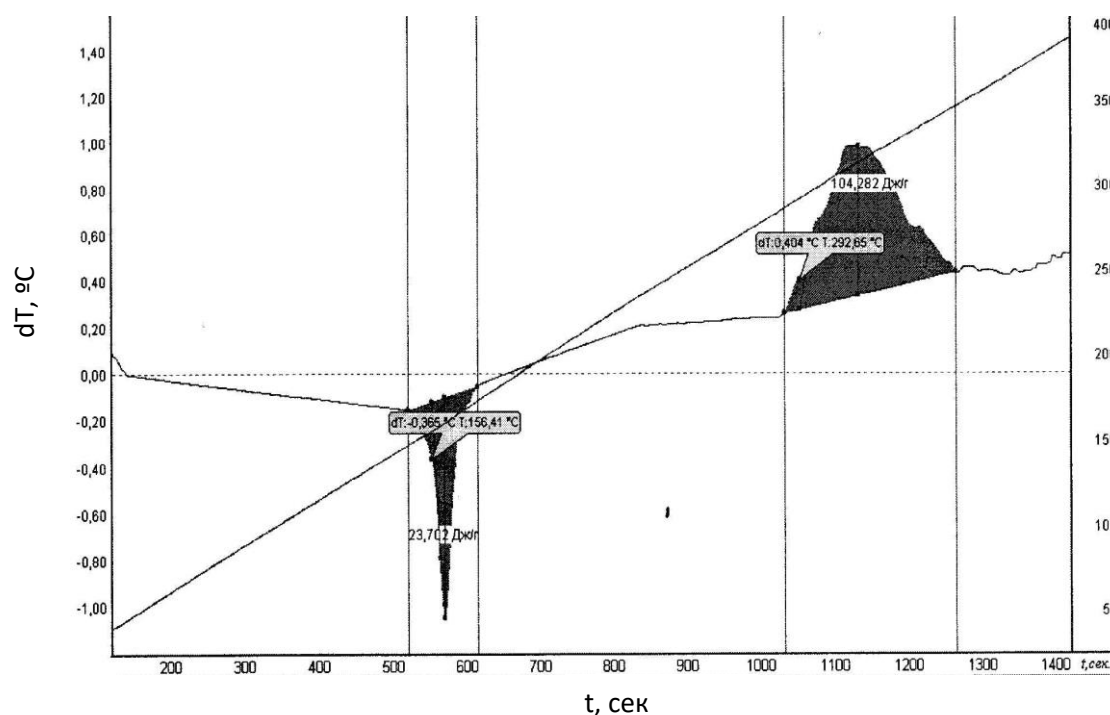


Рисунок 3.7 – Термограмма разложения импортного гранулята

Экзотермический пик с удельным тепловым эффектом 104,3 Дж/г и температурой 292,6 °С соответствует процессу термического разложения полимерной компоненты образца. Данный факт подтверждается потерей массы образца, а также тем фактором, что при последующем нагреве какие-либо термические эффекты в диапазоне температур до 500 °С отсутствуют. После термического разложения образца остается сухой остаток серого цвета, форма образца сохраняется.

Для определения температур фазовых превращений применялся дифференциально-термический анализ образцов. ДТА с целью определения характерных температур переходов, по которым с высокой степенью вероятности можно провести отнесение каждого из эффектов к какому-либо конкретному полимерному материалу (или их смеси, если одного из компонентов существенно больше остальных). Исходя из рисунка 3.8 можно предположить, что температура эндоэффекта 159,4 °С соответствует плавлению полиформальдегида, а экзоэффекта с температурой от 274 °С до 288 °С и от 389,8 °С до 387,5 °С отвечает

двухстадийному разложению полиформальдегида. Для выявления компонентов, содержание которых в грануляте менее 1 %, была увеличена чувствительность прибора ДТА (рисунок 3.9), в результате чего выявлен эффект, соответствующий плавлению полимера при температуре около 100 °С. В тоже время увеличение чувствительности привело к неоднозначной позиции второго эндоэффекта, наблюдаемого при температуре около 139,3 С.

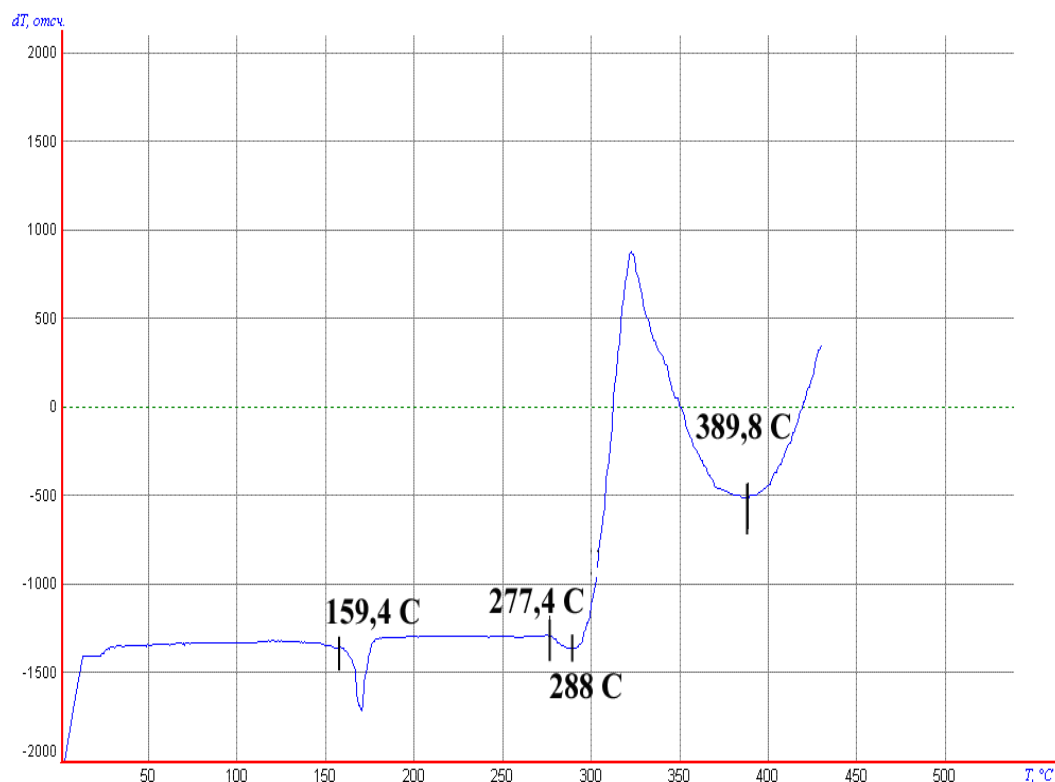


Рисунок 3.8 – ДТА импортного гранулята

масса тигля - 55,29 мг; масса тигля с образцом - 112,41 мг; масса образца (1 гранула) до эксперимента - 57,12 мг; масса того же образца с тиглем после эксперимента - 108,77 мг

(образец не видоизменился); скорость нагревания –

8 °С/мин.; чувствительность – 1

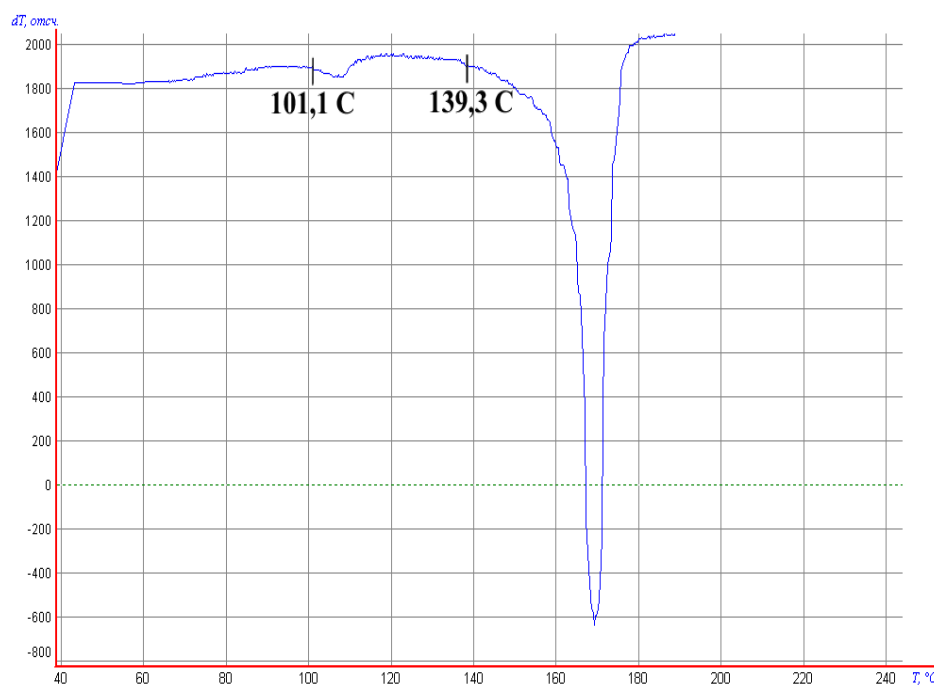


Рисунок 3.9 – ДТА импортного гранулята

масса тигля - 55,18 мг; масса тигля с образцом - 109,09 мг; масса образца (1 гранула) до эксперимента - 53,90 мг; масса того же образца с тиглем после эксперимента - 104,01 мг (образец не видоизменился); скорость нагревания - $8 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин.}$; чувствительность – 4

Для начального участка термограммы запись проведена с увеличением чувствительности прибора и увеличением навески анализируемого образца в 5 раз (рисунок 3.10). Это сделано для того, чтобы установить вероятность наличия в составе полимерной фазы компонентов, содержание которых в грануляте менее 1,0 %. Таким образом, для исследуемого импортного гранулята выявлены компоненты, имеющие температуры плавления в диапазоне около $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и $130 \text{ }^\circ\text{C}$. К таким полимерным материалам могут относиться полиэтилены: полиэтилен высокого давления ПЭВД ($t_{\text{пл}} = \text{от } 130 \text{ }^\circ\text{C} \text{ до } 137 \text{ }^\circ\text{C}$) и полиэтилен низкого давления ПЭНД ($t_{\text{пл}} = \text{от } 103 \text{ }^\circ\text{C} \text{ до } 110 \text{ }^\circ\text{C}$).

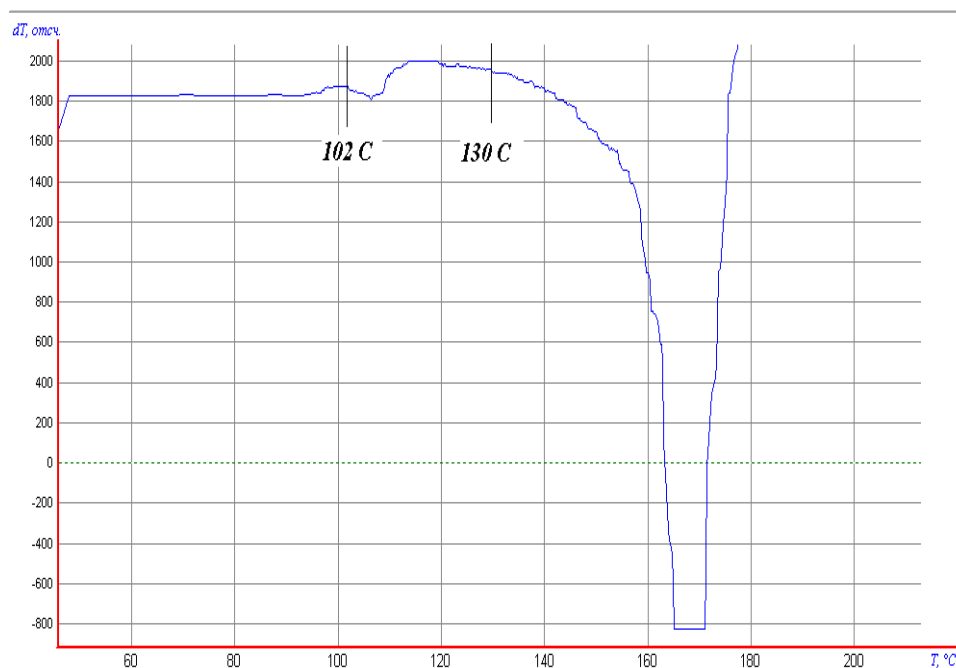


Рисунок 3.10 – ДТА импортного гранулята

масса - 294,02 г; скорость нагрева - 4 °С / мин.; чувствительность – 4

Полимерная фаза зарубежного гранулята исследовалась с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Подготовка образцов к анализу проводилась по двум методикам:

- с частичным растворением одного из полимеров (полиэтилена) в кипящем растворе о-ксилола;
- размягчение гранулы при $t = 150\text{ °C}$ и прессовании при усилии 10 кг.

Постановка эксперимента и результаты ИК-спектроскопии по первой методике:

Стадия 1. Измельчение гранул в керамической быстроходной мельницы.

Стадия 2. Экстрагирование полимерной фазы в кипящем о-ксилоле в течение 40 мин. (рисунок 3.11).

В результате исследования выявлены линии (см^{-1}) 1089,14, 1382,78, 1469,56, 1735,71, 2919,64, характерные для полиформальдегида. Однако из литературных данных известно, что полиформальдегид не растворим в о-ксилоле. Поэтому по результатам ИК-спектров полимерной фазы, выделенной из импортного гранулята путем экстрагирования, утверждать о наличие полиформальдегида нельзя. Также в

ходе данного исследования были выявлены линии с волновым числом (см^{-1}) 2915,99, 2848,49, 1463,78,729, характерные для полиэтиленов.

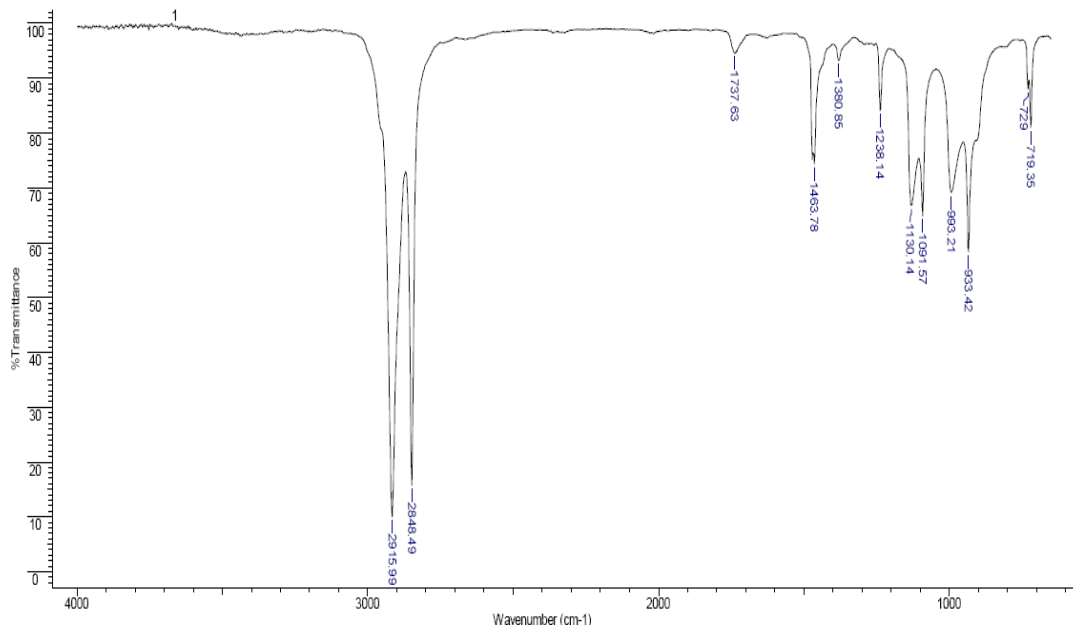


Рисунок 3.11 – ИК-спектр полимерной фазы после экстрагирования импортного гранулята в о-ксилоле

ИК-анализ проведен с помощью ИК-Фурье спектрофотометра (без предварительной пробоподготовки). На рисунке 3.12 представлены результаты ИК-спектроскопии по данной методике. Выявлены линии, характерные для полиформальдегида (см^{-1}) 1087,71, 1234,28 и др. По полученным результатам можно утверждать о наличии в импортном грануляте полиформальдегида.

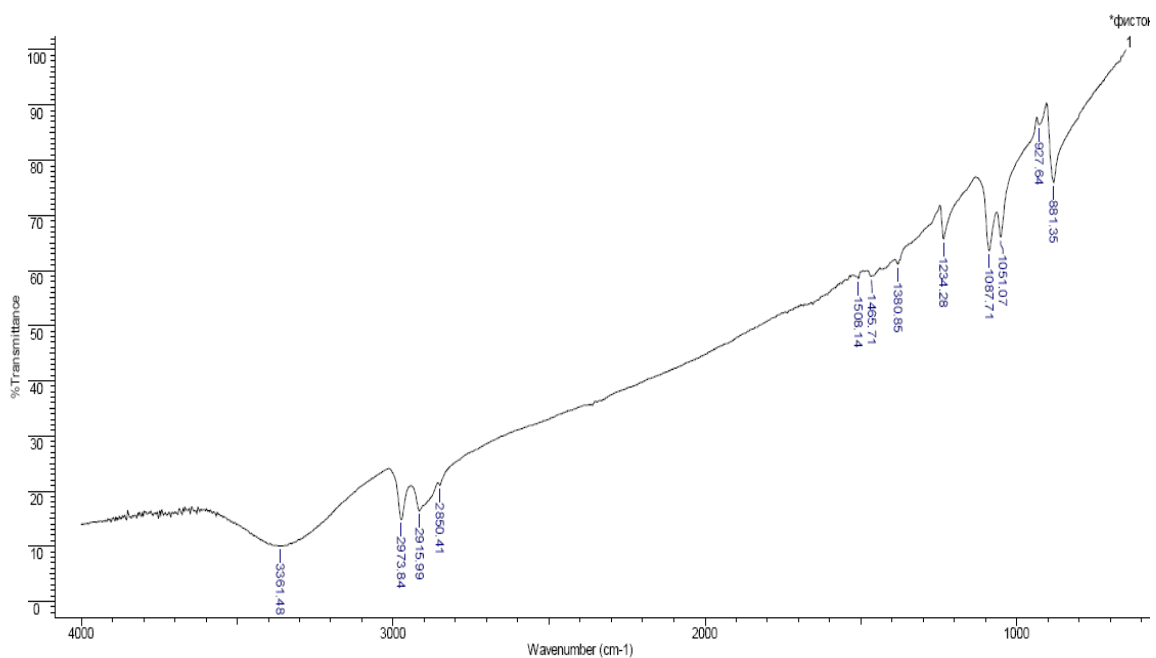


Рисунок 3.12 – ИК-спектр импортного гранулята

Таким образом, исследования ИК-спектроскопии, проведенные по двум методикам, подтвердили наличие в импортном грануляте полиформальдегида и полиэтилена.

3.4 Исследование физических и реологических свойств гранулята

Определение плотности импортного гранулята проводили после испытания на пластомере TWELVindex при температуре 190 °С. Цилиндрические образцы диаметром 2 мм, длиной от 13,2 до 13,4 мм взвешивали на электронных весах с точностью $\pm 0,001$ г и измеряли геометрические размеры микрометром с точностью $\pm 0,01$ мм (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Геометрические размеры гранулята Catamold® 42CrMo4

№ опыта	m, масса образца, г	D, диаметр образца, см	H, длина образца, см	Плотность образца, г/см ³
1.	0,1894	0,2	1,320	4,567
2.	0,1902	0,2	1,325	4,569
3.	0,1927	0,2	1,342	4,577

Таким образом, средняя плотность гранулята импортного гранулята составляет около 4,57 г/см³.

Измерение насыпного веса гранулята осуществлялось заполнением заданного объема 50 мл навеской гранулята с дальнейшим взвешиванием навески (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Насыпная плотность импортного гранулята

№ опыта	V, заданный объем, мл	Насыпная плотность гранулята, г/см ³
1.	50,0	1,32
2.	50,0	1,32
3.	50,0	1,34

Таким образом, средняя насыпная плотность зарубежного гранулята составляет около 1,33 г/см³.

Определение текучести импортного гранулята проводилось на гранулометрическом пластометре TWELVindex. Среднее значение текучести по результатам 10 опытов при температуре 190 °С и грузе 21,6 кг составило 561 г/10 мин., что заметно превышает максимальное значение, заявленного в сертификате на гранулят Catamold® 42CrMo4 фирмы «BASF» (Германия) диапазона 200-500 г/10 мин [156].

3.5 Выводы по главе 3

1. Исследованы химические, физические и реологические свойства гранулята марки Catamold® 42CrMo4 для выбора отечественных компонентов для изготовления собственного гранулята и оценки его конечных свойств.

2. Установлено, что металлическая часть импортного гранулята состоит из тонкого сферического порошка железа (97-98 %) с примесями хрома (0,2-0,4 %) и молибдена (0,2-0,3 %) со средним диаметром частиц 5 мкм.

3. Опытным путем подтверждено наличие в составе полимерной фазы зарубежного гранулята полиформальдегида и полиэтилена с общим содержанием в грануляте не выше 9-10 % по массе.

4. Средняя плотность импортного гранулята составляет около 4,57 г/см³, средняя насыпная плотность – около 1,33 г/см³, среднее значение показателя текучести расплава – 561 г/10 мин.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ГРАНУЛЯТА НА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА КАРБОНИЛЬНОГО ЖЕЛЕЗА

Разработка составов и технологических режимов изготовления МПМ-гранулятов осуществлялась по методике, включающей: определение температуры, времени смешивания исходных компонентов, оптимальных параметров процесса формования гранулята (температуры, давления, скорости), определение оптимального соотношения между металлической и полимерной частями, исследование микроструктуры и физических свойств гранулята, оценку физико-механических свойств образцов из разработанного гранулята, а также их размерной точности [139].

4.1 Определение влияния технологических параметров на процессы смешивания и формования гранулята

Основным требованием при определении температуры и времени смешивания является обеспечение гомогенности композиции металлического порошка и связующего.

Так как в качестве основного компонента связующего использовался отечественный аналог полиоксиметилена – полиформальдегид (ПФЛ) с процессинговыми добавками Технасет А-110, температура плавления которого составляет 170 °С, то при выборе оптимальных температур смешивания в данной работе ориентировались на это значение. Основным критерием при обосновании максимальной температуры смешивания была температура вспышки 230 °С теплоносителя Mobitherm 605, который использовался в ультратермостате для обогрева смесителя исходных компонентов и экструдера пластической массы.

Для получения металлополимерной смеси в предварительно разогретый смеситель (температура теплоносителя 140 °С) загружалось карбонильное железо. В течение 20 мин в смесителе происходило перемешивание металлического порошка со скоростью нагрева 1°С/мин от 140 °С до 160 °С для его равномерного прогрева. Затем в смеситель добавлялся полиформальдегид и производилось

перемешивание в течение 5 мин для равномерного распределения металлического порошка и гранул полиформальдегида. После перемешивания температура теплоносителя повышалась со скоростью 1 °С/мин до 195 °С (в течение 35 мин) до достижения пластификации ПФЛ.

Далее происходило перемешивание пластической массы металлической части и полимера и нагрев до температуры 205 °С (время смешивания 10 мин) для достижения гомогенности смеси и вязкотекучего состояния, пригодного для экструзии. Для повышения пластичности смесевой композиции вводился парафин и стеариновая кислота в качестве антикоагулянта. Эти два компонента вводились в смесевую композицию одновременно в последнюю очередь при достижении теплоносителем температуры 195 °С вследствие высокой летучести компонентов при высоких температурах.

Вследствие того, что во время загрузки полученной пластической массы происходит охлаждение и, соответственно, отверждение массы, было принято решение увеличить температуру теплоносителя до 210 °С для компенсации теплотерь. При температуре теплоносителя 210 °С происходило окончательное перемешивание композиции в течение 20 мин.

Согласно полученных экспериментальных данных о температуре достижения полиформальдегидом вязкотекучего состояния было решено производить нагрев матрицы до температуры 195 °С для формирования шнура. В разогретую до 205 °С матрицу помещалась полученная пластическая масса и с помощью гидравлического прессы производилось формование шнура. На следующем этапе опытным путем были установлены значения оптимального удельного давления и скорости прессования для формирования шнура. Значения оптимальных удельного давления и скорости прессования должны обеспечивать непрерывный выход шнура, позволяющий получить равномерный, цилиндрический шнур без раковин и повреждений.

Количественной характеристикой скорости прессования полученной пластической массы является скорость выхода шнура из фильеры и чем выше скорость прессования, тем быстрее выходит шнур из фильеры. В результате

эксперимента установлена скорость выхода шнура, при которой происходит равномерное формирование шнурового элемента без раковин и растрескивания, – 10 см/мин. При скорости формования менее 10 см/мин шнуровой элемент успевает отвердеть на выходе из фильеры вследствие контакта фильеры с окружающей средой. При скорости формования более 10 см/мин шнуровой элемент не успевает отвердеть и происходит его вытягивание и утончение на выходе из фильеры.

Выбор значения оптимального давления прессования зависит от конкретного состава (качественного и количественного) связующего. Так при содержании полиформальдегида в смеси (более 12 % по массе) удельное давление прессование составляет всего 5-10 МПа вследствие высокой текучести смесевой композиции при большом содержании полимерной части. Если доля металлической части превышает 90 % по массе, удельное давление прессования составляет 25-40 МПа вследствие невысокой текучести смесевой композиции. При оптимальном содержании металлической составляющей (88,5–89,5 %) удельное давление прессования находится в диапазоне 15-20 МПа.

Полученный из смеси карбонильного железа и связующего на основе полиформальдегида гранулят представлен на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Разработанный гранулят из порошка карбонильного железа

4.2 Определение оптимального соотношения между металлической и полимерной частями

В ходе выполнения работы были изготовлены тридцать восемь партий гранулята с различным количественным (по массе) содержанием металлической и полимерной частями, а также количеством технологических добавок. Технологические параметры изготовления гранулята (температура и время смешивания, скорость и давление прессования металлополимерной смеси) устанавливались для всех опытных партий одинаковыми.

В качестве основного критерия пригодности, полученного гранулята использовался показатель текучести расплава (ПТР), который согласно спецификации импортного гранулята-прототипа, должен составлять 200-500 г/10 мин. Определение показателя текучести расплава гранулятов производилось на пластометре TWEL Vindex. Определение показателя текучести проходило в соответствии с ГОСТ 11645-73 при нагрузке 21,6 кгс и температуре 190 °С. Внутренний диаметр капилляра для всех опытов равен 2,09-2,10 мм.

Составы и результаты показателя текучести расплава опытных партий гранулятов № 1-15 представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Составы и результаты показателя текучести расплава опытных партий гранулятов № 1-15

Состав гранулята	Содержание компонентов, % масс.				ПТР, г/10 мин. (при 190 °С и р = 21,6 кгс)
	Карбонильное железо	Полиформальдегид	Парафин	Стеариновая кислота	
№ 1	89,5	10,5	-	-	Не течет
№ 2	88,5	11,5	-	-	0,8
№ 3	87,5	12,5	-	-	3,7
№ 4	86,5	13,5	-	-	8,0
№ 5	85,5	14,5	-	-	20
№ 6	84,5	15,5	-	-	24

Продолжение таблицы 4.1

Состав гранулята	Содержание компонентов, % масс.				ПТР, г/10 мин. (при 190 °С и р = 21,6 кгс
	Карбонильное железо	Полиформальдегид	Парафин	Стеариновая кислота	
№ 7	84,1	14,5	1,0	0,4	Вытек
№ 8	78,1	20,5	1,0	0,4	Вытек
№ 9	92,6	6,0	1,0	0,4	Не течет
№ 10	89,6	9,0	1,0	0,4	Не течет
№ 11	88,6	10,0	1,0	0,4	167
№ 12	88,5	10,1	1,0	0,4	317
№ 13	88,4	10,2	1,0	0,4	442
№ 14	88,3	10,3	1,0	0,4	515
№ 15	88,2	10,4	1,0	0,4	951

При приготовлении первых партий гранулята (составы № 1-6) в качестве полимерного связующего использовался только полиформальдегид. Полиэтилен не добавлялся. Изменение в составах происходило в основном за счет изменения соотношения загрузки полимерного связующего (ПФЛ). В ходе исследования было установлено, что гранулят, состоящий из двух компонентов: карбонильного железа и полиформальдегида, начинает течь при содержании полиформальдегида 11,5 %. При увеличении содержания ПФЛ до 15,5 % текучесть смеси составляет всего 24 г/10 мин. Для обеспечения необходимого уровня ПТР гранулята необходимо введение в состав технологических добавок, таких как стеариновая кислота (СК) и парафин (ПФ). Так при приготовлении гранулятов (составы № 7-15) в смесь вводились технологические добавки – парафин и стеариновая кислота с заданным содержанием – 1,0 % и 0,4 % соответственно. Составы данных гранулятов отличались в основном в варьировании количества полиформальдегида.

Было установлено, что материалы с добавлением технологических добавок и с высоким содержанием полиформальдегидного связующего (более 14,5 % масс.) при расплавлении вытекают из камеры очень быстро и определение ПТР для них невозможно (состав № 7 и № 8). Составы № 9 и № 10 отличаются пониженным содержанием полиформальдегида. Определение ПТР для них также невозможно,

так как материал плохо расплавляется, спрессовывается в камере и не течет. Материал с содержанием парафина 1,0 % и стеариновой кислоты 0,4 % начинает течь при содержании полиформальдегида более 10,0 % (составы № 11-15). По массе поток расплава ламинарный, поры и пустоты в нем не обнаружены. Мелкие неоднородные включения присутствовали в небольшом количестве, что не мешало проводить исследования. Видно, что при увеличении содержания полимерного связующего растёт и ПТР гранулята. Материалы № 12 и № 13 по показателю текучести расплава оказались близки к импортному грануляту-прототипу. Составы данных гранулятов были взяты за основу для дальнейшего исследования.

По результатам исследований были построены графики зависимости показателя текучести расплава от содержания основного компонента связующего (ПФЛ) и технологических добавок, которые представлены на рисунке 4.2. Аппроксимирующие аналитические зависимости ПТР гранулята от количественного содержания полиформальдегидного связующего без добавления технологических добавок (рецептуры № 1-6) представлена в виде уравнения 4.1.

$$y = -0,3x^4 + 11,6x^3 - 157,8x^2 + 941,1x - 2\,076,9 \quad (4.1),$$

где x – содержание полиформальдегида без добавления технологических добавок, % масс; y – значение показателя текучести расплава смеси, г/10 мин.

Зависимость ПТР гранулятов от количественного содержания полиформальдегидного связующего с добавлением технологических добавок (рецептуры № 10-15) представлена в виде уравнения 4.2.

$$y = 8,8x^4 - 106,5x^3 + 429,6x^2 - 519,2x + 189,2 \quad (4.2),$$

где x – содержание полиформальдегида с добавлением технологических добавок, % масс; y – значение показателя текучести расплава смеси, г/10 мин.

При дальнейших исследованиях содержание металлического порошка не менялось, содержание полимерного связующего менялась незначительно (ПФЛ – 8-11 %). Составы данных гранулятов отличались в основном в варьировании количества технологических добавок, таких как стеариновая кислота и парафин.

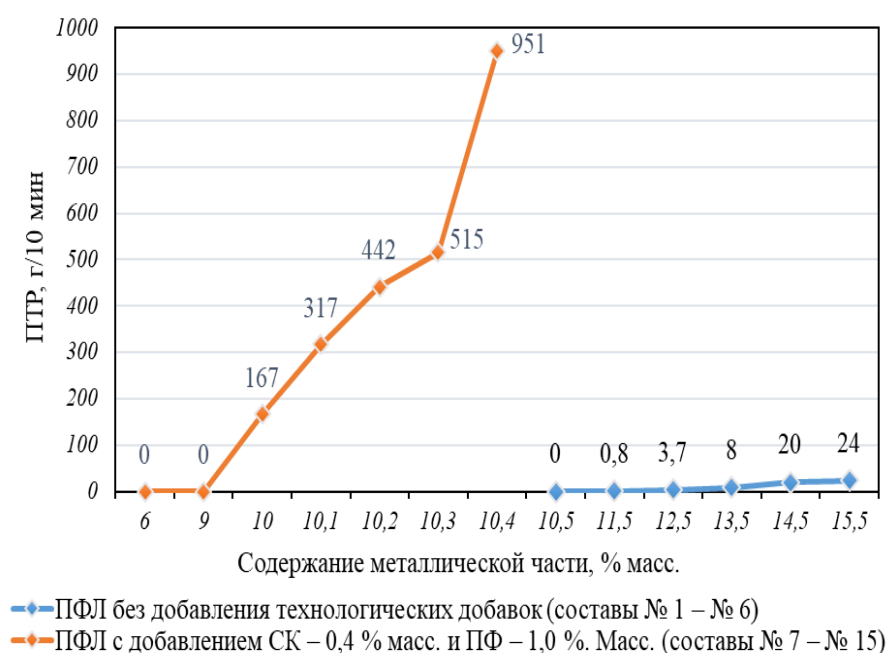


Рисунок 4.2 – Влияние содержания полиформальдегида и технологических добавок на показатель текучести расплава гранулята

В таблице 4.2 приведены составы опытных партий гранулятов с различным содержанием технологических добавок (парафина и стеариновой кислоты) и результаты определения значений ПТР данных гранулятов.

Таблица 4.2 – Составы и результаты показателя текучести расплава опытных партий гранулятов № 16-29

Состав гранулята	Содержание компонентов, % масс.				ПТР, г/10 мин (при 190 °С и р = 21,6 кгс)
	Карбонильное железо	Полиформальдегид	Парафин	Стеариновая кислота	
№ 16	88,5	10,9	0,6	-	Не течет
№ 17	88,5	10,5	1,0	-	290
№ 18	88,5	10,0	1,5	-	350
№ 19	88,5	11,1	-	0,4	Не течет
№ 20	88,5	10,9	-	0,6	260
№ 21	88,5	10,5	-	1,0	560
№ 22	88,5	10,0	-	1,5	700
№ 23	89,5	8,6	1,5	0,4	2 096
№ 24	89,5	8,4	1,5	0,6	2 368
№ 25	89,5	8,2	1,5	0,8	3 042

Продолжение таблицы 4.2

Состав гранулята	Содержание компонентов, % масс.				ПТР, г/10 мин (при 190 °С и p = 21,6 кгс)
	Карбонильное железо	Полиформальдегид	Парафин	Стеариновая кислота	
№ 25	89,5	8,2	1,5	0,8	3 042
№ 26	89,5	8,0	1,5	1,0	4 172
№ 27	89,5	8,9	1,0	0,6	2 023
№ 28	89,5	8,4	1,5	0,6	2 427
№ 29	89,5	7,9	2,0	0,6	3 882

По результатам исследований были построены графики зависимости показателя текучести расплава от содержания технологических добавок, которые представлены на рисунках 4.3 и 4.4

В составах № 16-22 (рисунок 4.3.) с увеличением содержания технологических добавок до 0,5 % гранулят при заданных условиях не течет. Составы с парафином начинают течь при его содержании 1,0 % и более, а составы, содержащие стеариновую кислоту, более 0,4 %. При этом показатель текучести расплава для рецептур с парафином возрастает до 350 г/10 мин, а для рецептур со стеариновой кислотой до 700 г/10 мин.

Аппроксимирующие аналитические зависимость ПТР гранулята от количественного содержания парафина (составы № 16-18) и стеариновой кислоты (составы № 19-22) при неизменном содержании карбонильного железа представлена в виде уравнений 4.3 и 4.4 соответственно.

$$y = -115x^2 + 865x - 1270 \quad (4.3),$$

$$y = 240x - 220 \quad (4.4),$$

где x – содержание стеариновой кислоты / парафина, % масс; y – значение показателя текучести расплава смеси, г/10 мин.

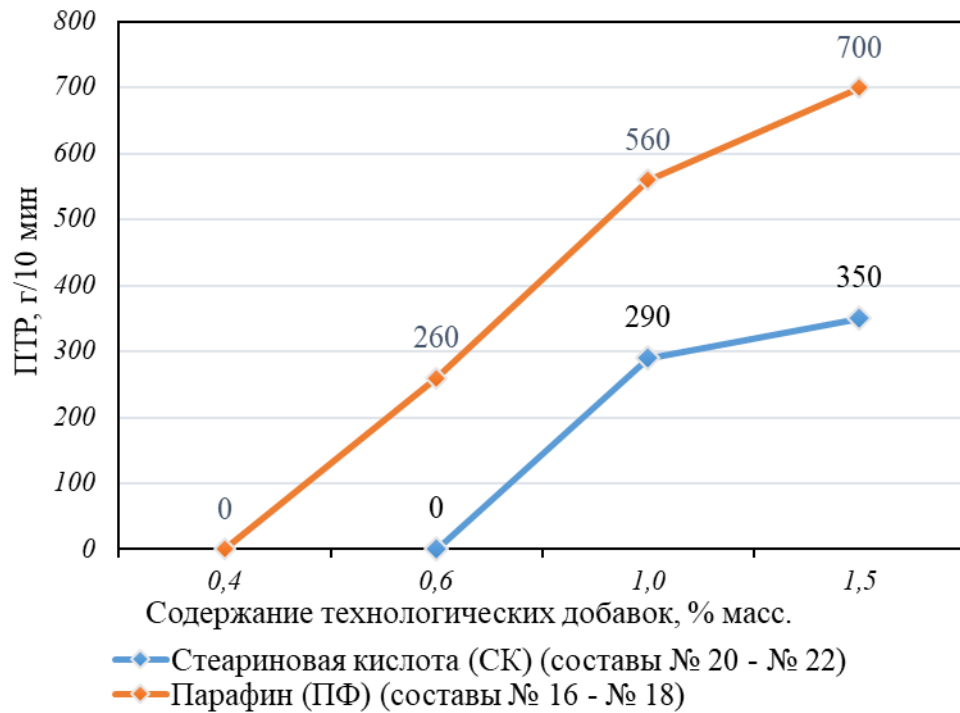


Рисунок 4.3 – Влияние содержание технологических добавок на ПТР гранулята

При изготовлении гранулятов (составы № 23-29) применялась следующая последовательность смешивания компонентов: 1) карбонильное железо; 2) стеариновая кислота; 3) полиформальдегид; 4) парафин. В составах № 23-26 (рисунок 4.4) варьировалось содержание стеариновой кислоты 0,4-1,0 % при неизменном содержании карбонильного железа и парафина. Зависимость ПТР гранулятов от количественного содержания стеариновой кислоты в смеси при неизменном содержании карбонильного железа и парафина (составы № 27-29) представлена в виде уравнения 4.5.

$$y = 214,5x^2 - 382,3x + 2266,5 \quad (4.5),$$

где x – содержание парафина, % масс; y – значение показателя текучести расплава смеси, г/10 мин.

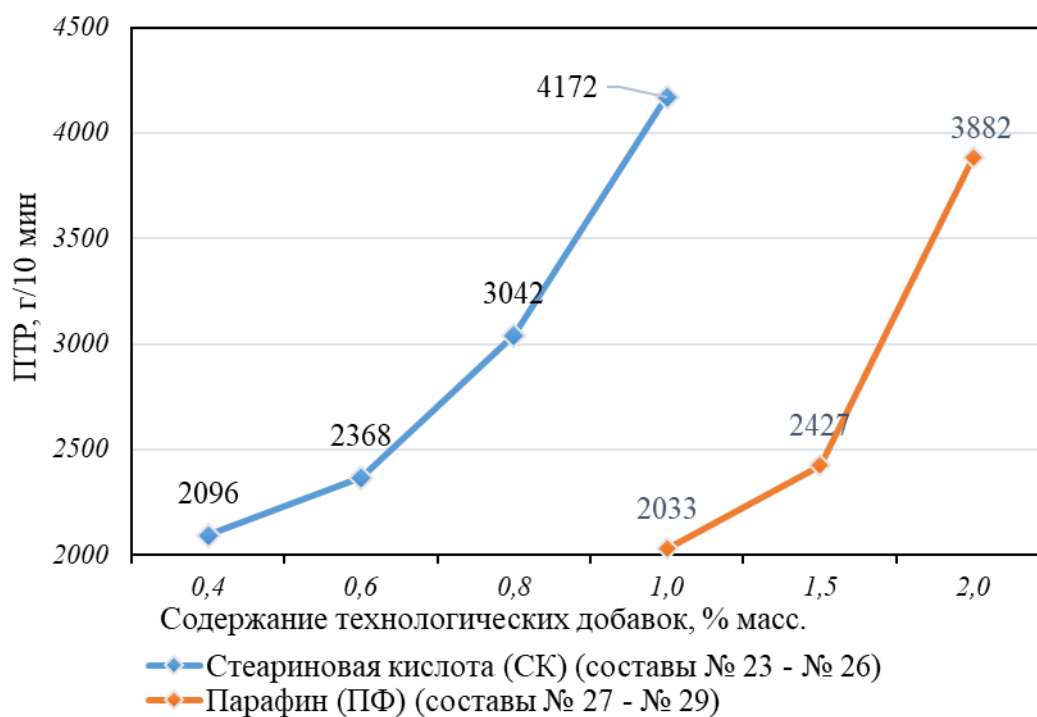


Рисунок 4.4 – Влияние содержание технологических добавок на ПТР гранулята

В составах № 27-29 варьировалось содержание парафина 1,0-2,0 % при неизменном содержании карбонильного железа и стеариновой кислоты (рисунок 4.4). Изменение содержания парафина в смеси существенно отразилось на ее пластичности. При содержании парафина 1,0 % (состав № 27) и 1,5 % (состав № 28) на поверхности шнурового элемента наблюдалось значительное количество задиров, шнур имел неравномерное сечение. При содержании парафина 2,0 % (состав № 29) на поверхности шнурового элемента задиров не наблюдалось, шнур имел одинаковое сечение по всей длине, вытекал равномерно.

Зависимость ПТР гранулятов от количественного содержания парафина при неизменном содержании карбонильного железа, полиформальдегида и стеариновой кислоты (рецептуры № 27-29) представлена в виде уравнения 4.6.

$$y = 525,5x^2 - 4325,5x + 10917 \quad (4.6),$$

где x – содержание парафина, % масс; y – значение показателя текучести расплава смеси, г/10 мин.

Как видно из рисунка 4.4, с увеличением содержания технологических добавок (парафина от 1 % до 2 %, а стеариновой кислоты от 0,4 % до 1,0 %)

показатель текучести расплава увеличивается почти в 2 раза. Составы № 23-29 оказались не пригодными для МПМ-технологии в связи с высоким значением показателя текучести расплава (2000-4100 г/10 мин). Материалы № 17, 18 и 20 по показателю текучести расплава оказались близки к импортному гранулята-прототипа.

Далее в составы с заданным содержанием технологических добавок вводился полиэтилен высокого или низкого давления для обеспечения образования прочного каркаса заготовки после удаления основного компонента связующего (ПФЛ) (составы № 30-35). В таблице 4.3 приведены составы опытных партий гранулятов с добавками полиэтиленов высокого и низкого давлений и результаты исследований ПТР данных гранулятов.

Таблица 4.3 – Составы и результаты показателя текучести расплава опытных партий гранулятов № 30-35

Номер партии	Содержание компонентов, % мас.						ПТР, г/10 мин
	КЖ	ПФЛ	ПЭНД	ПЭВД	ПФ	СК	
№ 30	89,5	8,4	-	0,5	1,0	0,6	1514
№ 31	89,5	7,9	-	1,0	1,0	0,6	980
№ 32	89,5	7,4	-	1,5	1,0	0,6	510
№ 33	89,5	8,4	0,5	-	1,0	0,6	1100
№ 34	89,5	7,9	1,0	-	1,0	0,6	765
№ 35	89,5	7,4	1,5	-	1,0	0,6	484

В составах № 30-32 варьировалось содержание ПЭВД 0,5-1,5 % в составе связующего совместно с полиформальдегидом при неизменном содержании карбонильного железа, стеариновой кислоты и парафина. При этом введение ПЭВД значительно повысило пластичность смеси. При содержании ПЭВД 0,5 % смесь стала более вязкотекучей (по сравнению с составами № 18-24). При содержании ПЭВД 1-1,5 % шнур выходил из фильеры без особых усилий. Шнур ровный и гладкий.

В составах № 33-35 варьировалось содержание ПЭНД 0,5-1,5 % в составе связующего совместно с полиформальдегидом при неизменном содержании карбонильного железа, стеариновой кислоты и парафина. Введение ПЭНД также значительно повысило пластичность смеси. При содержании ПЭНД 0,5 % смесь

стала более вязкотекучей. При содержании ПЭНД 1-1,5 % шнур выходил из фильеры без особых усилий. Шнур ровный и гладкий. В процессе смешивания и выгрузки смесей (составы № 30-35) наблюдалось прилипание полиэтилена к лопастям смесителя, что крайне затрудняло процесс выгрузки и ухудшало смешивание компонентов.

По результатам исследований были построены графики зависимости показателя текучести расплава от содержания полиэтиленов высокого и низкого давления (рисунок 4.5)

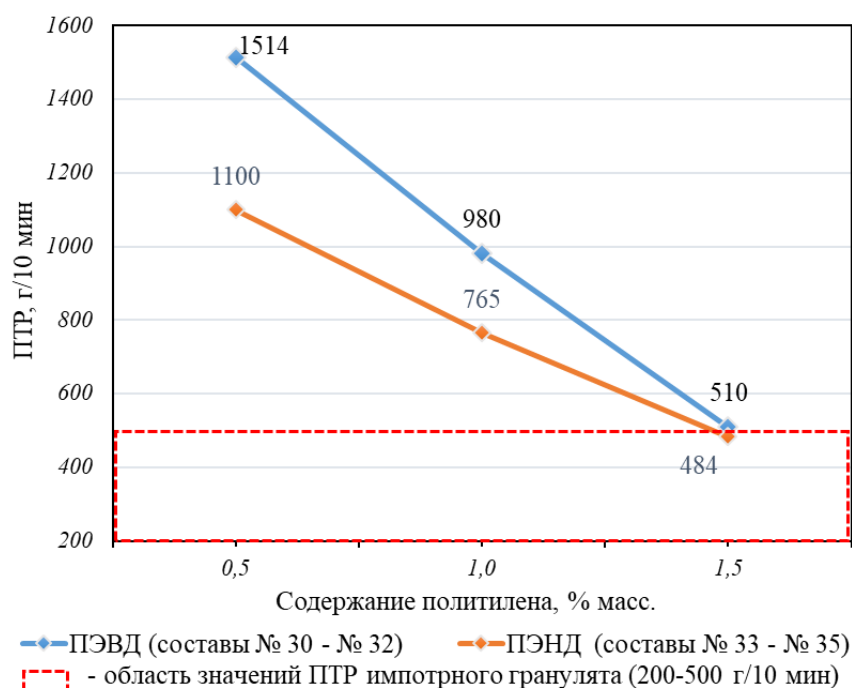


Рисунок 4.5 – Влияние содержание технологических добавок на ПТР гранулята

Аппроксимирующие аналитические зависимости ПТР гранулята от количественного содержания в смеси полиэтилена высокого давления (рецептуры № 30-33) и полиэтилена низкого давления (рецептуры № 34-35) представлены в виде уравнения 4.7 и 4.8 соответственно.

$$y = -502x + 2\,005,3 \quad (4.7),$$

$$y = -308x + 1\,399 \quad (4.8),$$

где x – содержание полиэтилена в смеси, % масс; y – значение показателя текучести расплава смеси, г/10 мин.

Как видно из рисунка 4.5, между величиной ПТР гранулята и количественным содержанием в смеси ПЭВД или ПЭНД наблюдается обратная линейная зависимость. Введение в гранулят ПЭВД или ПЭНД существенно снижает показатель текучести расплава и приближает его к показателю импортного гранулята.

Таким образом, было установлено, что введение в смесь технологических добавок, таких как парафин и стеариновая кислота, а также полиэтилена низкого или высокого давлений позволяет обеспечить необходимый уровень показателя текучести расплава МПМ-гранулята.

Далее, используя выявленные ранее закономерности, для приготовления гранулята близкого по химическому составу к импортному грануляту-прототипу было использовано карбонильное железо с добавлением порошков феррохрома (FeCr70C70) и ферромolibдена (FeMo60). В таблице 4.4 представлены составы и ПТР гранулятов № 36-38.

Таблица 4.4 – Рецептуры и результаты показателя текучести расплава и плотности опытных партий гранулятов № 36-38

Номер состава	Содержание компонентов, % вес.	ПТР, г/10 мин.
№ 36	КЖ – 85,8 %, FeCr70C70 – 1,8 %, FeMo60 – 0,5 %, ПФЛ – 9,2 %, ПЭВД – 1,0 %, СК – 0,6 %, ПФ – 1,0 %	260
№ 37	КЖ – 86,5 %, FeCr70C70 – 1,4%, FeMo60 – 0,3 %, ПФЛ – 9,2 %, ПЭВД – 1,0%, СК – 0,6 %, ПФ – 1,0 %	230
№ 38	КЖ – 86,8 %, FeCr70C70 – 1,2 %, FeMo60 – 0,2 %, ПФЛ – 9,2 %, ПЭВД – 1,0 %, СК – 0,6 %, ПФ – 1,0 %	297

Из полученных результатов видно, что данные составы гранулятов по показателю текучести расплава близки к значению ПТР промышленного образца импортного гранулята-прототипа.

4.3 Исследование микроструктуры гранулятов

Исследование микроструктуры изготовленных гранулятов производилась на растровом электронном микроскопе JeolJSM-6390A. Грануляты № 1-6 (рис. 4.6, а) не содержат в составе связующей системы ПАВ и других смачивающих веществ,

поэтому для них характерна пористая структура при высокой неоднородности перемешивания полимерной и металлической части. То же самое можно сказать и про грануляты, приготовленные по составам № 9 и № 10 (рисунок 4.6, б), что связано с недостаточным количеством полимерного связующего.

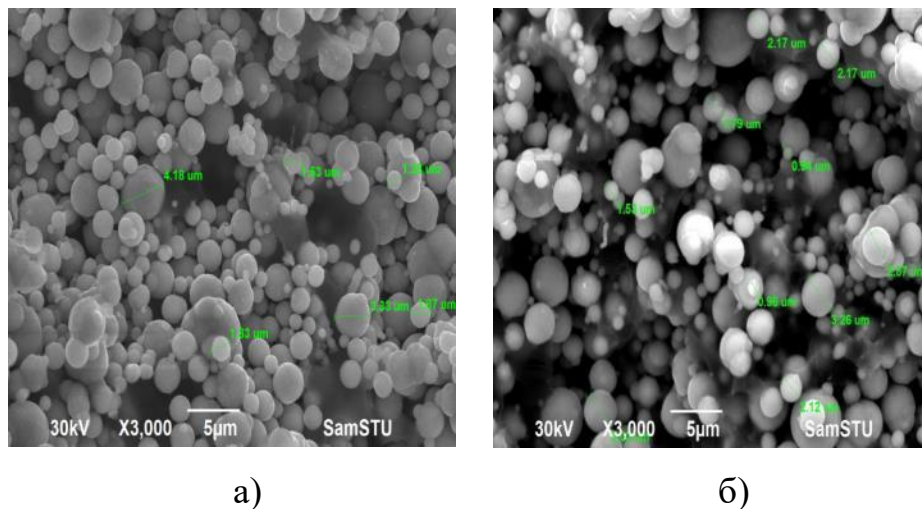


Рисунок 4.6 – Микроструктура гранулята № 1 (а) и № 10 (б) (x3000)

Для гранулятов № 7-8 (рисунок 4.7, а) характерно высокое содержание связующего полиоксиметилена, что определяет большую неоднородность структуры, видны участки, не содержащие порошка металла и состоящие только из полимерной части. Похожую микроструктуру имеют грануляты № 23-29 (рисунок 4.7, б) в виду повышенного содержания в их составах технологических добавок (стеариновая кислота, парафин).

Грануляты № 11-14 (рисунок 4.8), № 17-18 (рисунок 4.9), № 20-22 (рисунок 4.10), № 30-38 (рисунок 4.11) содержат оптимальное количество связующего и технологических добавок, что обеспечивает качественное перемешивание металлической и полимерной части. При этом практически отсутствуют непромеси и неоднородности.

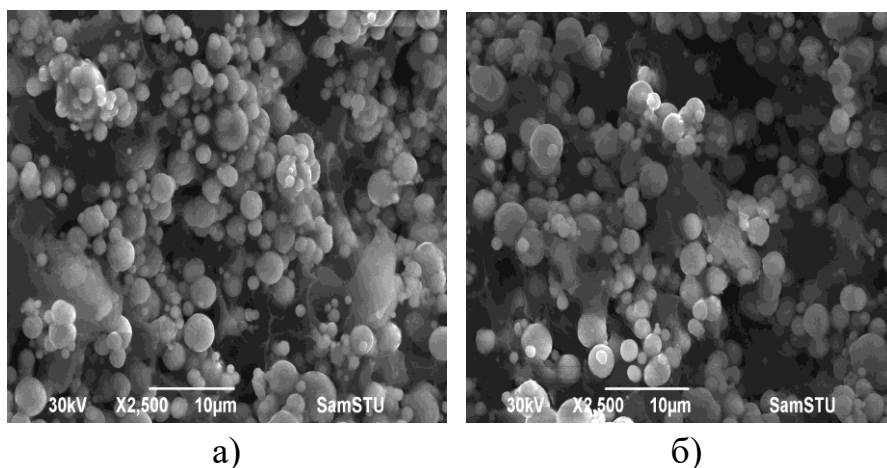


Рисунок 4.7 – Микроструктура гранулята № 7 (а) и № 25 (б) (x2500)

Для всех составов гранулятов характерно равномерное распределение связующего, участков скопления связующего не наблюдается. Распределение частиц металлического порошка также равномерное, без участков скопления. Форма частиц карбонильного железа сферическая, размером от 0,8 до 5 мкм, отдельные крупные частицы порошка отсутствуют.

Таким образом, микроструктура данных гранулятов достаточно однородна, что подтверждает их высокое качество.

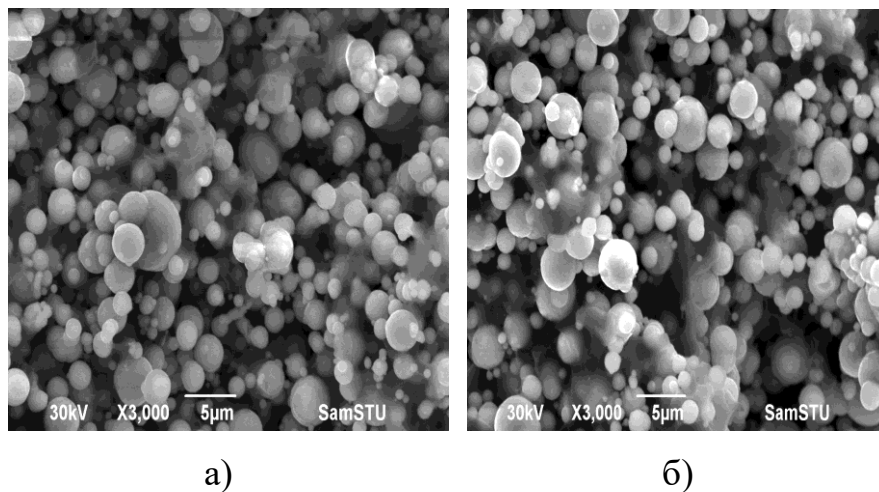
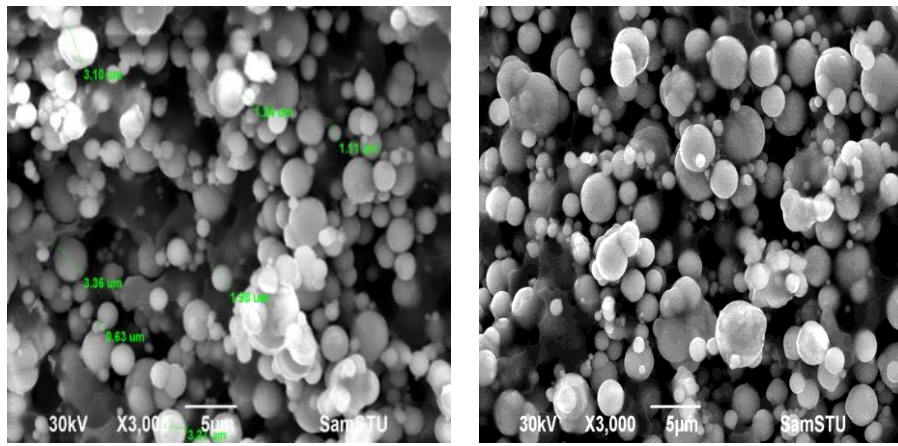


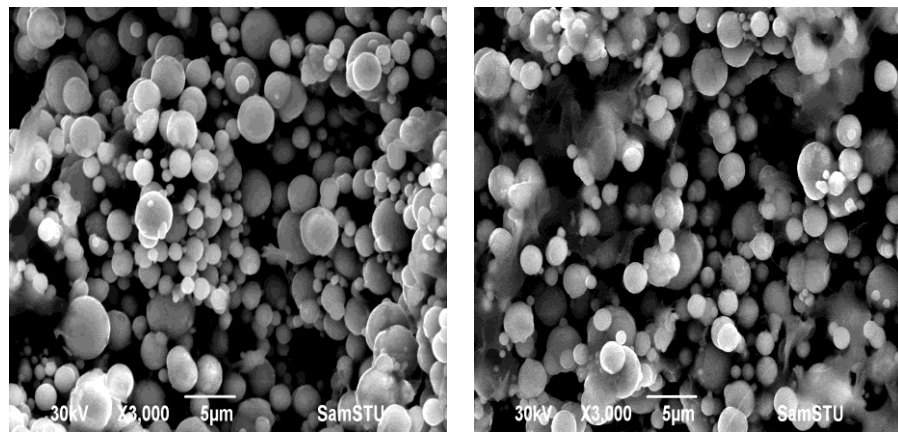
Рисунок 4.8 – Микроструктура гранулята № 12 (а) и № 14 (б) (x3000)



а)

б)

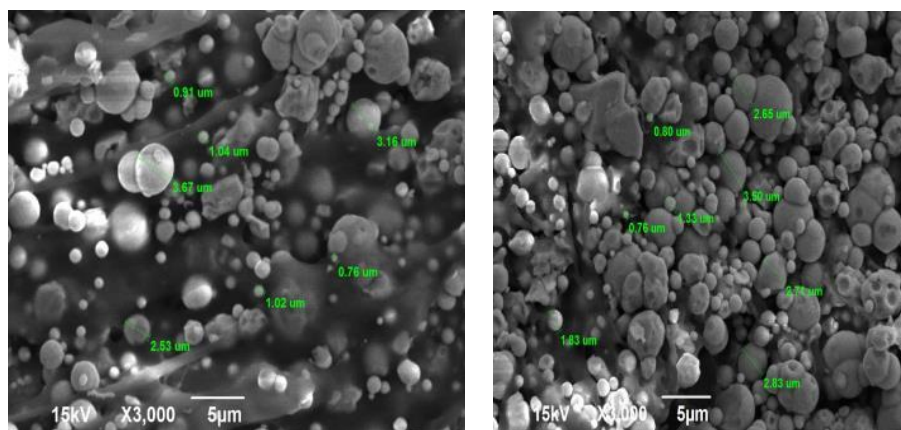
Рисунок 4.9 – Микроструктура гранулята № 17 (а) и № 18 (б) (x3000)



а)

б)

Рисунок 4.10 – Микроструктура гранулята № 20 (а) и № 22 (б) (x3000)



а)

б)

Рисунок 4.11 – Микроструктура гранулята № 35 (а) и № 38 (б) (x3000)

Для сравнения на рисунке 4.12 приведена микроструктура импортного гранулята.

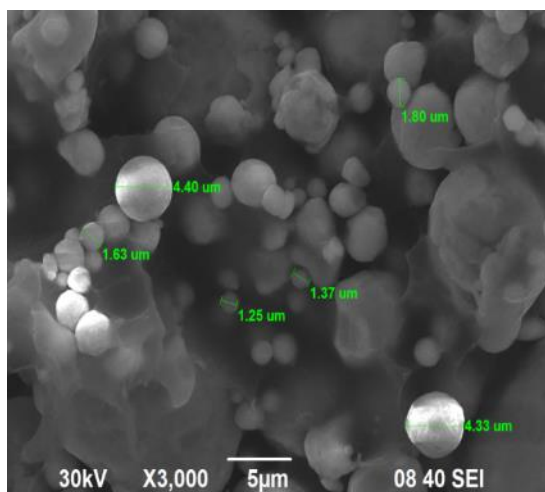


Рисунок 4.12 – Микроструктура импортного гранулята

Таким образом, удалось отработать рецептуру и технологию производства ММ-гранулята из отечественных компонентов, который имеет состав, структуру и реологические свойства, аналогичные импортному прототипу.

4.4 Исследование физических и технологических свойств гранулята

Физические и технологические свойства гранул должны соответствовать следующим характеристикам:

- плотность при 20 °С, г/см ³	4,6 – 5,0;
- насыпная плотность, г/см ³	2,4 – 2,8;
- пористость, %	2 – 10;
- прочность на сжатие, МПа, не менее	10.

Плотность гранулята определялась расчетным методом при взвешивании испытуемого образца сначала на воздухе, затем в жидкости.

Насыпная плотность гранул определялась по методу, заключающийся в заполнении постоянной емкости гранулами через воронку с последующим определением массы гранул и вычислением насыпной плотности на специальном стенде. Пористость также определялась расчетами на специальном стенде.

Прочность гранул на сжатие определялась при сжатии гранул на испытательной машине «Инстрон 5988» при равномерно возрастающей нагрузке, доводящей гранулу до разрушения или непрерывного течения с последующим вычислением предела прочности.

Кроме этого были рассчитаны по формулам 4.9 – 4.11 следующие показатели: загрузка твердых частиц (Φ), плотность смеси (ρ_m) и массовая доля порошка (W_p).

$$\Phi = \frac{\frac{W_p}{\rho_p}}{\frac{W_p}{\rho_p} + \frac{W_B}{\rho_B}} \quad (4.9),$$

где W_p и W_B – массовые доли порошка и связующего вещества соответственно, и ρ_p и ρ_B – их удельные веса.

$$\rho_m = \Phi \rho_p + (1 - \Phi) \rho_B \quad (4.10),$$

$$W_p = \rho_p \Phi / (\rho_p \Phi + \rho_B (1 - \Phi)) \quad (4.11),$$

где ρ_p – теоретическая плотность порошка, ρ_B – теоретическая плотность связующего вещества.

Результаты исследования физических и технологических свойств полученных гранулятов представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Физические и технологические свойства разработанных гранулятов

Определяемый параметр	Состав гранулята									
	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	
Плотность практическая, г/см ³	4,5	4,3	4,2	4,9	5,1	5,2	5,3	4,6	5,3	
Насыпная плотность, г/см ³	2,1	2,0	2,2	2,9	2,7	2,6	2,6	2,4	2,3	
Пористость, %	3,1	3,3	3,1	3,1	2,6	3,4	3,6	3,0	2,7	
Прочность на сжатие, МПа	60	78	85	54	66	91	95	90	101	
Загрузка твердых частиц (Φ)	0,49	0,43	0,35	0,65	0,62	0,59	0,57	0,56	0,55	
Плотность смеси (ρ_m), г/см ³	4,32	3,96	3,48	5,32	5,15	4,97	4,85	4,79	4,74	
Массовая доля порошка (W_p)	0,85	0,81	0,75	0,92	0,9	0,89	0,88	0,88	0,87	
Определяемый параметр	Состав гранулята									
	№12	№13	№14	№15	№16	№17	№18	№19	№20	
Плотность практическая, г/см ³	4,6	5,3	5,2	5,1	4,9	4,2	4,3	4,5	5,3	
Насыпная плотность, г/см ³	2,4	2,5	2,8	2,6	2,4	2,3	2,5	2,1	2,4	
Пористость, %	2,5	2,3	2,2	2,6	2,9	3,0	3,9	3,4	2,3	
Прочность на сжатие, МПа	65	76	86	66	75	68	78	60	79	

Продолжение таблицы 4.5

Определяемый параметр	Состав гранулята								
	№12	№13	№14	№15	№16	№17	№18	№19	№20
Загрузка твердых частиц (Ф)	0,56	0,57	0,59	0,62	0,65	0,55	0,43	0,49	0,55
Плотность смеси (ρ_m), г/см ³	4,79	4,85	4,97	5,15	5,22	5,33	3,48	4,79	4,85
Массовая доля порошка (W_p)	0,88	0,88	0,89	0,9	0,92	0,81	0,85	0,87	0,86
Определяемый параметр	Состав гранулята								
	№21	№22	№23	№24	№25	№26	№27	№28	№29
Плотность практическая, г/см ³	4,6	5,3	4,2	4,3	4,5	4,2	4,4	4,5	4,6
Насыпная плотность, кг/см ³	2,5	2,6	2,1	2,2	2,4	2,2	2,3	2,4	2,3
Пористость, %	3,3	2,3	3,8	3,7	3,4	3,8	3,5	3,4	3,3
Прочность на сжатие, МПа	75	81	76	66	60	70	78	69	70
Загрузка твердых частиц (Ф)	0,65	0,67	0,54	0,64	0,63	0,65	0,64	0,6	0,56
Плотность смеси (ρ_m), г/см ³	4,97	4,15	4,52	4,48	4,56	4,32	4,57	4,6	4,97
Массовая доля порошка (W_p)	0,82	0,83	0,8	0,87	0,85	0,91	0,88	0,86	
Определяемый параметр	Состав гранулята								
	№30	№31	№32	№33	№34	№35	№36	№37	№38
Плотность практическая, г/см ³	5,3	4,2	4,3	4,5	4,2	4,6	4,9	4,8	4,8
Насыпная плотность, кг/см ³	2,1	2,3	2,1	2,3	2,4	2,4	2,6	2,5	2,5
Пористость, %	2,3	3,8	3,7	3,4	3,8	3,4	2,5	2,4	3,4
Прочность на сжатие, МПа	56	78	66	54	70	75	52	90	81
Загрузка твердых частиц (Ф)	0,57	0,59	0,62	0,63	0,65	0,66	0,64	0,65	0,67
Плотность смеси (ρ_m), г/см ³	4,45	4,52	4,48	4,56	4,32	4,48	4,57	4,97	4,89
Массовая доля порошка (W_p)	0,84	0,86	0,87	0,87	0,86	0,87	0,88	0,88	0,87

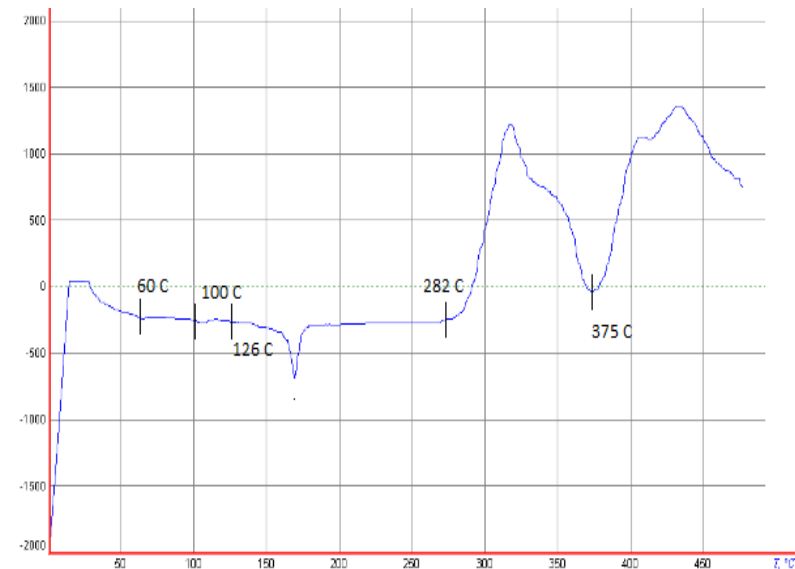
Данные результаты показывают, что наиболее оптимальным для дальнейших исследований является грануляты с добавлением ПЭВД (состав № 36-38). Данные грануляты соответствуют по химическому составу металлического порошка и

составу полимерной связки импортному грануляту, имеет высокие показатели прочности, плотности, однородную структуру с равномерным распределением связующего. Оптимальное содержание технологических добавок обеспечивает качественное перемешивание металлической и полимерной части. При этом в грануляте практически отсутствуют непромесы и неоднородности.

4.5 Дифференциально-термический анализ разработанного гранулята

Для каждой из составов № 36-38 разработанного гранулята были сняты кривые ДТА.

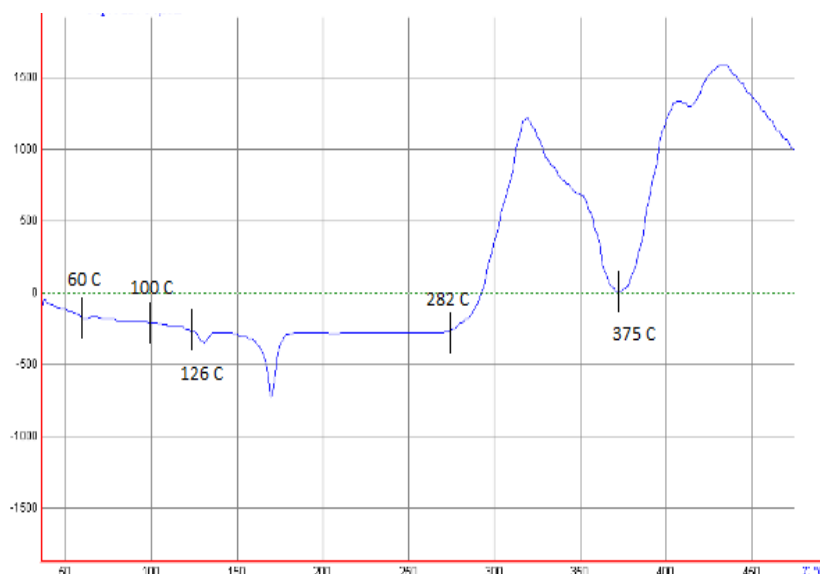
Термограммы разложения гранулята № 36 представлены на рисунках 4.12-4.14.



$t, ^\circ\text{C}$	Вещество
$t_{\text{пл}} = 60 ^\circ\text{C}$	Стеариновая кислота наложение с парафином ($t_{\text{пл}} = 57 ^\circ\text{C}$)
$t_{\text{пл}} = 100 ^\circ\text{C}$	Полиэтилен
$t_{\text{пл}} = 126 ^\circ\text{C}$	Полиформальдегид
$t_{\text{разл}} = 282 ^\circ\text{C}$	Полиформальдегид
$t_{\text{разл}} = 375 ^\circ\text{C}$	Полиформальдегид

Рисунок 4.12 – ДТА опытного образца гранулята № 36

На рисунке 4.13 показана термограмма разложения гранулята № 37.



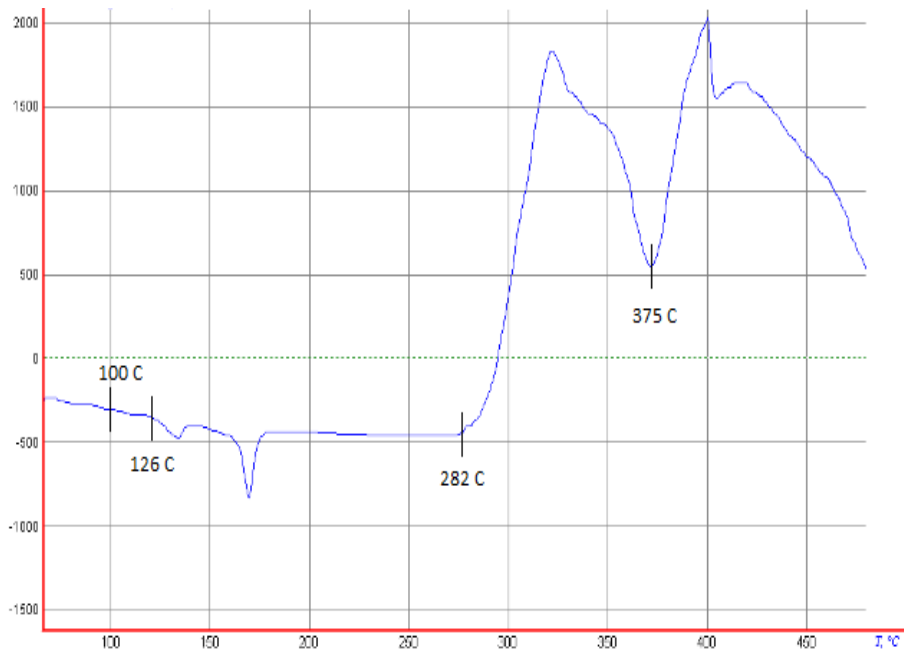
t, °C	Вещество
$t_{пл} = 60\text{ °C}$	Стеариновая кислота наложение с парафином ($t_{пл} = 57\text{ °C}$)
$t_{пл} = 100\text{ °C}$	Полиэтилен
$t_{пл} = 126\text{ °C}$	Полиформальдегид
$t_{разл} = 282\text{ °C}$	Полиформальдегид
$t_{разл} = 375\text{ °C}$	Полиформальдегид

Рисунок 4.13 – ДТА опытного образца гранулята № 37

На рисунке 4.14 показана термограмма разложения гранулята № 38.

Разложение полиэтилена происходит на фоне разложения полиформальдегида. В виду малого количества полиэтилена его разложение в отдельный пик не выделяется.

Для сравнения на рисунке 4.15 представлена термограмма разложения импортного гранулята совместно с термограммой разложения разработанного гранулята по составу № 38.



$t, ^\circ\text{C}$	Вещество
$t_{\text{пл}} = 100 ^\circ\text{C}$	Полиэтилен
$t_{\text{пл}} = 126 ^\circ\text{C}$	Полиформальдегид
$t_{\text{разл}} = 282 ^\circ\text{C}$	Полиформальдегид
$t_{\text{разл}} = 375 ^\circ\text{C}$	Полиформальдегид

Рисунок 4.14 – ДТА опытного образца гранулята № 38.

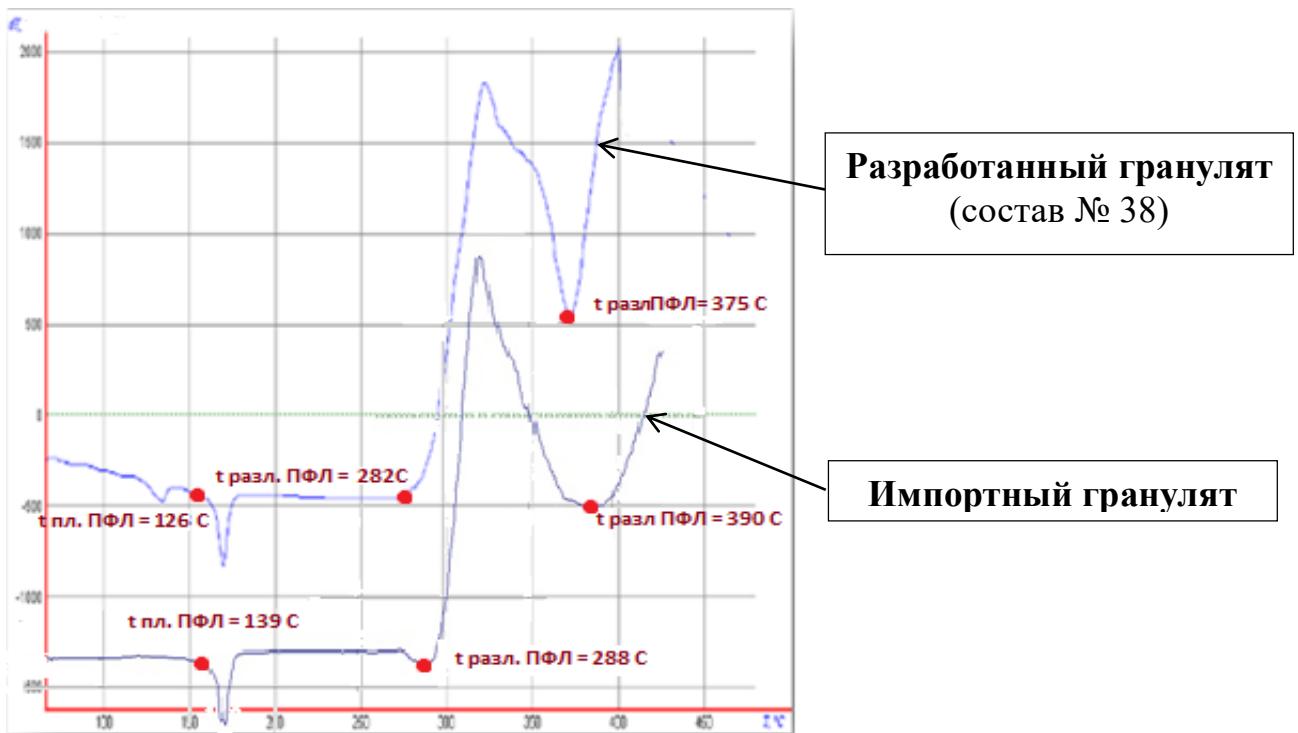


Рисунок 4.15 – ДТА гранулята № 38 и импортного гранулята

Таким образом, удалось воссоздать состав и технологию производства МПМ-гранулята из отечественных компонентов, который имеет физические свойства аналогичные импортному грануляту.

Разработанный состав (№ 38) гранулята состоит из следующих компонентов: карбонильное железо – 86,8 %, FeCr70C70 – 1,2 %, FeMo60 – 0,2 %, полиформальдегид – 9,2 %, полиэтилен высокого давления – 1,0 %, парафин – 1,0 %, стеариновая кислота – 0,6 %.

4.6 Исследования свойств спеченных заготовок, изготовленных из разработанного гранулята

Как отмечалось, специфические условия реализации МПМ-технологии обеспечивают получение практически беспористых спеченных изделий. Вместе с тем, состояние межчастичных контактов, определяемое наличием неметаллических включений, приводит к ослаблению металлической связи. Представляет интерес количественная оценка снижения прочности относительно характеристик, полученных на образцах, изготовленных из проката.

Для проведения исследований из гранулятов партий № 36, № 37 и № 38 были отпрессованы с последующим спеканием заготовки образцов. Образцы для проведения испытаний на сжатие и на ударную вязкость были изготовлены последующей механической обработкой (рисунок 4.16 и 4.17).

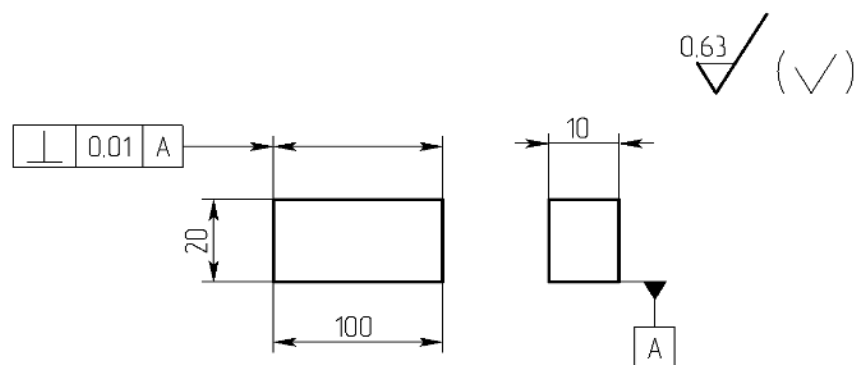


Рисунок 4.16 – Эскиз образца для испытания на сжатие (ГОСТ 25.503-97).

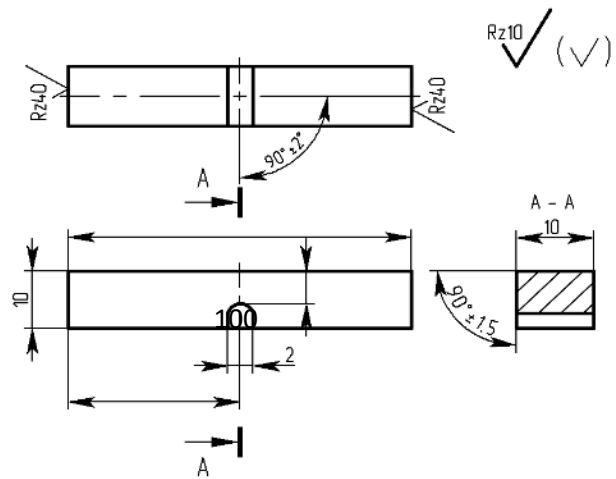
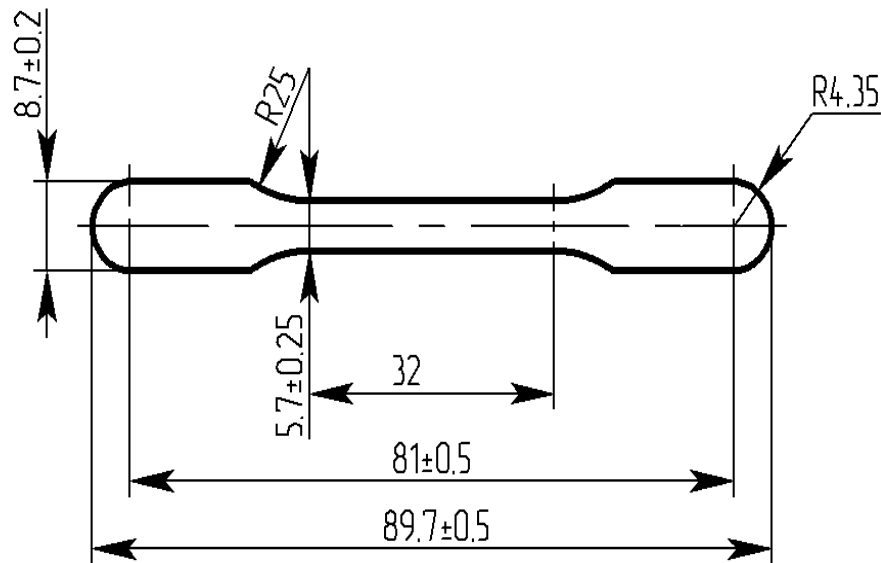


Рисунок 4.17 – Эскиз образца для испытания на ударную вязкость
(ГОСТ 9454-78)

Образцы для испытания на растяжение были отпрессованы и спечены без механообработки (рисунки 4.18 и 4.19).



Рисунок 4.18 – Образцы для испытания на растяжение



Толщина $5,7 \pm 0,25$

Рисунок 4.19 – Эскиз образца для испытания на растяжение.

(ГОСТ 18227-85)

Для проведения сравнительных испытаний из проката стали марки 38ХМ (заготовка \varnothing 40 мм) механообработкой были изготовлены образцы для испытания на растяжение (ГОСТ 1497-84), на сжатие (ГОСТ 25.503-97) и на ударную вязкость (ГОСТ 9454-78).

В связи с большой структурной неоднородностью образцов, изготовленных по МПМ–технологии, для получения объективных и наиболее достоверных сведений определение механических свойств проводили на трех образцах по каждой партии с последующим усреднением показателей.

4.7 Исследование свойств стальных образцов без термической обработки

Необходимо отметить, что три партии гранулята (№ 36, № 37 и № 38) отличались только «внутренним» содержанием металлической фазы (с большим или меньшим содержанием легирующих добавок – хрома и молибдена). Состав полимерной фазы и ее объем практически от партии к партии не отличался. Именно этим объясняется примерно одинаковая плотность стальных заготовок после спекания (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Плотность образцов после спекания

Состав (№ партии)	№ 36	№ 37	№ 38
Плотность, г/см ³	7,66	7,65	7,67

Соответственно, пористость в этих партиях не превышала 1,5-2,0 %.

Результаты испытания спеченных образцов на сжатие представлены на графике (рисунок 4.20) и в таблице 4.7.

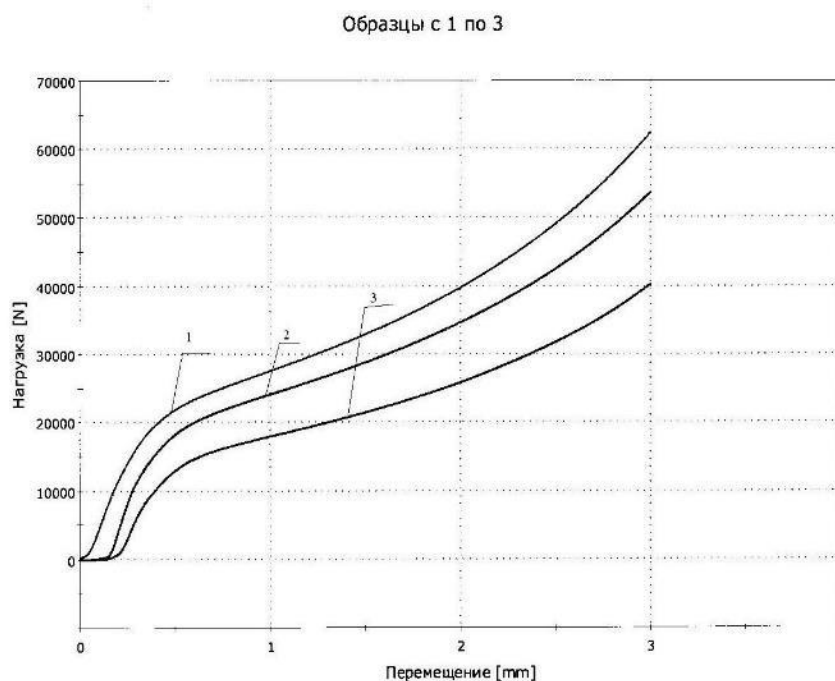


Рисунок 4.20 – Графики зависимости перемещения от нагрузки при сжатии стальных образцов без термической обработки

Таблица 4.7 – Характеристики стальных образцов без термической обработки

Номер образца	Состав	Модуль (автоматический), [МПа]	Время при максимальной нагрузке, [с]	Максимальная нагрузка, [N]	Деформация при сжатии (перемещение) при максимальной нагрузке, [%]	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, [МПа]
1	№ 36	166834,671	90,00	62449,933	3,00003	520
2	№ 37	158940,441	90,00	53780,300	3,00002	500
3	№ 38	163718,265	90,001	40328,839	3,00001	450

Результаты испытания образцов на растяжение представлены на графиках (рисунки 4.22 и 4.23) и в таблице 4.8.

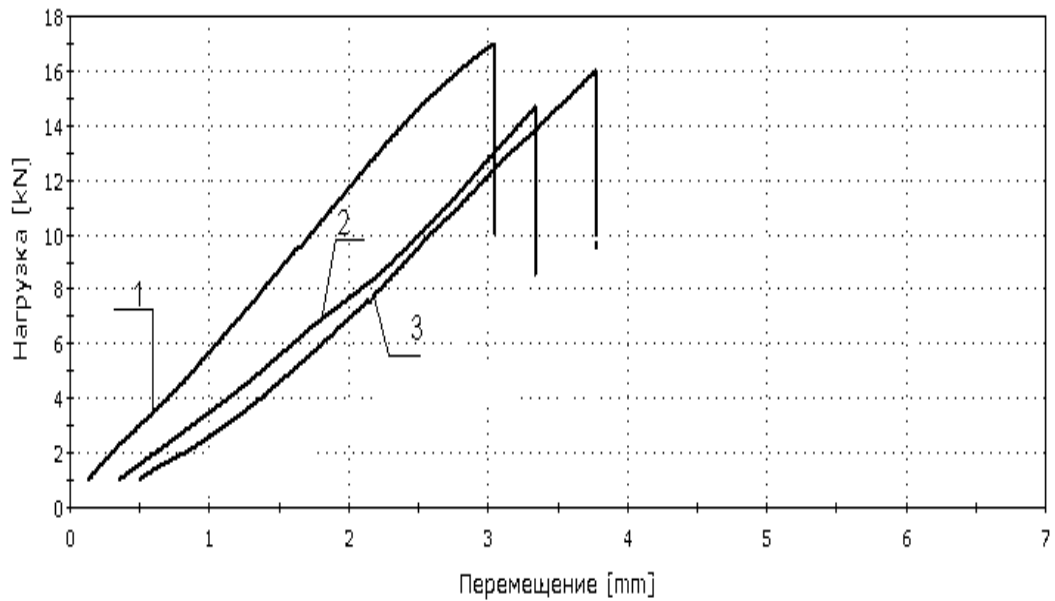


Рисунок 4.22 – График зависимости нагрузки от перемещения при растяжении стальных образцов без термообработки

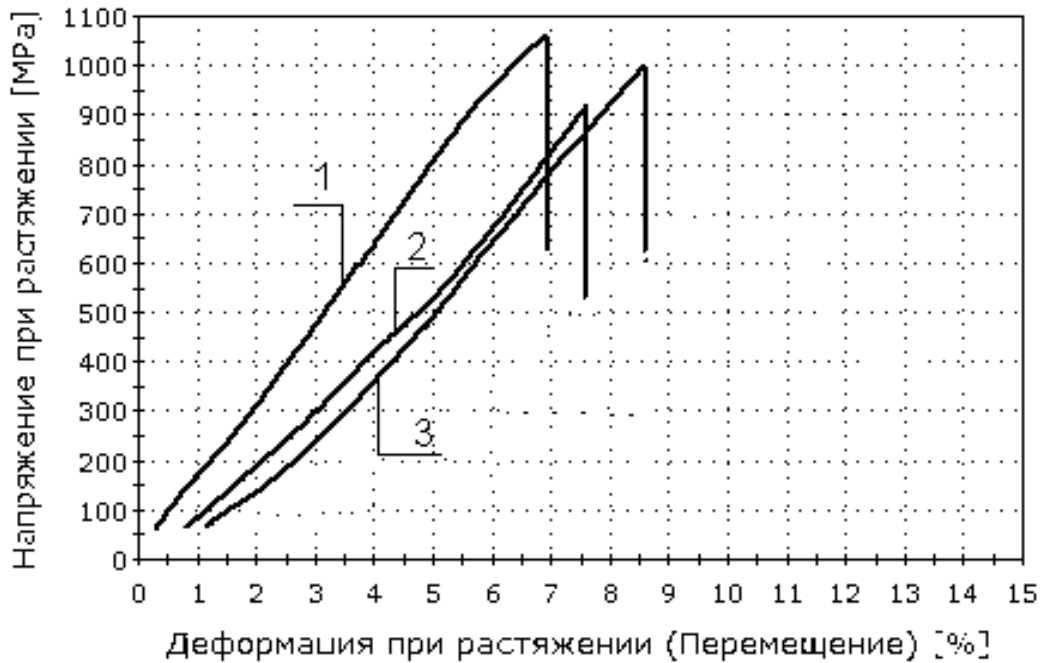


Рисунок 4.23 – График зависимости напряжения при растяжении от деформации стальных образцов без термообработки

Таблица 4.8 – Характеристики стальных образцов без термообработки

Номер образца	Состав	Модуль (автоматический), [МПа]	Время при максимальной нагрузке, [с]	Нагрузка при текучести, [kN]	Напряжени е при текучести, [МПа]	Нагрузка при предел. прочности, [kN]	Деформация при растяжении (перемещении) при пред. прочности, [%]	Напряжени е при растяжении и при пред. прочности, [МПа]	Перемещение при пред. прочност и, [мм]
1	№ 36	16831,682	35,40	10,172	639,077	16,784	6,742	1054,478	3,047
2	№ 37	15489,084	35,40	9,513	593,900	14,745	7,334	920,545	3,184
3	№ 38	15177,705	39,10	9,863	625,259	15,782	8,485	1000,415	3,471

Приводимые в спецификации на импортный аналог гранулята минимальные характеристики предела текучести $\sigma_{0.2}$, равного 400 МПа, и предела прочности σ_B , равного 650 МПа, несколько ниже, что может быть объяснено более высокой пористостью образцов (около 5 %), так как плотность образцов при этом составляет всего 7,4 г/см³.

4.8 Исследование свойств стальных образцов после термической обработки

Полученные спеканием из гранулята собственного производства образцы относятся к среднеуглеродистой стали, приобретающей высокие механические свойства после термического улучшения, – закалки и высокого отпуска 500-650 °С на структуру сорбита.

Результаты испытаний на растяжение термически обработанных образцов, изготовленных по МІМ – технологии, представленные на диаграмме (рисунках 4.24, 4.25 и в таблице 4.9), показали несколько более высокие характеристики по $\sigma_{0.2}$ и σ_B , однако, при этом относительное удлинение образцов « δ » составило всего около 9 %.

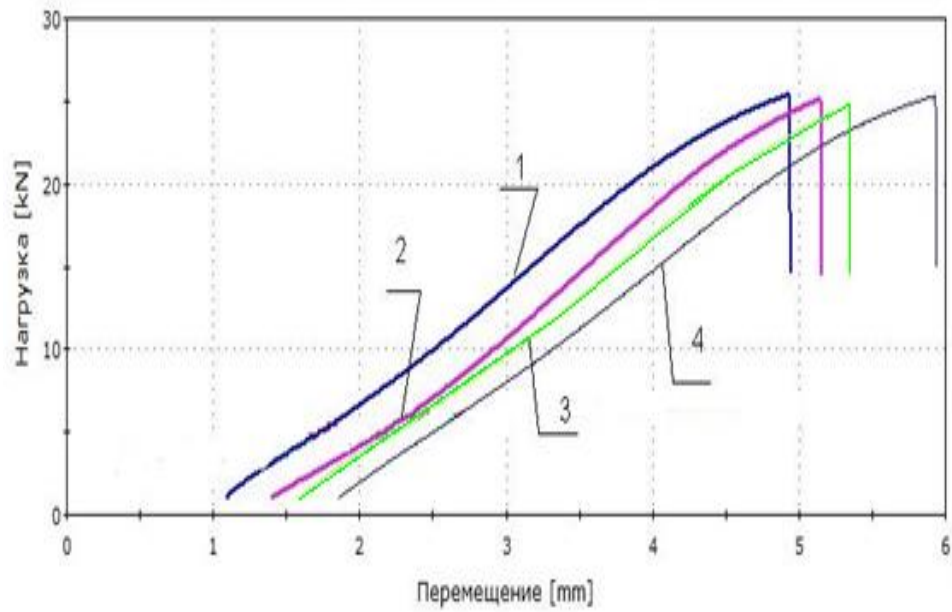


Рисунок 4.24 – Графики зависимости нагрузки при растяжении стальных термически обработанных МІМ-образцов

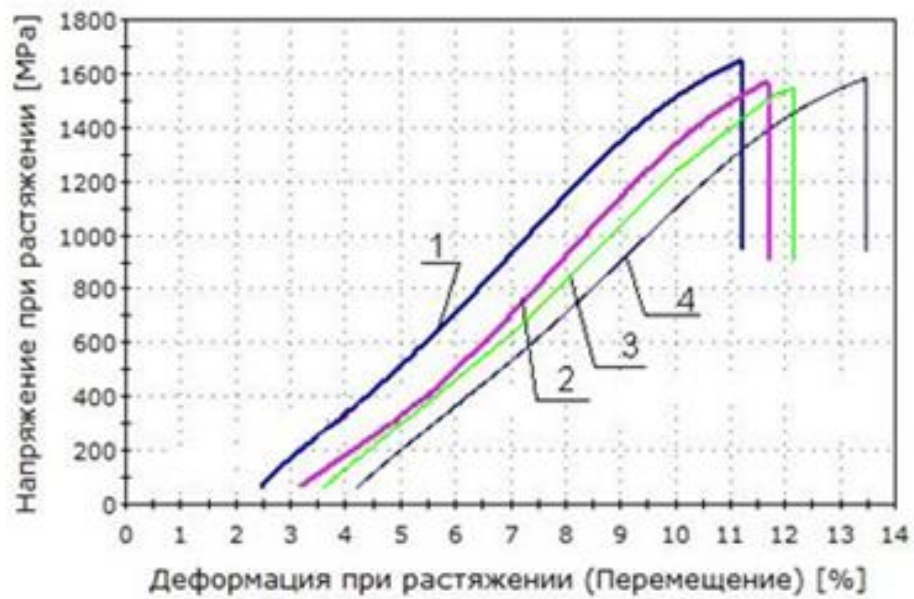


Рисунок 4.25 – Графики зависимости напряжения при растяжении от деформации стальных термически обработанных МІМ-образцов

Таблица 4.9 – Характеристики стальных термически обработанных образцов из МИМ – гранулята

Номер образца	Состав	Модуль (автоматический), [МПа]	Время при максимальной нагрузке, [с]	Нагрузка при текучести, [кН]	Напряжение при текучести, [МПа]	Нагрузка при предел. прочности, [кН]	Деформация при растяжении (перемещение) при пред. прочности, [%]	Напряжение при растяжении при пред. прочности, [МПа]	Перемещение при пред. прочности, [мм]
1	№ 36	21154,884	44,30	20,327	1356,645	23,986	8,645	1600,842	3,84461
2	№ 37	22446,451	42,20	20,616	1305,467	24,327	8,411	1540,451	3,74348
3	№ 38	20594,216	42,20	20,418	1279,830	24,094	8,164	1510,199	3,68134

Высокую хрупкость легированной хромом и молибденом углеродистой стали при спекании из МИМ-гранулята подтверждает информация фирмы «BASF». Для спеченной термообработанной стали импортного гранулята относительное удлинение составляет всего 2 %, в то время как без термообработки этот показатель находится на уровне 6 %. Таким образом, при реализации МИМ-технологии для повышения пластичности таких сталей в улучшенном состоянии необходимо находить другие технические решения.

Для образцов, изготовленных из заготовок, спеченных по МИМ-технологии, ударная вязкость определялась в незакаленном и в термически обработанном состоянии (таблица 4.10)

Таблица 4.10 – Ударная вязкость образцов, спеченных из разработанного гранулята

№ партии	Незакаленные образцы			Закаленные образцы		
	36	37	38	36	37	38
МДж/м ²	5,8	5,6	6,3	9,8	10,1	9,5

В спецификации импортного гранулята приведены данные по ударной вязкости без термообработки: $a_n = 5,2$ МДж/м², после термообработки – $a_n =$ не менее 9,0 МДж/м².

В табл. 4.11 представлены сравнительные значения механических свойств термически обработанных стальных образцов, полученных из разработанного отечественного гранулята и зарубежного гранулята и их соответствие требованиям к хромомолибденовой стали 38ХМ по ГОСТ Р 59651-2021 и ГОСТ 4543-71.

Таблица 4.11 – Механические свойства термически обработанных стальных образцов, изготовленных из разработанных отечественных и импортного гранулятов

№ п/п	Механическое свойство	Импортный гранулят	Разработанный гранулят (среднее значение)	ГОСТ 4543-71 (прокат стали марки 38ХМ)	ГОСТ Р 59651-2021 (МІМ-сталь марки 38ХМ)
1.	Предел прочности, МПа	1450	1550	не менее 980	не менее 1250
2.	Предел текучести, МПа	1250	1314	не менее 885	не менее 1150
3.	Ударная вязкость, МДж/м ²	9,0	9,8	не менее 6,9	-
4.	Относительное удлинение при разрыве, %	2	8,41	не менее 11	не менее 2

По механическим свойствам стальные заготовки, изготовленные из разработанного отечественного гранулята полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гранулятам для МІМ-технологии в соответствии с ГОСТ Р 59651-2021 и превосходят характеристики импортного прототипа. Образцы обладают высокой прочностью при этом показатель относительного удлинения при разрыве несколько ниже, чем требуется для изделий, полученных методом проката. Это объясняется характерной особенностью спекания стальных изделий из высокодисперсных металлических порошков по МІМ-технологии. Высокая удельная поверхность частиц, а также наличие характерных для МІМ-технологии усадки и микропористости при спекании микронных порошков создают более высокие внутренние напряжения, которые приводят к снижению пластичности. Образовавшаяся при спекании мелкозернистая структура повышает прочность

изделия, но одновременно препятствует движению дислокаций, что снижает способность материала к пластической деформации.

4.9 Зависимость свойств стальных заготовок от содержания связующих веществ в МПМ-грануляте

Для исследования зависимостей характеристик спеченных по МПМ-технологии стальных заготовок таких, как коэффициент усадки, плотность, твердость и микроструктура, от содержания связующего вещества и от состава компонентов в связующем были подобраны 7 оптимальных рецептур гранулята на основе порошка карбонильного железа, обеспечивающих необходимые свойства [139]. Рецептуры партий гранулята на основе порошка карбонильного железа приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Рецептуры опытных партий гранулята

№ партии гранулята	Состав гранулята, % мас.			
	Металлическая часть КЖ марки НМ	Связующая часть		
		ПФЛ	ПЭВД	СК
1	86,5	11,0	1,0	1,5
2	86,0	11,4	1,0	1,6
3	85,5	11,8	1,1	1,6
4	85,0	12,2	1,1	1,7
5	87,0	11,6	0	1,4
6	86,0	12,4	0	1,6
7	87,0	11,3	0,3	1,4

Для определения коэффициента усадки из семи партий гранулята на основе карбонильного железа на термопластавтомате MicroPower 5/7,5 были изготовлены отливки заготовок. Скорость впрыска материала в пресс-форму была равна 5 см³/с. Далее контрольные образцы спекали в среде водорода при температуре нагрева до 1450 °С.

Для расчета коэффициента усадки был проведен обмер спеченных контрольных образцов из каждой партии гранулята с помощью микрометра МК25. Обмер толщины и ширины производился по трем точкам. Результаты обмера контрольных образцов для проверки коэффициента усадки приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Результаты обмера спеченных образцов

Номер партии гранулята	Размеры по чертежу, мм	Фактические размеры деталей, мм
1	40	32,68
	5	4,15; 4,15; 4,13
	2,5	2,05; 2,09; 2,07
2	40	32,73
	5	4,17; 4,15; 4,14
	2,5	2,15; 2,1; 2,1
3	40	32,35
	5	4,14; 4,12; 4,13
	2,5	2,08; 2,11; 2,11
4	40	32,11
	5	4,03; 4,07; 4,09
	2,5	2,08; 2,12; 2,07
5	40	31,13
	5	4,87; 4,89; 4,87
	2,5	1,98; 2,01; 2,01
6	40	30,87
	5	3,89; 3,87; 3,88
	2,5	1,93; 1,96; 1,94
7	40	31,59
	5	3,92; 3,96; 4,01
	2,5	2,03; 2,05; 2,03

Коэффициенты усадки являются отношением размеров заготовки до спекания и готовой детали после спекания. Также на контрольных спеченных образцах, изготовленных по МИМ-технологии, проводился замер плотности. Измерение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания на специальном стенде в соответствии с ГОСТ 20018-74. Коэффициенты усадки образцов, изготовленных из семи партий гранулята на основе порошка карбонильного железа, а также результаты замеров плотности приведены в таблице 4.14. Чем ниже коэффициент усадки, тем меньше возможность возникновения в структуре материала пористости, более высокая стойкость деталей к деформации во время спекания, а также большая вероятность соблюдения необходимой точности деталей после процесса спекания. Импортный аналог гранулята имеет средний коэффициент усадки 1,216.

Таблица 4.14 – Коэффициенты усадки, плотность спеченных образцов

Номер партии	Средний коэффициент усадки	Плотность спеченных образцов, г/см ³
1	1,203	7,6
2	1,202	7,6
3	1,212	7,53
4	1,225	7,5
5	1,275	7,42
6	1,292	7,41
7	1,251	7,48

Анализируя таблицу 4.14, можно сделать вывод, что коэффициент усадки и плотность спеченных образцов имеют обратную зависимость. С увеличением коэффициента усадки плотность материала снижается. Точки экстремума значений коэффициента усадки (max) и плотности (min) достигаются в спеченном материале, изготовленном с использованием связующего без применения ПЭВД (рецептуры № 5-6). Следовательно, при получении гранулята для изготовления деталей по МПМ-технологии необходимо использование ПЭВД в связующем в качестве добавки, поддерживающей структуру материала при удалении связки и спекании. Далее на контрольных образцах проводились анализы твердости, микроструктуры. Замер твердости проводился на твердомере VRSD 251 в соответствии с требованиями ГОСТ 2999-75. Результаты замеров приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Твердость контрольных спеченных образцов

Номер партии	Твердость HV5	Твердость, HB
1	125	119
2	118	114
3	121	114
4	128	124
5	115	109
6	111	105
7	117	111

В ходе исследований установлено, что коэффициент усадки, плотность и твердость спеченных образцов зависит от содержания связующего компонента и от

состава компонентов в связующем. С увеличением количества связующего в смеси коэффициент усадки увеличивается, а плотность и твердость снижаются.

4.10 Выводы по главе 4

1. Изготовлено 38 опытных партий гранулята на основе карбонильного железа и полиформальдегидного связующего с различным количественным (по массе) содержанием металлической и полимерной частями, а также количеством технологических добавок.

2. Установлен оптимальный режим формования исходных компонентов для получения гомогенной металлополимерной композиции гранулята на основе полиформальдегида.

3. Выявлены закономерности влияния состава гранулята на его реологические и физические свойства.

4. Определено оптимальное соотношения между металлической и полимерной частями. Наилучшие результаты получены при одновременном введении в состав гранулята парафина и полиэтилена высокого давления при этом должны соблюдаться следующие соотношения компонентов: карбонильное железо – 86,8%, FeCr70C70 – 1,2 %, FeMo60 – 0,2 %, полиформальдегид – 9,2 %, полиэтилен высокого давления – 1,0 %, парафин – 1,0 %, стеариновая кислота – 0,6 %.

5. Исследованы микроструктура, физические и реологические свойства полученных гранулятов. Разработанный гранулят из отечественных компонентов, имеет состав, структуру и реологические свойства, аналогичные импортному прототипу.

6. Исследованы механические свойства спеченных заготовок из разработанного гранулята до и после термической обработки. По механическим свойствам стальные заготовки, изготовленные из разработанного гранулята полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гранулятам для МІМ-технологии и превосходят характеристики импортного прототипа.

7. Установлены зависимости характеристик спеченных по МІМ-технологии стальных заготовок, таких как коэффициент усадки, плотность, твердость от содержания связующего вещества в МІМ-грануляте. В результате исследования была подтверждена прямая зависимость между содержанием (ПЭВД) в связующем и величиной образцов после спекания.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ГРАНУЛЯТОВ НА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

При изготовлении малогабаритных высокоточных машиностроительных деталей наиболее часто применяются нержавеющие стали мартенситного (09X16H4Б) и аустенитного (12X18H10T) классов. На базе АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» (г. Заречный, Пензенская область) с участием автора были выполнены научно-исследовательские работы по разработке гранулятов на полиформальдегидном связующем на основе порошков указанных нержавеющих сталей.

5.1 Разработка гранулята из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б

С целью определения оптимального соотношения между металлической и полимерной частями было изготовлено 8 партий гранулята с различными составами на грануляторе Corperion ZSK26MC [167].

При производстве гранулятов соблюдалась следующая последовательность смешивания компонентов: к порошку нержавеющей стали 09X16H4Б добавлялась стеариновая кислота (СК) или пчелиный воск (ПВ), затем вводился полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и в последнюю очередь добавлялся полиформальдегид (ПФЛ). Гранулят изготавливался по режиму, указанному в таблице 5.1.

Таблица 5.1. – Режим изготовления гранулята из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б

Параметр	Показатель	Значение
Температура шнека	°С	160–180
Частота вращения шнека	об/мин	120–130
Частота резчика гранул	об/мин	1100

Внешний вид полученного гранулята из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б представлен на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Внешний вид гранулята 09X16Н4

В таблице 5.2 приведены результаты определения показателя текучести расплава и плотности для опытных партий гранулятов.

Таблица 5.2 – Реологические и физические свойства гранулятов из порошка нержавеющей стали 09X16Н4Б

№ состава гранулята	Содержание компонентов, масс. %	ПТР, г/10 мин	Плотность, г/см ³
1	09X16Н4Б – 86 % ПФЛ – 11,5 % ПЭВД – 1,0 % СК – 1,5 %	344	4,2
2	09X16Н4Б – 86,5 % ПФЛ – 11,0 % ПЭВД – 1,0 % СК – 1,5 %	254	4,6
3	09X16Н4Б – 87 % ПФЛ – 10,5 % ПЭВД – 1,0 % СК – 1,5 %	92	4,5
4	09X16Н4Б – 88 % ПФЛ – 9,5 % ПЭВД – 1,0 % СК – 1,5 %	0	4,6

Продолжение таблицы 5.2

№ состава гранулята	Содержание компонентов, масс. %	ПТР, г/10 мин.	Плотность, г/см ³
5	09X16H4B – 86 % ПФЛ – 11,5 % ПЭВД – 1,0 % ПВ – 1,5 %	505	4,2
6	09X16H4B – 86,5 % ПФЛ – 11,0 % ПЭВД – 1,0 % ПВ – 1,5 %	401	4,2
7	09X16H4B – 87 % ПФЛ – 10,5 % ПЭВД – 1,0 % ПВ – 1,5 %	95	4,4
8	09X16H4B – 88 % ПФЛ – 9,5 % ПЭВД – 1,0 % ПВ – 1,5 %	0	4,5

В качестве поверхностно-активного вещества использовались пчелиный воск и стеариновая кислота. Для составов с пчелиным воском (№ 5–8) наблюдается более высокое значение ПТР, что, в свою очередь, приводит к более низкой плотности гранулята. Графики зависимости показателя текучести расплава для исследуемых составов гранулята представлены на рисунке 5.2. Наиболее предпочтительными являются грануляты состава № 2 (с стеариновой кислотой) и № 6 (с пчелиным воском), которые были рекомендованы к использованию для последующих исследований.

Из гранулята состава № 2 были изготовлены заготовки детали «подложка». На рисунке 5.3 (а) представлены заготовка детали (слева) и спеченная деталь «подложка» (справа). Для сравнительного анализа также были изготовлены образцы из импортного гранулята марки Catamold® Stainless 17-4PH фирмы «BASF» (Германия). Для исследования микроструктуры и испытания механических свойств были изготовлены образцы-свидетели, представленные на рисунке 5.3 (б). Размеры образцов-свидетелей приняты в соответствии с ГОСТ Р 59651-2021.

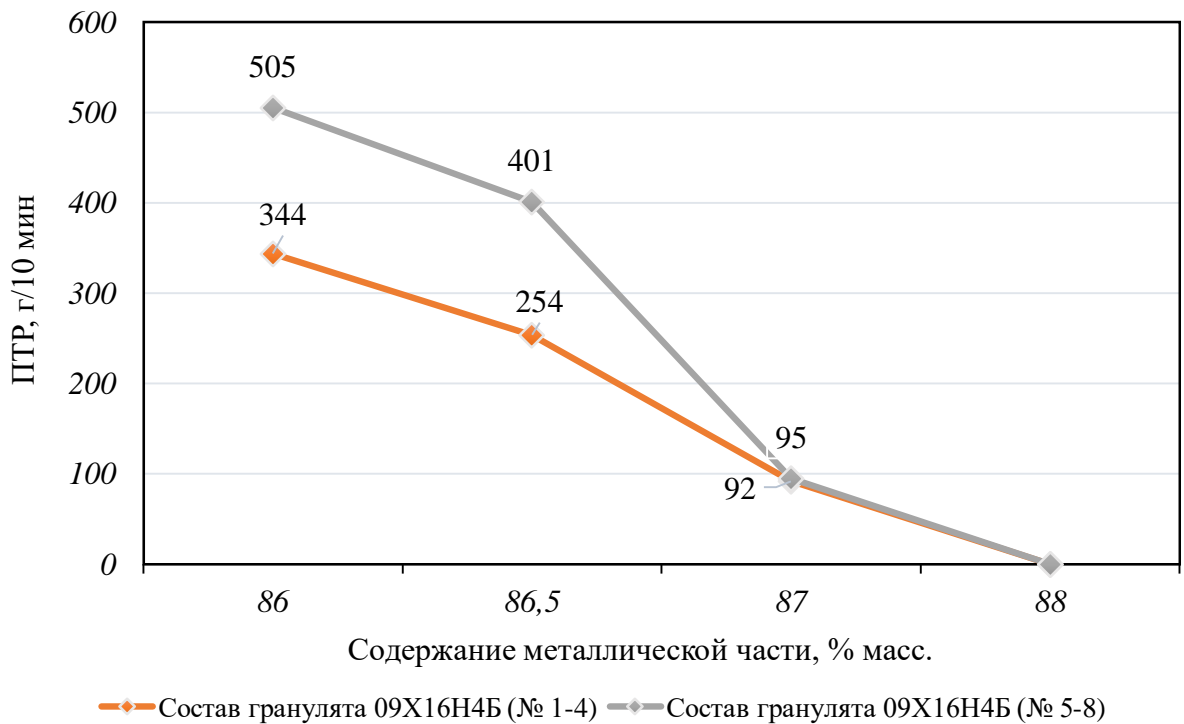


Рисунок 5.2 – Зависимости ПТР от содержания металлической части в грануляте



Рисунок 5.3 – Внешний вид образцов из разработанного гранулята:
а – заготовка (слева) и спеченная деталь «подложка» (справа), б – образцы-свидетели

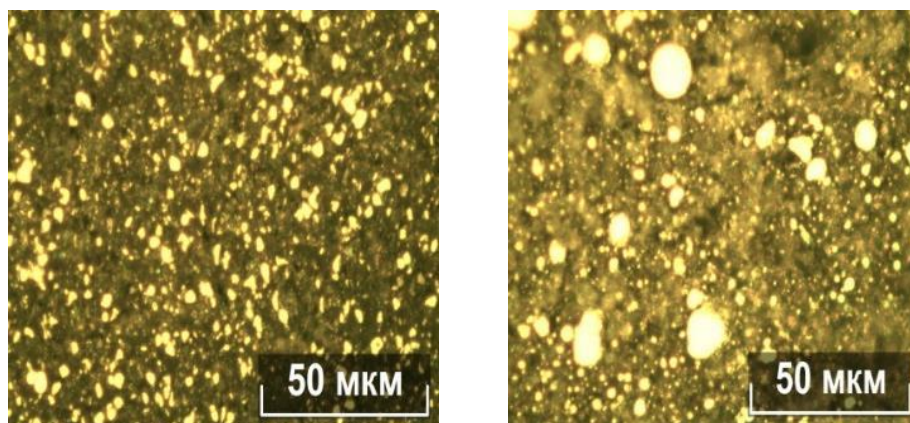
Литье под давлением заготовок из порошка нержавеющей стали 09X16N4Б проводилось на термопласт-автомате Witmann Battenfeld MiniPower по режиму, указанному в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Режим литья под давлением деталей из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б

Параметр	Показатель	Значение
Температура пресс-формы	°С	130±10
Давление литья	МПа	120±10
Дозировка (навеска)	см ³	10
Температура по зонам:		
сопло	°С	190±5
1 зона	°С	175±5
2 зона	°С	180±5
3 зона	°С	185±5
Выдержка в пресс-форме:		
под давлением	С	5
при охлаждении	С	10

Исследование микроструктуры заготовок из металлополимерной композиции показало, что структура изделий из импортного гранулята (рисунок 5.4, б) характеризуется меньшей однородностью и наличием скоплений металлической фазы размером до 15 мкм. В то же время, в заготовках из металлополимерного гранулята собственного производства (рисунок 5.4, а) наблюдается равномерное распределение частиц.

Удаление связующего из образцов производилось каталитическим методом в парах концентрированной азотной кислоты в печи Cremer TFE для удаления связующего по режиму, указанному в таблице 5.4. Потеря массы составила ~7,5 %.



а)

б)

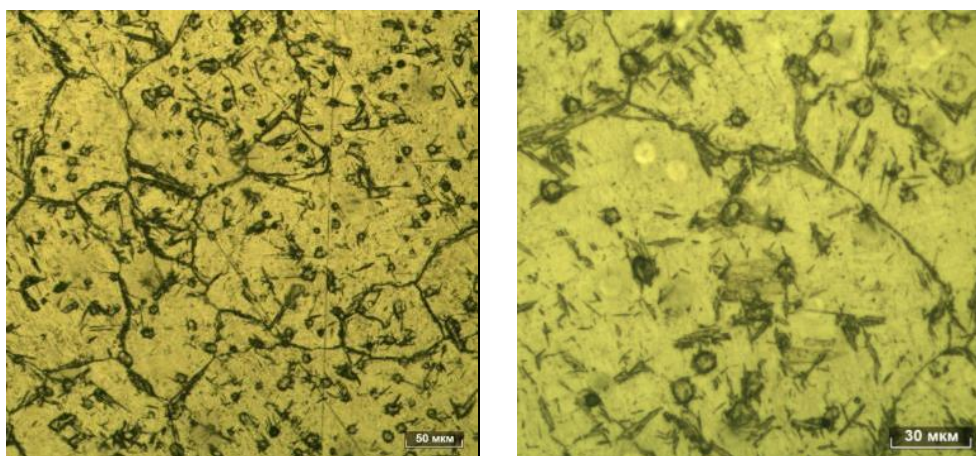
Рисунок 5.4 – Микроструктура заготовки из гранулята собственного производства (а) и из импортного гранулята (б)

Таблица 5.4 – Режим удаления связующего из заготовок из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б

Параметр	Показатель	Значение
Температура	°С	112±5
Время продувки до цикла	мин	40
Время цикла	ч	5
Время продувки после цикла:	мин	60
Подача кислоты	мл/мин	0,8

Спекание образцов производилось в печи Simuwu SM3 в среде вакуума со скоростью нагрева 5 °С/мин до температуры 1330 °С, время выдержки – 2 ч.

Микроструктура центрального участка и края спеченного образца из стали 09Х16Н4Б, полученного по МІМ-технологии из гранулята собственного производства, после спекания представлена на рисунке 5.5 и рисунке 5.6 соответственно.

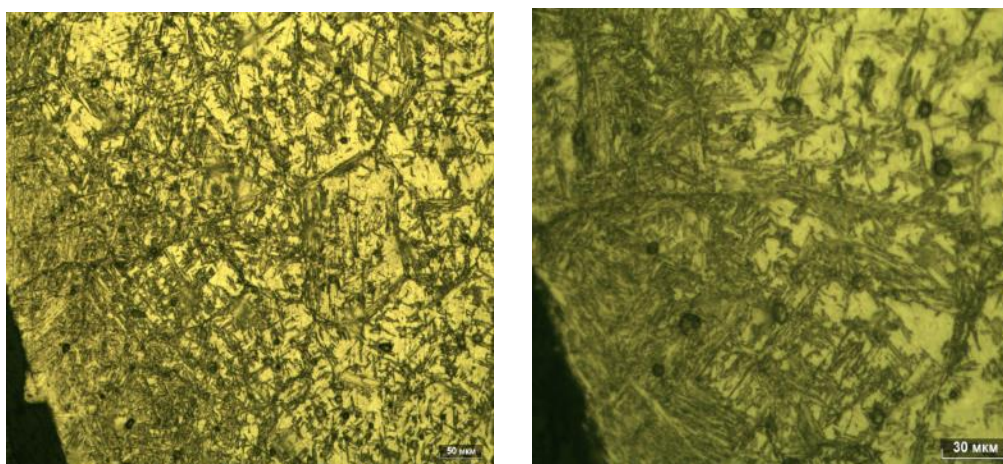


а)

б)

Рисунок 5.5 – Микроструктура центрального участка образца из гранулята собственного производства после спекания:

а – увеличение $\times 200$, б – увеличение $\times 500$



а)

б)

Рисунок 5.6 – Микроструктура края образца из гранулята собственного производства после спекания:

а – увеличение $\times 200$, б – увеличение $\times 500$

В результате металлографического анализа образцов установлено, что микроструктура спеченного образца неоднородна. Структура края образца представляет собой мартенсит, а центрального поверхностного участка – зернистую феррито-карбидную структуру, наблюдаются отдельные участки с мартенситной структурой, белые участки свидетельствует о содержании остаточного аустенита. Также в структуре наблюдается микропористость, что свойственно для образцов, полученных по МІМ-технологии.

В таблице 5.5 представлены результаты определения физико-механических свойств спеченных образцов из гранулята собственного производства в сравнении с характеристиками импортного гранулята и с требованиями, установленными ГОСТ Р 59651-2021. Физико-механические свойства спеченных образцов соответствуют требованиям ГОСТ Р 59651-2021 на применяемый материал и превосходят характеристики импортного аналога. Спеченные образцы обладают высокими показателями прочности и твердости, что свидетельствует о повышенной хрупкости образцов.

Таблица 5.5 – Физико-механические свойства спеченных образцов из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б

Материал	Свойство				
	Временное сопротивление при разрыве σ_b , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по шкале HV10
Гранулят 09Х16Н4Б	1588	1039	8	7,87	440
Импортный гранулят	794-951	647-745	≥ 6	$\geq 7,65$	264–301
ГОСТ Р 59651-2021	не менее 1079	не менее 912	не менее 8	не менее 7,5	не менее 330

Далее на образцах в электропечи Вега-3М был проведен цикл термической обработки согласно ГОСТ 977-88 по следующему режиму:

- нормализация при 1050 °С в течение 30 минут в вакууме;
- отпуск при 600 °С в течение 2 часов в вакууме;
- закалка с выдержкой при 1050 °С в течение 30 минут в вакууме и охлаждением до 100 °С;
- обработка холодом при -70 °С в течение 4 часов;
- отпуск при 300 °С в течение 2 часов в вакууме.

Обработка холодом была применена для уменьшения количества остаточного аустенита и повышения его стабильности в образцах [168].

После термической обработки на образцах был проведен анализ микроструктуры, который показал, что структура представляет собой среднеигльчатый мартенсит отпуска, в которой также наблюдается остаточная микропористость, что свойственно для образцов, полученных по МПМ-технологии (рисунок 5.7). Микропористость не контролируется, так как заключение о пригодности деталей осуществляется по физико-механическим свойствам.

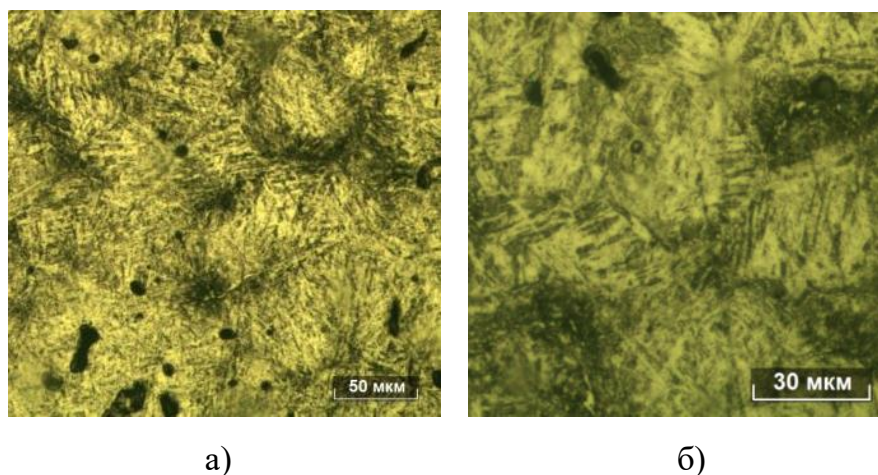


Рисунок 5.7 – Микроструктура образца после термической обработки:

а – увеличение $\times 200$, б – увеличение $\times 500$

Физико-механические свойства образцов после термической обработки представлены в таблице 5.6. Результаты исследования показали, что применение термической обработки позволяет добиться повышения пластичности, уменьшить твердость и хрупкость материала за счет снятия внутренних напряжений в образцах.

Таблица 5.6 – Физико-механические свойства образцов из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б после термической обработки

Материал	Свойство				
	Временное сопротивление при разрыве, σ_B , МПа	Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по шкале HV10	Плотность ρ , г/см ³
Гранулят 09X16H4Б	1270	1070	9	355	7,69
ГОСТ 59651-2021	не менее 1100	не менее 930	не менее 8	не менее 330	не менее 7,50

5.2 Разработка гранулята из порошка нержавеющей стали 12X18H10T

С учетом имеющихся результатов ранее проведенных исследований подбиралась рецептура гранулята из порошка 12X18H10T и связующей системы на основе полиформальдегида, обеспечивающая оптимальные реологические свойства смеси [169].

Сначала исходные компоненты смешивались в смесителе C-Fine по режиму, указанному в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Режим смешивания исходных компонентов в смесителе

Параметр	Показатель	Значение
Температура	°С	180
Скорость вращения валов	об/мин	15
Время	ч	2

Далее полученная смесь извлекалась из смесителя и после остывания дробилась на роторной дробилке ВИБТЕХ, после чего гранулировалась в грануляторе C-Fine по режиму, указанному в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Режим гранулирования исходной смеси в грануляторе

Параметр	Показатель	Значение
Температура шнека	°С	170
Частота вращения шнека	об/мин	125
Частота резчика гранул	об/мин	1100

В итоге для изготовления гранулята была выбрана рецептура со соотношением исходных компонентов, % масс.: порошок 12X18H10T – 90,0, ПФЛ – 8,0, ПЭВД – 1,0, СК – 1,0. ПТР полученного гранулята составил – 268 г/10мин, плотность – 5,1 г/см³; неоднородность – (Δ) 0,27 %. Внешний вид полученного гранулята из порошка нержавеющей стали 12X18H10T представлен на рисунке 5.8.



Рисунок 5.8 – Внешний вид гранулята 12X18H10T

Из полученного гранулята были изготовлены заготовки, представленные на рисунке 5.9. Размеры заготовок приняты в соответствии с ГОСТ Р 59651-2021.



Рисунок 5.9 – Внешний вид заготовок из разработанного гранулята

Литье под давлением заготовок из порошка нержавеющей стали 12X18H10T проводилось на термопласт-автомате Witmann Battenfeld EcoPower по режиму, указанному в таблице 5.9

Таблица 5.9 – Режим литья под давлением деталей из порошка нержавеющей стали 12X18H10T

Параметр	Показатель	Значение
Температура пресс-формы	°C	130±10
Давление литья	МПа	120±10
Дозировка (навеска)	см ³	10
Температура по зонам:		
сопло	°C	190±5
1 зона	°C	175±5
2 зона	°C	180±5
3 зона	°C	185±5
Выдержка в пресс-форме:		
под давлением	с	5
при охлаждении	с	10

Удаление связующего из образцов производилось каталитическим методом в парах концентрированной азотной кислоты в печи Cremer TFE для удаления связующего по режиму, указанному в таблице 5.10. Потеря массы составила ~7,2 %. Спекание образцов производилось в среде вакуума со скоростью нагрева 5 °С/мин до температуры 1330 °С, время выдержки – 2 ч.

Таблица 5.10 – Режим удаления связующего из заготовок из порошка нержавеющей стали 12Х18Н10Т

Параметр	Показатель	Значение
Температура	°С	112±5
Время продувки до цикла	мин	40
Время цикла	ч	5
Время продувки после цикла:	мин	60
Подача кислоты	мл/мин	0,8

Микроструктура центрального участка спеченного образца из стали 12Х18Н10Т, полученного по МІМ-технологии из гранулята собственного производства после спекания, представлена на рисунке 5.10.

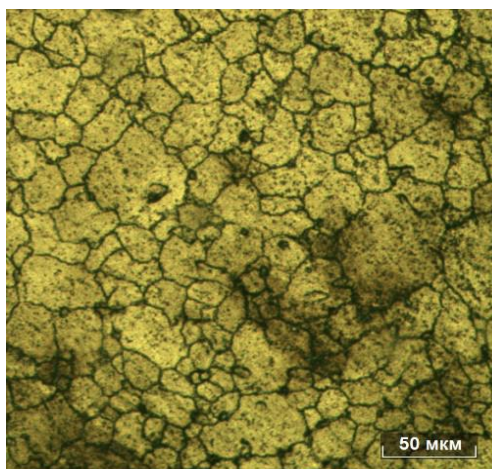


Рисунок 5.10 – Микроструктура образца из гранулята собственного производства после спекания

В результате металлографического анализа образцов установлено, что микроструктура спеченного образца представляет собой зернистую феррито-карбидную структуру. Также в структуре наблюдается микропористость, что свойственно для образцов, полученных по МІМ-технологии при использовании связующей системы на основе полиформальдегида.

В таблице 5.11 представлены результаты испытаний физико-механических свойств, спеченных образцов из гранулята собственного производства в сравнении с требованиями, установленными ГОСТ Р 59651-2021.

Таблица 5.11 – Физико-механические характеристики спеченных образцов из порошка нержавеющей стали 12Х18Н10Т

Образец	Характеристика				
	Временное сопротивление при разрыве σ_b , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по шкале HV10
Опытный гранулят 12Х18Н10Т	5660	1970	53,8	7,56	165
ГОСТ Р 59651-2021	не менее 4500	не менее 1670	не менее 40	не менее 7,5	не менее 120

Физико-механические свойства спеченных образцов соответствуют требованиям ГОСТ Р 59651-2021 на применяемый материал. В связи с этим термообработка и исследования физико-механических свойств после термообработки не проводились.

5.3 Выводы по главе 5

1. Разработаны составы гранулятов на полиформальдегидном связующем на основе порошков нержавеющей стали: 09Х16Н4Б – 86,5 %, полиформальдегид – 11,0 %, ПЭВД – 1,0 %, СК – 1,5 %, а также 12Х18Н10Т - 90,0 %, полиформальдегид – 8,0 %, ПЭВД – 1,0%, СК – 1,0 %.

2. Установлено, что полученные из разработанных гранулятов стальные изделия по физико-механическим свойствам соответствуют требованиям нормативных документов на применяемый материал и не уступают по показателям плотности и твёрдости импортным аналогам.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И СОСТАВА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГРАНУЛЯТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА НА МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОМ ПРЕДПРИЯТИИ

6.1 Технико-экономическое обоснование реализации собственного производства отечественного гранулята на машиностроительном предприятии

В АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» (г. Заречный Пензенской области) с участием автора была осуществлена практическая реализация разработанной технологии производства и составов отечественных гранулятов на основе полиформальдегида.

При проведении исследования по определению области применения МИМ-технологии на предприятии была выполнена технико-экономическая оценка затрат по сравнению с традиционными технологиями механообработки в АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко». При проведении технико-экономических расчетов использованы рекомендации литературных источников по возможной величине затрат по соответствующим направлениям расходов. За прототип МИМ-процесса была взята технология переработки гранулята фирмы «BASF» (Германия). Учитывая рекомендации по применению МИМ-технологии, были подобраны типовые детали продукции машиностроительного производства (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Характеристики типовых деталей

№	Наименование	Материал	Вес детали, грамм	Годовой выпуск, штук
1	Стопор	20x13	0,68	2000
2	Вкладыш	12X18H10T	6,00	2000
3	Фланец	29НК	5,00	1500
4	Корпус	09X16H4Б	90,00	2000
5	Крышка	29НК	1,50	4000

Существующая в АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» технология предусматривает изготовление деталей приборов из сортового проката с последующей механообработкой. При этом коэффициент использования металла заготовки составляет от 0,05 до 0,30. При планировании затрат по МПМ-технологии учитывалась средняя цена гранулята фирмы «BASF» – 30 евро за 1 кг. При расчете затрат на износ оснастки, учитывая незначительный годовой выпуск деталей, был принят 5-летний период эксплуатации пресс-форм. Средняя трудоемкость изготовления литейной пресс-формы была принята 200 нормо-часов, а ее стоимость – 100 тысяч рублей. Амортизация планируемого оборудования МПМ-участка стоимостью около 23 млн. рублей (таблица 6.2) рассчитывалась, исходя из годового фонда работы оборудования 5 тысяч часов, при времени обработки деталей (в зависимости от норм загрузки печей от 6 сек для минимальных, до 18 сек для максимальных габаритов).

Таблица 6.2 – Исходные данные по оборудованию

№	Наименование оборудования	Марка, фирма	Стоимость, руб.
1	Термопластавтомат	EcoPower 55/130, WittmannBattenfeld	6 400 000
2	Термопластавтомат	MicroPower 5/7,5, WittmannBattenfeld	4 000 000
3	Печь удаления связующего	TFE-60-20/e, Cremer	12 900 000
4	Печь спекания	HDH-60-145/e, Cremer	
Всего			23 300 000

В таблице 6.3 приведены сравнительные затраты на изготовление данных деталей по существующей на предприятии технологии и по МПМ-технологии (планируемой).

Таблица 6.3 – Сравнительная таблица основных затрат при изготовлении деталей механообработкой и по МИМ-технологии (планируемой)

№	Наименование	Основные затраты при изготовлении механообработкой (фактические)					Основные затраты по МИМ-технологии (планируемые)						
		Материал		Трудозатраты		Заводская себестоимость, руб.	Материал		Трудозатраты		Износ оснастки, руб.	Амортизация оборудования, руб.	Заводская себестоимость, руб.
		Норма расхода, гр.	Затраты, руб.	Трудовое мкость, н/час	Основная зарплата, руб.		Норма расхода, гр.	Затраты, руб.	Трудовое мкость, н/час	Основная зарплата, руб.			
1	Стопор	5,0	1,0	0,58	58	220	0,75	2,0	0,1	10	10	5,0	67
2	Вкладыш	30	7,5	1,3	130	520	7,0	18,0	0,2	20	10	10	138
3	Фланец	50	20	2,7	270	1438	6,0	15,0	0,25	25	13	10	163
4	Корпус	1800	540	6,8	680	2700	100	250	1,2	120	10	100	960
5	Крышка	5,0	2,0	0,22	22	80	2,0	5,0	0,02	2,0	5,0	5,0	25

На основании анализа были получены параметры снижения затрат, указанные в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Сравнительные параметры снижения затрат

№	Наименование	Снижение затрат, руб.	Вес детали, грамм	Удельное снижение на 1 грамм МИМ-продукции, руб./грамм
1	Стопор	153	0,68	200
2	Вкладыш	382	6,00	55
3	Фланец	1275	5,00	212
4	Корпус	1740	90,00	17
5	Крышка	55	1,50	27

Приведенный выше анализ возможных результатов реализации МИМ-технологии в условиях машиностроительного производства АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» показал ее высокую технико-экономическую эффективность. При установленном на АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» перспективном объеме МИМ-производства до 5 тонн в год может быть достигнуто снижение затрат в области механообработки в сотни миллионов рублей.

Анализ взаимосвязи состава и свойств металлополимерного гранулята с требованиями, предъявляемыми к конечной продукции МИМ-процесса, позволил сделать вывод о необходимости реализации собственного производства отечественного гранулята, как неотъемлемой составной части сквозного технологического цикла изготовления изделий путём инъекционного формования.

С учетом положительных результатов при разработке составов и технологии производства отечественного гранулята из порошка карбонильного железа и полиформальдегидного связующего, подтвердивших соответствие технологических свойств импортному грануляту марки, было принято решение о создании МИМ-производства в АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко». В

настоящее время такое производство организовано. С учетом требований по повышенной точности деталей после спекания (до качества h9) в состав данного производства входит комплект оборудования для производства гранулята.

На основе результатов совместной научной работы на предприятии разработаны технологические инструкции по подготовке компонентов (металлические порошки и связующее), а также непосредственно гранулята для МИМ-технологии.

Достоверность результатов исследований свойств гранулята из карбонильного железа подтверждается практикой их использования в АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко». В частности, были подтверждены установленные критерии технологичности (показатель текучести), способ тонкого регулирования параметров впрыска за счет технологических добавок.

Проведенные работы по разработке составов и технологии получения гранулятов из нержавеющей стали марок 09X16H4Б и 12X18H10Т подтвердили их технологические свойства при инжекционном формовании, что подтверждается актом внедрения результатов данной диссертационной работы на АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» [Приложение А].

По предложенной технологии производства гранулята при участии автора изготовлены опытные партии деталей «Подложка» (рисунок 6.2). Достигнутое снижение затрат на одну деталь – 156 руб., на годовой объем производства – 7,8 млн. рублей. Проведены исследования механических свойств (таблица 6.5.) образцов, изготовленных по МИМ-технологии из стали 12X18H10Т.



Рисунок 6.2 – Деталь «Подложка»

Таблица 6.5 – Механических свойства образцов, изготовленных по МИМ-технологии и традиционным способом

Технология изготовления	Свойство			
	Временное сопротивление при разрыве σ_b , МПа	Условный предел текучести МПа	Относительное удлинение δ , %	Плотность г/см ³
МИМ-технология	539,06	201,84	52,28	7,56
Точение из проката ГОСТ 5949-2018	510	196	40	-

В настоящее время в АО «ФНПЦ «ПО «СТАРТ» им. М.В. Проценко» организовано производство конструкционных деталей закладной арматуры для изделий приборостроения (рисунок 6.3.)

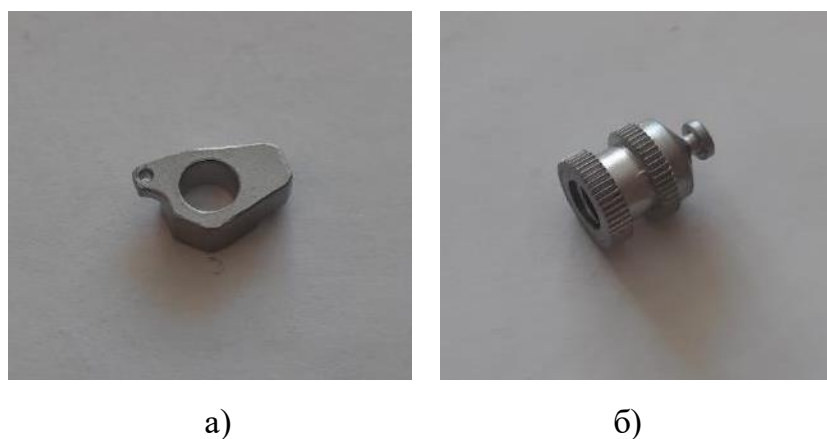


Рисунок 6.3 – Компоненты изделий закладной арматуры:

а – деталь «Планка», б – деталь «Втулка 2»

В таблице 6.6 приведены сравнительные затраты при изготовлении компонентов закладной арматуры методом механообработки из прутка и по МИМ-технологии. Установлено, что применение МИМ-технологии в рамках машиностроительного производства позволяет добиться снижения себестоимости готовой продукции в 2-7 раз по сравнению с традиционным методом обработки. Переход на изготовление малогабаритных деталей весом от нескольких грамм до долей грамма по МИМ-технологии обеспечивает удельное снижение затрат от 17 до

212 рублей на один грамм готового продукта [171], что при годовом выпуске 350 кг малогабаритных стальных изделий обеспечило общее снижение затрат в 2025 году около 35 миллионов рублей.

На основе технологических рекомендаций по методике определения реологических свойств и гомогенности полученных гранулятов на предприятии освоены методы контроля качества гранулята, разработаны инструкции для работы на приборах, в соответствии с ГОСТ Р 57844 и ГОСТ 11645. Данные методики и инструкции могут быть рекомендованы для применения при освоении производства гранулята для МПМ-технологии на отечественных машиностроительных предприятиях.

Таблица 6.6 – Сравнительные затраты при изготовлении закладной арматуры механообработкой из прутка и по МИМ-технологии

N	Наименование детали	Затраты при изготовлении из прутка					Затраты по МИМ-технологии				
		Материал		Трудозатраты		Заводская себестоимость, руб.	Материал		Трудозатраты		Заводская себестоимость, руб.
		Норма расхода, гр	Затраты, руб.	Трудоемкость, н/ч	Основная зарплата, руб.		Норма расхода, гр	Затраты, руб.	Трудоемкость, н/ч	Основная зарплата, руб.	
1	Втулка резьбовая «1»	11,0	1,76	0,148	76,96	292,45	3,1	14,02	0,079	41,08	156,10
2	Втулка резьбовая «2»	7,0	2,45	0,212	110,24	418,91	2,00	50,00	0,081	42,12	159,05
3	Контакт	6,7	2,35	0,101	52,52	199,58	0,95	23,75	0,042	21,84	82,99
4	Втулка «1»	24	8,40	0,062	32,24	122,51	1,50	37,50	0,050	26,00	98,80
5	Планка	21,8	3,49	0,476	247,52	940,58	0,85	3,85	0,078	40,56	154,13
6	Втулка «2»	27	11,34	0,725	377,00	1432,60	4,0	58,24	0,127	66,04	250,95

6.2 Влияние состава связующего в грануляте на повышение точности изделий при промышленном изготовлении по МІМ-технологии

Разработанные в лабораторных условиях грануляты из отечественного сырья: порошка карбонильного железа и связующего на основе полиформальдегида с добавками парафина, стеариновой кислоты и полиэтиленов низкого и высокого давления используемые при изготовлении деталей в диапазоне размеров 30-60 мм, могут обеспечить точность изделий только в диапазоне 0,21 мм (квалитет h12), что не удовлетворяет требованиям, предъявляемых к высокоточным, малогабаритным деталям (в диапазоне размеров от 3 до 35 мм), допустимое отклонение размеров для которых должно быть не более 0,033 мм (квалитет h8).

Размерная точность определяется, в первую очередь, величиной усадки при спекании пористой металлической порошковой заготовки после удаления полимерного связующего. Величина усадки может зависеть от целого ряда технологических параметров и свойств сырья. Поэтому, если требуется получить достаточно точную деталь, необходимо стабилизировать эти технологические параметры и максимально уменьшить разброс характеристик сырьевых составляющих.

Для оценки зависимости между содержанием исходных компонентов гранулята и коэффициентом усадки спеченных заготовок в качестве переменного параметра было принято содержание полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в связующем, так как окончательное формирование пористого тела перед началом спекания завершается только после выгорания ПЭВД. В результате исследования [170] была подтверждена прямая зависимость между содержанием (ПЭВД) в связующем и величиной образцов после спекания. На основе полученных результатов исследований была отработана методика по повышению точности МІММИ-литья за счет управления составом связующего в грануляте, которая была реализована при изготовлении партии деталей «Элемент» из карбонильного железа

в форме куба со сторонами 3,5 мм. (рисунок 6.4). Требуемая точность после спекания определена допуском изготовления по $h9$ в пределах 0,03 мм. [171].



Рисунок 6.4 – Деталь «Элемент»

Для формования деталей использовался гранулят со следующим составом: карбонильное железо – 89,5%, полиформальдегид – 7,4 %, парафин – 1 %, стеариновая кислота – 0,6 %, полиэтилен высокого давления – 1,50 %. Были изготовлены образцы (10 шт.), которые после спекания имели средний размер стороны 3,51 мм. При этом средний коэффициент усадки составил 1,2065, дисперсия коэффициента усадки составила 0,036, отклонение размеров – 0,034 мм, что соответствует качеству $h10$. Для корректировки размеров образца по предложенной методике в состав гранулята было введено дополнительно количество ПЭВД, так что содержание его в грануляте было повышено до 1,56 % (содержание КЖ при этом снизилось до 89,44 %). Из данного гранулята была изготовлена новая партия образцов (10 шт.). После спекания размеры сторон у образцов находились в диапазоне 3,50-3,48 мм (при коэффициенте усадки – 1,2116). Для определения устойчивости связи коэффициента усадки с содержанием ПЭВД в составе гранулята была изготовлена промышленная партия гранулята (0,5 кг) на грануляторе Corperion ZSK26MC с уточненным содержанием ПЭВД – 1,56 %. Из этого гранулята были отпрессованы и спечены детали «Элемент» в количестве 250 шт. Измерение геометрических размеров деталей подтвердило, что у всех деталей они находятся в пределах от 3,50-3,48 мм, дисперсия коэффициента усадки составила 0,019. Таким образом, удалось добиться величины усадки,

обеспечивающей размеры деталей после спекания в пределах 0,03 мм от номинала, что соответствует допуску по качеству h9.

На рисунке 6.5 представлена фотография структуры поверхности спеченного образца. Микроструктура всех полученных образцов идентичная. Небольшое количество пор и примерно одинаковый размер зерен говорит об однородной структуре материала.

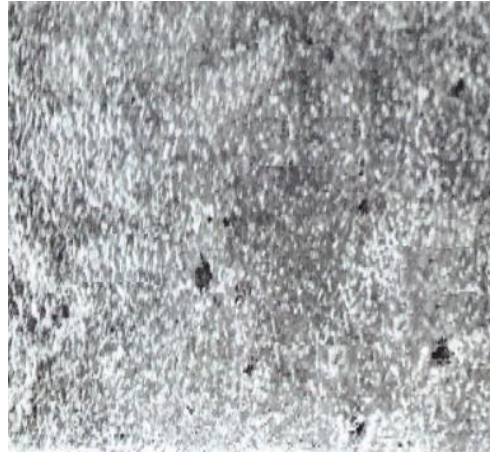


Рисунок 6.5 – Структура поверхности детали «Элемент»

После спекания образцы имеют металлический блестящий внешний вид, не потрескались, вздутий и других визуальных дефектов не наблюдалось. Было проведено исследование механических свойств спеченных образцов. Так средняя плотность образцов составила 7,57 г/см³, твердость HV – 119.

6.3 Выводы по главе 6

1. Практической реализацией подтверждена возможность применения разработанных составов гранулятов из отечественных компонентов в условиях серийного производства деталей по МПМ-технологии на машиностроительном предприятии.

2. Установлено, что применение МПМ-технологии позволяет обеспечить снижение себестоимости готовой продукции в 2-7 раз по сравнению с традиционными методами механической обработки.

3. Проведенные исследования подтвердили, что при регулировании состава связующего, а также изменения его соотношения к металлической фазе, величиной усадки изделий можно эффективно управлять, обеспечивая необходимую

размерную точность конечных изделий. Была подтверждена прямая зависимость между содержанием ПЭВД и величиной усадки, а также обратная зависимость плотности и твердости спеченных стальных изделий от содержания связующего в металлополимерной смеси. За счет увеличения содержания ПЭВД в смеси до с 1,50 до 1,56 % удалось добиться повышения размерной точности конечного изделия (с качества h10 до h9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально установлены состав, структура и свойства импортного гранулята Catamold® 42CrMo4, выбранного в качестве прототипа. Показано, что его металлическая часть состоит из тонкодисперсного сферического порошка железа с примесями хрома и молибдена, полимерная фаза представлена полиформальдегидом и полиэтиленом, среднее значение показателя текучести расплава (ПТР) составляет 561 г/10 мин.

2. Обоснован выбор отечественных компонентов для получения металлополимерных гранулятов с полиформальдегидным связующим: порошка карбонильного железа, порошков сталей 09X16H4Б и 12X18H10Т, полиформальдегида, полиэтиленов высокого и низкого давления, парафина и стеариновой кислоты.

3. Установлено, что реологические свойства отечественных металлополимерных гранулятов определяются соотношением металлической и полимерной фаз, а также содержанием технологических добавок. Введение стеариновой кислоты в количестве 0,4-1,0 % или парафина в количестве 1,0-2,0 % увеличивает показатель текучести расплава почти в 2 раза, а добавление полиэтиленов высокого или низкого давления в количестве 0,5-1,5 % позволяет регулировать ПТР до заданного диапазона 200-500 г/10 мин.

4. Определены технологические параметры получения гомогенной металлополимерной композиции: последовательное смешение компонентов при нагреве от 140 до 210 °С со скоростью 1 °С/мин в течение 85 мин и формование смеси при давлении 15-20 МПа. Указанные параметры обеспечивают равномерное распределение металлического порошка и связующего в грануляте.

5. Разработаны составы отечественных гранулятов на основе карбонильного железа, сталей 09X16H4Б и 12X18H10Т с полиформальдегидным связующим. Для гранулятов на основе карбонильного железа получен ПТР 230-297 г/10 мин, для гранулята на основе стали 09X16H4Б – 254 г/10 мин, для гранулята на основе стали 12X18H10Т – 268 г/10 мин.

6. Установлено, что разработанные грануляты обеспечивают получение спеченных стальных изделий с физико-механическими свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ Р 59651-2021. Для изделий из гранулята на основе карбонильного железа получены предел прочности 1550 МПа, предел текучести 1314 МПа и относительное удлинение 8,41 %. Для изделий из стали 09Х16Н4Б после термической обработки получены предел прочности 1270 МПа, предел текучести 1070 МПа и относительное удлинение 9 %. Для изделий из стали 12Х18Н10Т получены предел прочности 5660 МПа, предел текучести 1970 МПа и относительное удлинение 53,8 %.

7. Показано, что увеличение содержания связующего в грануляте приводит к росту усадки и снижению плотности и твердости спеченных изделий. Установлено, что изменение содержания ПЭВД с 1,50 до 1,56 % позволяет повысить размерную точность изделий с качества h10 до h9 при сохранении допустимых физико-механических свойств.

8. Подтверждена промышленная применимость разработанных гранулятов в АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко» для серийного изготовления деталей по МПМ-технологии массой от 0,5 до 80 г. Применение разработанных гранулятов позволило обеспечить снижение себестоимости готовой продукции в 2-7 раз по сравнению с традиционной механической обработкой, годовой экономический эффект в 2025 году составил около 35 млн руб.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ДТА – дифференциальный термический анализ;
- ДТГА – дифференциальный термогравиметрический анализ;
- КЖ – карбонильное железо;
- ПАВ – поверхностно активные вещества;
- ПМ – порошковая металлургия;
- ПОМ – полиоксиметилен;
- ПП – полипропилен;
- ПТР – показатель текучести расплава;
- ПФЛ – полиформальдегид;
- ПЭ – полиэтилен;
- ПЭВД – полиэтилен высокого давления;
- ПЭНД – полиэтилен низкого давления;
- РЭМ – растровая электронная микроскопия;
- СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- ТО – термическая обработка;
- ТПМ – традиционная порошковая металлургия;
- ТПА – термопласт-автомат;
- ТУ – технические условия;
- ЧПУ – числовое программное управление;
- САЕ – computer-aided engineering (компьютерное моделирование);
- МІМ – metal injection molding (инжекционное литьё смесей на основе металлических порошков и полимерного связующего);
- a_n – ударная вязкость, МДж/м²;
- $T_{пл}$ – температура плавления, °С;
- $T_{разл}$ – температура разложения, °С;
- Ф – загрузка твердых частиц;

ρ_p – теоретическая плотность порошка, г/см³;

ρ_B – теоретическая плотность связующего вещества, г/см³;

ρ_m – плотность смеси, г/см³;

W_p – массовая доля порошка;

W_B – массовая доля связующего вещества;

$\sigma_{0.2}$ – предел текучести при растяжении, МПа;

σ_B – предел прочности при растяжении, МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савич, В.В. Порошковая металлургия: современное состояние и перспективы развития: монография / В.В. Савич, С.А. Оглезнева. – Пермь: ПНИПУ, 2021. – 695 с.
2. Schlieper, G. Metal Injection Molding Brochure / G. Schlieper [et al] // European Powder Metallurgy Association (EPMA). – Shrewsbury UK, 2004.
3. US Patent 4,627,945. CLC B22D 41/54. Method of manufacturing an injection molded refractory shape and composition thereof / Winkelbauer, Assignee: Dresser Industries, Inc. (Dallas, TX) – Appl. No.: 06/635,076; Filed: 27.06.84; Public: 09.12.84.
4. US Patent 4,624,812, CLC C04B 35/63. Injection moldable ceramic composition containing a polyacetal binder and process of molding / Farrow, Gerry, Conciatori, Anthony B. Assignee: Celanese Corporation (New York, NY) – Appl. No.: 06/752,489; Filed: 08.07.85, Public: 25.11.86.
5. US Patent 5,006,164. CLC B22F 3/22. Starting material for injection molding of metal powder / Kiyota; Yoshisato. Assignee: Kawasaki Steel Corporation (JP) – Appl. No.: 07/484,531; Filed: 26.02.90; Public: 09.04.91.
6. US Patent 4,602,953. CLC B22F 1/00. Particulate material feedstock, use of said feedstock and product / Wiech Jr R.E., Assignee: Fine Particle Technology Corp. (Camarillo, CA) – Appl. No.: 06/711,265, Filed: 13.03.85, Public: 29.07.86.
7. Рынок формования металла (МИМ) [Электронный ресурс] // Портал компании Verified Market Reports. [сайт]. URL:<https://www.verifiedmarketreports.com/ru/product/metal-injection-molding-mim-market> (дата обращения 09.03.2026).
8. Рынок деталей, изготовленных методом литья под давлением металла (МИМ). Размер и доля 2026 – 2035 [Электронный ресурс] // Портал компании по исследованию рынка и консалтингу Global Market Insights [сайт]. URL: <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/mim-parts-market> (дата обращения 09.03.2026).

9. Детали для литья металла под давлением на заказ [Электронный ресурс] // Портал компании JH MIM [сайт]. URL: <https://jhmim.com/ru/mim-products> (дата обращения 16.03.2026).

10. Пархоменко, А.В. Развитие применения металлических порошков для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Высокие технологии в машиностроении: сб. материалов XXI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием (10–12 апреля 2024 г.). – Самара: Изд-во Самарского государственного технического университета, 2024. – С. 285-289.

11. Васильев, А.И. МИМ-технология как способ изготовления точных деталей из металлопорошковых композиций, в том числе титановых сплавов / А.И. Васильев, С.В. Путьрский, А.Ю. Коротченко // Научно-технический журнал «ТРУДЫ ВИАМ». – 2021.– № 3. – С. 16-27. DOI: [10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27).

12. Пархоменко, А.В. Научкоёмкая технология инжекционного порошкового формования металлических изделий (МИМ-технология) / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Научкоёмкие технологии в машиностроении. – 2012. – № 12. – С. 8-13.

13. Pandey, A.K. Effect of powder loading and testing condition on the different properties of metal injection molding parts / A.K. Pandey, A.P. Chaudhari, P. Vemula, B. Sunil, K.C. Nayak, P.P. Date // Materials Today: Proceedings. – 2020 – Vol 33, № 8. – P. 5492-5497. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.309.

14. Haihong, M. Effects of jet milling on W–10 wt interaction on feedstocks. / M. Haihong, L. Shuo, J. Zhesheng, T. Yiwen, R. Fengmei, Z. Zhengfa, X. Weibing // Powder Technology. – 2020. – Vol. 372. – P. 204-211. DOI:10.1016/j.jmrt.2020.05.107.

15. Mukundab, B.N. Variation in particle size fraction to optimize metal injection molding of water atomized 17–4PH stainless steel feedstocks / B.N. Mukundab, B. Hausnerovaac // Powder Technology. – 2020. – Vol. 368. – P. 130-136. DOI:10.1016/j.powtec.2020.04.058.

16. Machaka, R. Capillary rheological studies of 17-4PH MIM feedstocks prepared using a custom CSIR binder system / R. Machaka, P. Ndlangamandla, M. Seeranea // Powder Technology. – 2018. – Vol. 326. – P. 37-43. DOI:10.1016/j.powtec.2017.12.051.

17. Basir, A. Feedstock properties and debinding mechanism of yttria-stabilized zirconia / stainless steel 17-4PH micro-components fabricated via two-component micro-powder injection molding process / A. Basir, A. Bakar, S. Nashrah, H. Jamadon, N. Muhamad // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 14. – P. 20476-20485. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.057.

18. Naranjo, J.A. Rheological and mechanical assessment for formulating hybrid feedstock to be used in MIM & FFF / J.A. Naranjo, C. Berges, R. Campana, G. Herranz // Results in Engineering. – 2023. – Vol. 19. – P. 101258. DOI:10.1016/j.rineng.2023.101258.

19. Langlais, D. Rheology of dry powders and metal injection molding feedstocks formulated on their base / D. Langlais, V. Demers, V. Brailovski // Powder Technology. – 2022. – Vol. 396(A). – P. 13–26. DOI:10.1016/j.powtec.2021.10.039.

20. Ammosova, L. Effect of metal particle size and powder volume fraction on the filling performance of powder injection moulded parts with a micro textured surface / L. Ammosova, S.C.C. Stephan, S. Christian, K.K. Mönkkönen, M. Suvanto, J. Gonzalez-Gutierrez // Precision Engineering. – 2021 – Vol. 72 – P. 604-612. DOI:[10.1016/j.precisioneng.2021.06.014](https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2021.06.014).

21. Chen, L. Development and Application of Micro-metal Injection Molding (μ -MIM) Process for Mass Production of Complex Micro Parts / L. Chen, T. Li // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2025. – Vol. 72. – P. S1675-S1682, [DOI:doi.org/10.2497/jjspm.17E-T9-01](https://doi.org/10.2497/jjspm.17E-T9-01).

22. Fukai, M. High Flow MIM Binders Suitable for High Precision Parts with Reduced Voids / M. Fukai, Y. Shirai // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2025. – Vol. 72. – P. S629-S633, DOI:10.2497/jjspm.15D-T8-01.

23. Oshima, Y. Fabrication and Characterization of the Sintered Compact Using Water-atomized Ferritic Stainless-steel Powder by Metal Injection Molding / Y. Oshima,

S. Aketo, I. Narumi // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2025. – Vol. 72. – P. S659-S663, DOI:10.2497/jjspm.15D-T8-06.

24. Wermuth, D.P. Mechanical properties, in vitro and in vivo biocompatibility analysis of pure iron porous implant produced by metal injection molding: A new eco-friendly feedstock from natural rubber / D.P Wermuth, T.C. Paim, I. Bertaco, C. Zanatelli, L. I. S. Naasani, M. Slaviero, D. Driemeier, A. C. Tavares, V. Martins, C. F. Escobar, L. A. Loureiro dos Santos, L. Schaeffer, M. R. Wink // *Materials Science & Engineering*. – 2021. – Vol. 131. – P. 112532. DOI:10.1016/j.msec.2021.112532.

25. Kumar, A. Effect of powder loading and testing condition on the different properties of metal injection molding parts / A. Kumar, P. Ashish, Pr. Chaudhari, P. Vemula, B.S. Kanhu, C. Nayak, P.P. Date // *Materials Today: Proceedings* – 2020. – Vol. 33, Part 8 – P. 5492-5497. DOI:10.1016/j.matpr.2020.03.309.

26. Семенов, А.Б. Влияние термической и химико-термической обработки на структуру и свойства хромомолибденовой стали 38ХМА в изделиях, полученных МИМ-методом / А. Б. Семенов, А. Е. Смирнов, А. Н. Муранов [и др.] // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2018. – Т. 16, № 11. – С. 518-523.

27. Семенов, А.Б. Разработка связующей системы для литья под давлением деталей из порошка титана: зарубежный и отечественный опыт. Часть 1 / А. Б. Семенов, А. Н. Муранов, А. А. Куцбах [и др.] // *Технология металлов*. – 2020. – № 5. – С. 28-37. DOI 10.31044/1684-2499-2020-0-5-28-37.

28 Alexander, N. Comparison of Thermophysical Properties of PIM Feedstocks with Polyoxymethylene and Wax-Polyolefin Binders / A.N. Muranov, M.A. Kocharov, M.S. Mikhailov // *Civil Engineering Journal*. – 2024. – P. 1788-1805. DOI:10.28991/CEJ-2024-010-06-05.

29. Hayat, M.D. Improving titanium injection moulding feedstock based on PEG/PPC based binder system / M.D. Hayat, P.P Jadhav, H. Zhang, S. Ray, P. Cao // *Powder Technology*. – 2018. – Vol. 330 – P. 304-309, DOI:10.1016/j.powtec.2018.02.043.

30. Zhan, H. Improving an easy-to-debind PEG/PPC/PMMA-based binder / Ho. Zhan, M. D. Haya, W. Zhang, H. Singh, K. Hu, P. Cao // *Polymer*. – 2022. – Vol. 262. – P. 125465. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125465.

31. Bian, T. Mechanisms of heat treatment and ductility improvement of high-oxygen Ti–6Al–4V alloy fabricated by metal injection molding / T. Bian, C. Ding, X. Yao, J. Wang, W. Mo, Z. Wang, P. Yua, S. Ye // *Materials Science and Engineering*. – 2022 – Vol. 840 –P. 142924. DOI: 10.1016/j.msea.2022.142924.

32. Haibo, S. Study of sintering behaviour in Ti-6Al-4 V based metal injection molding using molecular dynamics method / S. Haibo, S. Luo, Z. Li, H. Zhang, Z. Tan // *Powder Technology*. – 2026. – Vol. 467. – P. 12153. DOI:10.1016/j.powtec.2025.121535.

33. Li, C. Effect of Sintering Environment on Microstructures and Mechanical / C. Li, L. Li, W. Zhang [et al.] // *Properties of Metal Injection Molding Ti-6Al-4V Alloys*. – 2024. – Vol. 76. – P. 2053-2061. DOI:10.1007/s11837-024-06395-8.

34. Гнидин, Д.А. Влияние режимов спекания и термообработки на формирование структуры и механических свойств деталей, изготовленных из порошка титанового сплава марки ВТ6 / Д.А. Гнидин // *Вестник науки*. – 2025. – Том. 4, № 4 (85). – С. 764-770.

35. Ren, W. Investigating evolution of microstructures and mechanical properties in metal injection molding Ti6Al4V with sintering processing by quasi in-situ strategy / W. Ren, X. Chen, B. Zhao, Z. Dan, Y. Li, H. Chang, Z. Zhou // *Powder Technology*. – 2024. – Vol. 439. – P. 119694. DOI:10.1016/j.powtec.2024.119694.

36. Семенов, А.Б. Влияние режима спекания на структуру, фазовый состав и пористость деталей из титанового сплава ВТ6, полученных методом инъекционного формования порошково-полимерных композиций / А. Б. Семенов, А. Н. Муранов, А. А. Куцбах [и др.] // *Технология металлов*. – 2020. – № 10. – С. 2-13. – DOI 10.31044/1684-2499-2020-0-10-2-13.

37. Moghadam, M.S. Fabrication of titanium components by low-pressure powder injection moulding using hydride-dehydride titanium powder / M.S. Moghadam, A.

Fayyaz, M. Ardestani // Powder Technology. – 2021. – Vol. 377. – P. 70-79.
DOI:10.1016/j.powtec.2020.08.075.

38. Liu, Y. Metal injection molding of high-performance Ti composite using hydride-dehydride (HDH) powder / Y. Liu, Y. Pan, J. Sun, X. Wu, J. Zhang, F. Kuang, X. Lu // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – Vol. 89. – P. 328-337.
DOI:10.1016/j.jmapro.2023.01.064.

39. Zhou, X. Complex-shaped titanium components fabricated via metal injection molding using hydride-dehydride titanium powder / X Zhou, T. Yuan, Y. Xu // Journal of Manufacturing Processes. – 2024. – Vol. 126. – P. 220-229.
DOI:10.1016/j.jmapro.2024.07.090.

40. Thavanayagam, G. A new model for predicting the flow properties of Ti-6Al-4V-MIM feedstocks / G. Thavanayagam, J.E. Swan // Powder Technology. – 2022. – Vol. 401. – P. 117306. DOI:10.1016/j.powtec.2022.117306.

41. Thavanayagam, G. Aqueous debinding of polyvinyl butyral based binder system for titanium metal injection moulding / G. Thavanayagam, J.E. Swan // Powder Technology. – 2018. – Vol. 326. – P. 402-410. DOI:10.1016/j.powtec.2017.11.069.

42. Thavanayagam, G. Optimizing hydride-dehydride Ti-6Al-4V feedstock composition for titanium powder injection moulding / G. Thavanayagam, J.E. Swan // Powder Technology. – 2019. – Vol. 355. – P. 688-699.
DOI:10.1016/j.powtec.2019.07.091.

43. Hu, K. Effect of titanium hydride powder addition on microstructure and properties of titanium powder injection molding / K. Hu, L. Zou, Q. Shi, K. Hu, X. Liu, B. Duan // Powder Technology. – 2020. – Vol. 367. – P. 225-232.
DOI:10.1016/j.powtec.2020.03.059.

44. Signor, F. Molten Salt Shielding Sintering of Porous Ti and Ti-Nb Alloys Fabricated from Metal Injection Molding Feedstocks / F. Signor, S.N. Alves, D.D. Lima [et al.] // J. of Materi Eng and Perform. – 2025. – Vol. 34. – P. 29399-29406.
DOI:10.1007/s11665-025-11536-4.

45. Weil, K.S. A new binder for powder injection molding titanium and other reactive metals / K.S. Weil, E. Nyberg, K.A. Simmons / J. Mater. Process. Technol. – 2006. – Vol. 176. – P. 205-209. DOI: [10.1016/j.jmatprotec.2006.03.154](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.154).

46. Zhao, Z. Additive manufacturing of cemented carbide using analogous powder injection molding feedstock / Z. Zhao, R. Liu, J. Chen, X. Xiong // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – Vol. 111. – P. 106095. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2022.106095](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106095).

47. Dawari, C. K. Reduced sliding friction on flat and microstructured metal injection molded (MIM) WC-Co hard metals with MoS₂ composite lubricants / K. Dawari, I. Haq, K. Mönkkönen, M. Suvanto, J.J. Saarinen // Tribology International. – 2021. – Vol. 160. – P. 107020. DOI: [10.1016/j.triboint.2021.107020](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107020).

48. Ding, X.-P. Formation mechanism of W-coated Cu composite powders and the metal injection molding using polyoxymethylene-based binders / X.-P. Ding, C.-Y. Wang, F.-J. Ruan [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 31. – P. 338-350. DOI: [10.1016/j.jmrt.2024.06.086](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.06.086).

49. Ouyang, M. Effects of jet milling on W–10wt.%Cu composite powder for injection molding / M. Ouyang, L. Xu, Q. Zhan [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, Issue 4 – P. 8535-8543. DOI: [10.1016/j.jmrt.2020.05.107](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.107).

50. Ma, R. Magnetic properties of soft magnetic composites fabricated by injection molding of bimodal amorphous Fe₇₃Si₁₁B₁₁C₃Cr₂ and crystalline Fe₅₀Co₅₀ powders / R. Ma, L. Chang, Y. Dong [et al.] // Powder Technology. – 2022. – Vol. 397. – P. 116986. DOI: [10.1016/j.powtec.2021.11.030](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.11.030).

51. Zhang, Y. Microstructures and magnetic properties of Fe-35%Co alloy fabricated by metal injection molding / Y. Zhang, R. Ma, S. Feng [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020 – Vol. 497. – P. 165982. DOI: [10.1016/j.jmmm.2019.165982](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165982).

52. Семенов, А.Б. Опыт и перспективы использования отечественной сырьевой базы для производства точных малогабаритных деталей из поликристаллических жаропрочных сплавов МИМ-методом / А. Б. Семенов, И. А.

Логачев, А. Г. Евгенов [и др.] // Аддитивные технологии: настоящее и будущее: Материалы V международной конференции, Москва, 22 марта 2019 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2019. – С. 344-360.

53. Kolli, S. Process optimization and characterization of dense pure copper parts produced by paste-based 3D micro-extrusion / S. Kolli, M. Beretta, A. Selema [et al.] // Additive Manufacturing. – 2023. – Vol. 73. – P. 103670. DOI:10.1016/j.addma.2023.103670.

54. Liang, S. Effects of powder spheroidization treatment on properties of metal injection molding pure copper / S. Liang S. Linshan, W. Xuebing, L. Fengshi, Z. Q. Hu // International Conference on Biomaterials, Computer Engineering and Ecological Environment (IBCEE 2025). – 2025. – Vol. 13, № 1. – P. 178. DOI: 10.56028/aetr.13.1.178.2025.

55. Charpentier, N. PIM-like EAM of steel-tool alloy via bio-based polymer / N. Charpentier, T. Barrière, F. Bernard, N. Boudeau, A. Gilbin, P. Vikner // Procedia CIRP. – 2022. – Vol. 108. – P. 477-482. DOI:10.1016/j.procir.2022.04.077.

56. Randall M. Powders, binders and feedstocks for powder injection moulding / M. Randall // PIM International. – 2007 – Vol.1, № 1. – P. 34-39.

57. German R.M., Bose A. Injection molding of metals and ceramics. – Princeton: New Jersey, USA, 1997. – 414 p.

58. Муранов, А. Н. Влияние различных систем связующего на получение точных заготовок из сплава ВНЖ-95 инжекционным литьем порошков (МІМ-технология) / А. Н. Муранов, А. Б. Семенов // МашТех 2022. Инновационные технологии, оборудование и материальные заготовки в машиностроении : сборник трудов Международной научно-технической конференции, Москва, 24–26 мая 2022 года. – Москва: Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2022. – С. 42-44.

59. Li, D. Powder injection molding 440C stainless steel / D. Li, H. Hou, L. Lianghua, L. Kun // *Int. J Adv. Manuf. Technol.* – 2010. – Vol. 49. – P. 105–110. DOI:10.1007/s00170-009-2398-8
60. Johnson, J.L. Processing of MIM Co-28Cr-6Mo / J.L. Johnson, L.K. Tan // *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials.* – 2005. – Part 4. – P. 13-21.
61. Yu, K. Oxygen content control in metal injection molding of 316L austenitic stainless steel using water atomized powder / K. Yu, S. Ye, W. Mo [et al.] // *Journal of Manufacturing Processes.* – 2020. – Vol.50. – P. 498-509. DOI:10.1016/j.jmapro.2019.12.038.
62. Ермаков, С.С., Вязников Н.Ф. Порошковые стали и изделия / С.С. Ермаков, Н.Ф. Вязников. – М.: Издательство «Машиностроение», 1990. – 319 с.
63. Kearns, M.A. Effects of Particle Size and Alloy Chemistry on Processing and Properties of MIM Powders / M.A. Kearns [et al] // *Powdermet.* – 2009 – P. 55-65.
64. Shen, J. Oxygen variation in titanium powder and metal injection molding / J. Shen, C. Liu, M.D. Hayat [et al] // *Int J Miner Metall Mater.* – 2024. – Vol. 31. – P. 2706-2713. DOI:10.1007/s12613-024-2970-0.
65. Hartwing, T. Powders for metal injection molding / T. Hartwing [et al] // *Journal of European Ceramic Society.* – 1998. – Vol. 18, № 9. – P. 1211-1216.
66. Contreras, J.M. Influence of particle size distribution and chemical composition of the powder on final properties of Inconel 718 fabricated by Metal Injection Moulding (MIM) / J.M. Contreras, A. Jiménez-Morales, J.M. Torralba // *PIM International.* – 2010. – Vol., № 1. – P. 67-70. DOI:10.17159/2411-9717/2016/v116n10a7.
67. Ahn, S. Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process / S. Ahn [et al] // *Powder Technology.* – 2009. – Vol.193, № 2. – P. 162-169. DOI:10.1016/j.powtec.2009.03.010.
68. Mahmud, N.N. Rheological properties of irregular-shaped titanium-hydroxyapatite bimodal powder composite moulded by powder injection moulding / N.N. Mahmud, F.A.A. Azam, M.I. Ramli [et al] // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2021. – Vol. 11. – P. 2255-2264. DOI:10.1016/j.jmrt.2021.02.016.

69. Okubo, K. The effects of metal particle size and distributions on dimensional accuracy for micro parts in micro metal injection molding / K. Okubo, S. Tanaka, H. Ito // *Microsyst Technol.* – 2010. – Vol. 16. – P. 2037 – 2041. DOI:10.1007/s00542-010-1122-9.

70. Zhang, C. Study on sintering density and microstructure of metal injection molding of TiAl alloy using a new blend powder combination / C. Zhang, H. Wang, R. Liu, J. Zhang, X. Lu // *Powder Technology.* – 2025. – Vol. 457. – P. 120936. DOI:10.1016/j.powtec.2025.120936.

71. Vieria, M.T. Surface modification of stainless steel powders for microfabrication / M.T. Vieria [et al] // *Journal of materials processing technology.* – 2008. – Vol. 201. – P. 651-656. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.162

72. Mukund, B.N. Quantification of shape parameters of Co-Cr-Mo-Si multiphase compounds and their role in the processing of metal injection molding feedstocks / B. N.B. Mukund, B. Hausnerova, P. Ponížil // *Journal of Manufacturing Processes.* – 2024. – Vol. 119. – P. 436-442. DOI:10.1016/j.jmapro.2024.03.076.

73. Gulsoy, H.O. Microstructural and mechanical properties of injection molded gas and water atomized 17-4 PH stainless steel powder/ H.O. Gulsoy, S. Ozbek, T. Baykara // *Powder Metallurgy.* – 2007. – Vol. 50, № 2. – P. 120-126. DOI:10.1007/s10853-005-0432-2.

74. Lee, K. Gas-assisted powder injection molding: A study on the effect of processing variables on gas penetration / K. Lee [et al] // *Powder technology.* – 2010. – Vol. 200. – P. 128–135. DOI:10.1016/j.powtec.2010.02.013

75. Чувильдеев, В.Н. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания [Текст] / В. Н. Чувильдеев [и др.] // *Доклады Академии наук.* – 2011. – Т. 436, № 4. – С. 478-482.

76. Аржаткина, Л.А. Технологии получения наноструктурированных металлических порошков гафния и тантала методом восстановления хлоридов металлов в расплаве солей / Л.А. Аржаткина [и др.] // *ВНИИХТ – 60 лет:*

Юбилейный сборник трудов / Под ред. Г.А. Сарычева. – М: ООО «Леонардо-Дизайн», 2011. – С. 89-90.

77. Agne, A. Modelling and numerical simulation of Supercritical CO₂ debinding of Inconel 718 components elaborated by Metal Injection Molding / A. Agne, T. Barrière // *Appl. Sci.* – 2017. – Vol. 7. – P. 1024. DOI:10.3390/app7101024.

78. Амосов, А.П. Способы получения и составы гранулятов для МИМ-технологии и способы удаления полимерного органического связующего: отчет о патентных исследованиях / Амосов А.П. [и др] // Самара, Самарский государственный технический университет. – 2012. – 43 с.

79. Angermann, H.H. Scientific and technological progress in binder burnout from metal injection molded compacts/ H.H. Angermann, O. Biest. Der Van // *Mater. manif. Proc.* – 1995. – Vol. 10. – P. 439–451.

80. Shimizu, T. Characterization of the molding methods and the binder system in the MIM process / T. Shimizu [et al] // *J. Mater. Process. Technol.* – 1997. – Vol. 63 (1–3). – P. 753-758. DOI:10.1016/S0924-0136(96)02718-5.

81. Resende, L.M. Rheological properties of granulometric mixtures for powder injection molding / L.M. Resende, A.N. Klein, A.T. Prata // *Key Eng. Mater.* – 2001. – Vol. 189–191. – P. 598-603. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.598.

82. Samanta, S. K. Thermo-physical characterization of binder and feedstock for single and multiphase flow of PIM 316L feedstock / S.K. Samanta, H. Chattopadhyay, M.M. Godkhindi // *Journal of Materials Processing Technology.* – 2011. – Vol. 211, № 12. – P. 2114-2122. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2011.07.008.

83. Liu, Z.Y. Binder system for micropowder injection molding / Z.Y. Liu [et al] // *Mater. Lett.* – 2001. – Vol. 48. – P. 31-38. DOI:10.1016/S0167-577X(00)00276-7.

84. Hausnerova, B. Rheological characterization of powder injection molding compounds /B. Hausnerova // *Styczen (Chech Republic)*, 2010, vol. LV, no. 1, pp. 3 – 11.

85. Пархоменко, А.В. Развитие связующих веществ в гранулятах для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.Р. Самборук, С.В. Игнатов, Д.В. Костин, А. С.

Шульtimiова // Вестник Самарского Государственного Технического Университета. Серия «Технические науки». – 2013 г. – № 2 (38) – С. 91-98.

86. Solving MIM's feedstock problems // Metal Powder Report. – 1993. – Vol. 48. – P. 10- 28.

87. Huang, M.S. Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact / M.S. Huang, H.C. Hsu // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. – Vol. 209. – P. 5527-5535. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.011.

88. Ning, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends / W. Ning [et al] // Carbohydr. Polym. – 2007. – Vol. 67, №3. – P. 446-453. DOI:10.1016/j.carbpol.2006.06.014.

89. Abolhasani, H. A new starch-based binder for metal injection molding / H. Abolhasani, N. Muhamad. // Journal of Materials Processing Technology. – 2010. – Vol. 210. – P. 961–968. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2010.02.008.

90. Hsu, K.C. The effect of wax composition on the injection molding of carbonyl iron powder with LDPE / K.C. Hsu., C.C. Lin, G.M. Lo // Can. Metall. Quart. – 1996. – Vol. 35, № 2. – P. 181-187. DOI:10.1016/0008-4433(95)00040-2.

91. US Patent 5,030,677. C08K 5/55. Composition for injection moulding. Appl. No.: 423,232; Filed: 18.10.89; Public: 09.07.91 / Masakazu, Achikita; Assignee Sumitomo Metal Mining Company Limited (JP).

92. Moballegh, L. Copper injection molding using a thermoplastic binder based on paraffin wax / L. Moballegh, J. Morshedjan, M. Esfandeh // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – pp. 2832-2837. DOI:10.1016/j.matlet.2005.04.027.

93. US Patent 5,006,16. IPC B22F 1/00. Starting material for injection molding of metal powder. Appl. No.: 484,531; Filed: 26.02.90; Public: 09.04.91 / Kiyota, Yoshisato; Assignee Kawasaki Steel Corporation (JP).

94. Патент № 2310542 Российская Федерация, МПК В22С001/22, С08L061/10, С08К003/08, С08К003/22. Металлополимерная композиция для изготовления стальных заготовок. 2006125713/04; заявл. 17.07.06; опубл. 20.11.07 / В.А. Довыденков., М.А. Крысь; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Наномет» (RU).

95. Довыденков, В.А. Исследование и создание композиций на основе порошков металлов, их оксидов и углерода для получения фасонных заготовок с заданными свойствами: Автореф. дис. докт. техн. наук. Довыденков Владислав Алексеевич, 2009 – 31 с.
96. Довыденков, В.А. МИМ-технология: новые возможности изготовления заготовок / В.А. Довыденков, М.А. Крысь, Г.П. Фетисов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2006. – № 8. – С. 47-50.
97. Довыденков, В.А. Получение металлических деталей путем формования и спекания металлополимерных композиций / В.А. Довыденков, М.А. Крысь, Г.П. Фетисов // Технология металлов. – 2008. – № 6. – С. 28-31.
98. Довыденков, В.А. Модель для расчета вязкости композиций порошок-связующее для получения заготовок путем их литья и спекания / В.А. Довыденков, Г.П. Фетисов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2009. – № 1. – С. 47-49.
99. Довыденков, В.А. Вязкость композиций порошок-связующее, в которых твердая фаза состоит из нескольких компонентов различной дисперсности / В.А. Довыденков // Заготовительные производства в машиностроении. – 2009. – № 9. – С. 54-55.
100. Довыденков, В.А. Расчет композиций железо-оксиды-связующее для получения заготовок с применением МИМ-технологии / В.А. Довыденков // Технология металлов. – 2009. – № 3. – С. 28-30.
101. Ammosova, L. Precise fabrication of microtextured stainless steel surfaces using metal injection molding / L. Ammosova, K. Mönkkönen, M. Suvanto // Precision Engineering. – 2020. – Vol. 62. – P. 89-94. DOI:10.1016/j.precisioneng.2019.11.012.
102. Kultamaa, M. Antimicrobial activity of porous metal injection molded (MIM) 316L stainless steel by Zn, Cu and Ag electrode position / M. Kultamaa, M. Gunell, K. Mönkkönen, [et al] // Surfaces and Interfaces. – 2023. – Vol. 38. – P. 102778. DOI:10.1016/j.surfin.2023.102778.
103. Subaş, M. The investigation of sintering temperature and Ni interlayer effects on diffusion bonding in inserted metal injection molding / M. Subaş // Journal of

Manufacturing Processes. – 2020. – Vol. 58. – P. 706-711.
DOI:10.1016/j.jmapro.2020.08.058.

104. Zakaria, M. Y. Application of sodium chloride as space holder for powder injection molding of alloy Titanium-Hydroxyapatite composites / M. Y. Zakaria, M. I. Ramli, A. B. Sulong, N. M., M. Hussain. // Journal of materials research and technology. – 2021. – Vol. 12. – P. 478-486. DOI:10.1016/j.jmrt.2021.02.087.

105. Olivier, D. Experimental and numerical analysis of effects of supercritical carbon dioxide debinding on Inconel 718 MIM components / D. Olivier, A. Aboubabky, J-M. Antoni [et al] // Powder Technology. – 2019. – Vol. 355. – P. 57-66. DOI:10.1016/j.powtec.2019.07.011.

106. Royer, A. Influence of supercritical debinding and processing parameters on final properties of injection-moulded Inconel 718 / A. Royer, T. Barriere, Y. Bienvenu // Powder Technology. – 2018. – Vol. 336. – P. 311-317. DOI:10.1016/j.powtec.2018.05.047.

107. Enneti, R. K. Master debinding curves for solvent extraction of binders in powder injection molding / R. K. Enneti, T. S. Shivashankar, S-J. Park, [et al] // Powder Technology. – 2012. – Vol. 228. – P. 14-17. DOI:10.1016/j.powtec.2012.04.027.

108. Hidalgo, J. Water soluble Invar 36 feedstock development for mPIM / J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, T. Barriere [et al] // Journal of Materials Processing Technology. – 2014. – Vol. 214. – P. 436-444. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2013.09.014.

109. Zhang, H. Improving an easy-to-debind PEG/PPC/PMMA-based binder / H. Zhang, M.D. Hayat, W. Zhang [et al] // Polymer. – 2022. – Vol. 262, № 2. – P. 125465. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125465.

110. Olivier, D. Improving titanium injection moulding feedstock based on PEG/PPC based binder system / D. Olivier, A. Aboubabky, J-M. Antoni [et al] // Powder Technology. – 2019. – Vol. 355. – P. 57-66. DOI:doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.043.

111. Hayat, D. A novel PEG/PMMA based binder composition for void-free metal injection moulding of Ti components / D. Hayat, H. Zhang, K.M. Karumbaiah [et al] // Powder Technology. – 2021. – Vol. 382. – P. 431-440. DOI:10.1016/j.powtec.2021.01.009.

112. Keemi, L. Formulating titanium powder feedstocks for metal injection moulding from a clean binder system / L. Keemi, D. H. Muhammad, D. J. Kumar [et al] // Powder Technology Volume. – 2024. – Vol. 433. – P. 119214 DOI:[10.1016/j.powtec.2023.119214](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119214).

113. Porter, M.-A. Effects of binder systems for metal injection molding: Master`s Thesis /M.-A. Porter // Lulea: Lulea University of Technology. Sweden. – 2003 – P. 80.

114. Муранов, А. Н. Свойства порошково-полимерных смесей для инъекционного формования заготовок деталей из хромомолибденовой стали: специальность 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»: дис. канд. техн. наук / Муранов Александр Николаевич, 2021. – 153 с.

115. Muranov, A. N. Comparison of Thermophysical Properties of PIM Feedstocks with Polyoxymethylene and Wax-Polyolefin Binders / A. N. Muranov, M. A. Kocharov, M. S. Mikhailov // Civil Engineering Journal. – 2024. – Vol. 10, No. 6. – P. 1788-1805. DOI [10.28991/cej-2024-010-06-05](https://doi.org/10.28991/cej-2024-010-06-05).

116. Muranov, A. N. Rheological Behavior Features of Feedstocks with a Two-Component Wax–Polyolefin Binder Compared to Analogs Based on Polyoxymethylene / A. N. Muranov, V. R. Lysenko, M. A. Kocharov // Journal of Composites Science. – 2024. – Vol. 8, No. 6. – P. 199. – DOI [10.3390/jcs8060199](https://doi.org/10.3390/jcs8060199).

117. Chung, C-Y. Effects of aging treatment on the precipitation behavior of ϵ -Cu phase and mechanical properties of metal injection molding 17-4PH stainless steel / C-Y. Chung, Y.C. Tzeng // Materials Letters. – 2019. – Vol. 237. – P. 228-231. DOI:[10.1016/j.matlet.2018.11.107](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.107).

118. Heaney, D.F. Molding of components in metal injection molding (MIM) / D.F. Heaney, C.D. Greene // Handbook of Metal Injection Molding (Second Edition) Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. – 2019. – pp. 109-132. DOI:doi.org/10.1533/9780857096234.1.109.

119. Liu, Y. Fabrication of TiAl alloys turbocharger turbine wheel for engines by metal injection molding / Y. Liu, Y. Pan, X. Lu [et al] // Powder Technology. – 2021. – Vol. 384. – P. 132-140. DOI:[10.1016/j.powtec.2021.01.070](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.070).

120. Huang, M.-S. Effect of backbone polymer on properties of 316 L stainless steel MIM compact/ M.-S. Huang, H.-C. Hsu // J. Mater. Process. Technol. – 2009. – Vol. 209. – P. 5527-5536. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.011.

121. Singh, G. Extrusion-based additive manufacturing and sintering of uniform and graded 17–4 PH stainless steel open-cell foams from MIM feedstock / G. Singh // Materials Today Communications. – 2025. – Vol. 49. – P. 114250 DOI:doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.114250.

122. Wagner, M.A. Filament extrusion-based additive manufacturing of 316L stainless steel: Effects of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties / M.A. Wagner, J. Engel, A. Hadian [et al] // Additive Manufacturing. – 2022. – Vol. 59. – P. 103147. DOI:10.1016/j.addma.2022.103147.

123. Mahmud, N.N. Rheological properties of irregular-shaped titanium-hydroxyapatite bimodal powder composite moulded by powder injection moulding / N.N. Mahmud, F.A.A. Azam, M.I. Ramli [et al] // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 11. – P. 2255-2264. DOI:10.1016/j.jmrt.2021.02.016.

124. EP Patent № EP413231. IPC C04B 35/00. Process for the production of an inorganic sintered body. Appl. No.: 90115114.2; Filed: 07.08.90; Public: 20.02.91 / Ter Maat, Johan Herman Hendrik, Schuette, Wilhelm, Dr., Sterzel, Hans-Josef, Dr; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

125. DE Patent № 3926869 (DE). IPC C04B 35/00. Inorganic sintered mouldings. Appl. No.: 3926869; Filed: 16.08.89; Public: 21.02.91 / Schuette, Wilhelm, Dr.; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

126. EP Patent № EP0424739. IPC B22F1/00, B22F3/22, C04B35/00, C22C1/09. Process for producing preforms from ceramic or metallic fibers. Appl. No.: 90119477.9; Filed: 11.10.90; Public: 02.05.91 / Bittler, Knut Dr., Ter Maat, Johan Herman Hendrik, Sterzel, Hans-Josef, Dr; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

127. US Patent № 5,145,900 (US). IPC C08K 3/38; C08K 3/10; C08K 3/28; C08K 3/18. Thermoplastic materials for the production of ceramic moldings. Appl. No.: 823.607; Filed: 17.01.92; Public: 09.08.92 / Sterzel, Hans-Josef; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

128. EP Patent № EP0465940. IPC C08L59/00, C08K3/08, B22F3/22, B22F1/00. Thermoplastic masses for preparing metallic mouldings. Appl. No.: 91110636.7; Filed: 27.06.91; Public: 15.01.92 / Ebenhoech, Johan, Dr., Weinand, Dieter, Dr., Kochanek, Wolfgang, Dr., Bloemacher, Martin; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

129. EP Patent № EP0595099. IPC C04B35/00, B22F3/10. Process for the production of sintered bodies. Appl. No.: 93116437.0; Filed: 11.10.93; Public: 04.05.94 / Truebenbach Peter Dr., Sterzel, Hans-Josef; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

130. US Patent № US000005695697A. IPC C01B 31/00. Process for producing shaped sintered articles from moldable thermoplastic compositions containing a polyoxymethylene binder. Appl. No.: 33504494; Filed: 07.11.94; Public: 09.2.97 / Mckee Graham Edmund; Truebenbach Peter; Wohlfromm Hans; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

131. US Patent № 6,051,184 (US). IPC B22F 3/12. Metal powder injection moldable composition, and injection molding and sintering method using such composition. Appl. No.: 09/173,420; Filed: 15.10.98; Public: 18.04.20 / Kankawa, Yoshimitsu; Assignee Mold Research CO, Ltd (JP).

132. US Patent № 6,939,488 (US). IPC B29B 9/10; B29B 9/06. Binding agent for inorganic material powders for producing metallic and ceramic moulded bodies. Appl. No.: 10/257,873; Filed: 19.04.01; Public: 06.09.05 / Blomacher, Martin et al; Assignee BASF Aktiengesellschaft (DE).

133. Liu, Z.Y. Characterization of powder injection molding feedstock / Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor [et al] // *Materials Characterization*. – 2003. – Vol. 49. – P. 313 – 320. DOI:10.1016/S1044-5803(02)00282-6.

134. Li, Y. Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts / Y. Li, F. Jiang, L. Zhao [et al] // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – Vol. A362. – P. 292-299. DOI:10.1016/S0921-5093(03)00613-0.

135. Никиткин, А.С. Обеспечение качества изготовления изделий по РИМ-технологии из отечественного гранулята / А.С. Никиткин, И.В. Максяшева, А.А. Костенко // *Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»* – Пенза: Изд-во ПГУ, 2023. – Т.2. – С. 155-159.

136. Kwon, T.H. Slip characterization of powder/binder mixtures and its significance in the filling process analysis of powder injection molding / T.H. Kwon, S.Y. Ahn // Powder Technology. – 1995. – Vol. 85. – P. 45-55. DOI:10.1016/0032-5910(95)03001-P.

137. Moghadam, M.S. Fabrication of titanium co-components by low-pressure powder injection moulding using hydride-dehydride titanium powder / M.S. Moghadam, A. Fayyaz, M. Ardestani // Powder Technology. – 2021 – Vol. 377. – P. 70-79. DOI:10.1016/j.powtec.2020.08.075.

138. Askari, A. Rheological investigation and injection optimization of Fe–2Ni–2Cu feedstock for metal injection molding process / A. Askari, V. Momeni // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Vol. 271. – P. 124926. DOI:[10.1016/j.matchemphys.2021.124926](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124926).

139. Пархоменко, А.В. Разработка отечественного порошкового гранулята со связующим на основе полиформальдегида для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук [и др.] // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 4. – С. 8-13. DOI:10.17073/1997-308X-2013-4-8-13.

140. Kong, X. Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding / X. Kong, T. Barriere, J.C. Gelin // Journal of Materials Processing Technology. – 2012. – Vol. 212. – P. 2173-2182. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2012.05.023

141. Li, Y. Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels / Y. Li, L. Li, K. Khalil // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – Vol. 183. – P. 432-439. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039.

142. Li, Y. Effects of surfactant on properties of MIM feedstock / Y. Li, X. Liu, F. Luo [et al] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2007. – Vol. 17. – P. 1-8. DOI:10.1016/S1003-6326(07)60039-9.

143. Kutsbakh, A. Modeling of Feedstock Formability to Optimize Mold Design and Prevent Possible Defects During Metal Injection Molding / A. Kutsbakh, A.

Muranov, A. Pervushin, A. Semenov // Journal of Manufacturing and Materials Processing. – 2025. – Vol. 9, No. 6. – P. 203. DOI 10.3390/jmmp9060203.

144. Schlieper, G. Feedstock for Powder Injection Molding: production and commercial suppliers / G. Schlieper // PIM International. – 2008. – Vol.2, No. 3. – P. 23-32.

145. Муранов, А.Н. Теплофизические свойства полимерно-порошковой смеси для изготовления деталей из стали 42CrMo4 методом инъекционного литья / А. Н. Муранов, А. Б. Семенов, П. С. Мараховский [и др.] // Перспективные материалы. – 2018. – № 9. – С. 24-32. DOI 10.30791/1028-978X-2018-9-24-32.

146. Barriere, T. Analyses of powder segregation in MIM / T. Barriere, B. Liu, J.C. Gelin // Metal Powder Report. – 2002. – Vol. 57. – P. 30-33. DOI:10.1016/S0026-0657(02)80173-4.

147. O'Connor, J.W. Solution mixing vs. mechanical mixing for metal powder with a solid polymer solution binder / J.W. O'Connor, B.O. Rhee, C.I. Chung // Adv. Powder Metall. – 1991. – Vol. 2. – P. 85-94.

148. Aziz, M. Numerical simulation and experimental investigation of mold filling and segregation in low-pressure powder injection molding of metallic feedstock / M. Aziz, B. Trad, V. Demers [et al] // Advanced Powder Technology. – 2020. – Vol. 31, № 3. – P. 1349-1358. DOI:10.1016/j.appt.2020.01.018.

149. High speed mixing of MIM feedstock // Metal Powder Report. – 1991. – Vol. 46, № 11. – P. 34-37. DOI:10.1016/S0026-0657(05)80012-8.

150. Грабой, И.Э. Материалы Catamold ® компании BASF для литья под давлением / И.Э. Грабой, А. Thom // В сборнике трудов научно-практического семинара «Новые материалы и изделия из металлических порошков. Технология. Производство. Применение. (ТПП – ПМ 2005), 21-24 июня 2005г. – г. Йошкар-Ола., 2005 – С. 37-40.

151. Муранов, А.Н. Исследование свободной усадки основных типов полимерно-порошковых смесей, применяемых для изготовления деталей из порошковых аналогов стали 38ХМА (42CRMO4) МИМ-методом / А. Н. Муранов, А. А. Куцбах, А. Б. Семенов, Б. И. Семенов // Механика композиционных

материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред : Тезисы докладов 8-й Всероссийской научной Конференции с международным участием им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского, Москва, 18–19 декабря 2018 года. – Москва: Институт прикладной механики РАН, 2018. – С. 47.

152. Loh N.H. Statistical an alysis of shrinkage variation for powder injection molding / N.H. Loh, R.M. German // *Journal of Materials Processing Technology*. – 1996. – Vol. 59 (3). – pp. 278-284. DOI:10.1016/0924-0136(95)02158-2

153. Barrière, T. Determination of the optimal process parameters in metal injection molding from experiments and numerical modeling / T. Barrière, J.C. Gelin, B. Liu // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Vol. 143–144. – P. 636-644. DOI:10.1016/S0924-0136(03)00473-4.

154. Бортников, В.Г. Производство изделий из пластических масс. Том 2. Технология переработки пластических масс / В.Г. Бортников – Казань.: Издательство «Дом печати», 2002 – 399 с.

155. Спецификация на гранулят Catamold® 42CrMo4 фирмы BASF (Германия). Product specification. CAM_CAT_42CrMo4-E: – 2010-11-16. – 2 p

156. Lee, S. Effects of process parameters in plastic, metal, and ceramic injection molding processes / S. Lee, S Ahn, C.J Whang [et al] // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2011. – Vol. 23, № 3. – P. 127-138. DOI:10.1007/s13367-011-0016-4.

157. Hwang, K.S. Thermal debinding of powder injection molded parts: observations and mechanisms /K.S. Hwang, T.H. Tsou // *Metall. Mater. Trans.* – 1992. Vol. 23. – P. 2775–2782. DOI:10.1007/BF02651756.

158. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии: учебное пособие для вузов: в 2 т. / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий – М.: МИСИС, 2001 – 368 с.

159. Хилков, Д. Э. Исследование течения термопластичного шликера на основе стали 40ХМА при литье под давлением и разработка методики расчета литниковых систем: специальность 05.16.04 «Литейное производство»: дис. ... канд. техн. наук / Хилков Дмитрий Эдуардович, 2021. – 138 с.

160. Song, J. Experiments and numerical modeling of solid state sintering for 316L stainless steel components / J. Song, J.C. Gelin // Journal of Materials Processing Technology. – 2006. – Vol. 177, № 1-3. – P. 352-355. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2006.04.111.

161. ГОСТ Р 59651-2021. Изделия из сталей и сплавов, изготовленные методом литья под давлением полимерных материалов, высоконаполненных металлическими порошками. Общие технические условия = Steel and alloy products made by injection molding of polymeric materials highly filled with metal powders (MIM-technology). General specifications: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное, утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 августа 2021 г. № 831-ст: введен впервые: дата введения 2021-09-01/ разработан Акционерным обществом «Федеральный научно-производственный центр «Производственное объединение «СТАРТ» имени М.В. Проценко (АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко) и Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Н.Э. Баумана»).

162. Пархоменко, А.В., Амосов, А.П., Самборук, А.Р., Алтухов, О.И., Антипова, А.А, Кобзева, Н.В. Разработка отечественного гранулята на основе полиоксиметилена для MIM-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук [и др.] // Высокие технологии в машиностроении: Матер. Всерос. научно-техн. интернет-конф. с междунар. участием (25-28 октября 2011 г.) – Самара: СамГТУ, 2011 – С. 165-168.

163. Спецификация на гранулят Catamold® 42CrMo4 фирмы BASF (Германия). Data sheet D/CA 009e: – April 2006. – 2 p.

164. ГОСТ 4543-2016. Металлопродукция из конструкционной легированной стали. Технические условия = Structural alloy steel products. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное, утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и

метрологии от 13 января 2017 г. № 10-ст, межгосударственный стандарт ГОСТ 4543-2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации: введен впервые: дата введения 2017-10-01/ разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина).

165. Пархоменко, А.В. Литьевое порошковое формование металлических деталей / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук [и др.] // Металлургия машиностроения. Издательский дом «Литейное производство»: – 2012 – № 3 – С. 38-41.

166. Пархоменко, А.В. Разработка гранулята на полиформальдегидном связующем на основе порошка нержавеющей стали 09X16H4Б для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.М. Пастухов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2025. – Т. 19. – № 3. – С. 15-24. DOI:10.17073/1997-308X-2025-3-15-24.

167. Гринберг, Е.М., Гончаров С.С., Маркова Е.В. Влияние режимов термической обработки на количество остаточного аустенита в стали 09X16H4БЛ / Е.М. Гринберг, С.С. Гончаров, Е.В. Маркова // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2012. – № 6-2. – С. 280-285.

168. Пархоменко, А.В. Разработка и применение гранулята на основе порошка нержавеющей стали 12X18H10T для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.М. Пастухов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2025. – № 3 – С. 73-81. DOI:10.57070/2304-4497-2025-3(53)-73-81.

169. Пархоменко, А.В. Зависимость свойств стальных заготовок от содержания связующих веществ в МИМ-грануляте / А.В. Пархоменко, Д.В. Костин, А.В. Чемашкин, М.В. Малюков // Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований, сборник материалов XXXIII международной научно-практической конференции – Новосибирск: Издательство ЦРНС, 2016. – С. 66-72.

170. Пархоменко, А.В. Влияние состава связующего в грануляте на повышение точности изделий при изготовлении по МІМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении: сб. материалы VIII всероссийской научно-практической конференции с международным участием (07–12 октября 2024 года) – Пермь, 2024. – С. 209-212.

171. Пархоменко, А.В. Практическая реализация производства отечественных металлополимерных гранулятов для технологии инжекционного формования металлических порошков в условиях машиностроительного предприятия / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.М. Пастухов // Высокие технологии в машиностроении: материалы XXIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием – Самара, 2026. – С. 366-369.

172. Попович, А.А. Материалы и аддитивные технологии. Современные материалы для аддитивных технологий: учебное пособие / А. А. Попович, В. Ш. Суфияров, Н. Г. Разумов, Е.В. Борисов, Д.В. Масайло, И.С. Гончаров – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2021. – 204 с.

173. Колпишон, Э.Ю. Использование аддитивных технологий для изготовления изделий в машиностроении / Э.Ю. Колпишон, И.А. Иванов, Н.Г. Разумов, Ю.А. Кириллов, А.А. Марченко, М.В. Родин, В.М. Режимчук // Тяжелое машиностроение. – 2022. – № 5-6. – С. 30-36.

174. Mazeeva, A. 3D printing technologies for fabrication of magnetic materials based on metal–polymer composites: a review / A. Mazeeva, D. Masaylo, N. Razumov, G. Konov, A. Popovich // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 21. – С. 6928. DOI:10.3390/ma16216928.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

АО «ФНПЦ «ПО «Старт»

им. М.В. Проценко»

Шишкин М.А.

2026 г.



30.03.2026 Акт № 17-27/6

о внедрении результатов диссертационной работы на соискание
 ученой степени кандидата технических наук «Разработка отечественных
 порошковых гранулятов на полиформальдегидном связующем
 для приготовления стальных деталей по МИМ-технологии»
 Пархоменко Андрея Валерьевича

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук «Разработка отечественных порошковых гранулятов на полиформальдегидном связующем для приготовления стальных деталей по МИМ-технологии» Пархоменко А.В. использованы АО «ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко» при разработке технологических регламентов изготовления гранулятов из порошков сталей: 09X16H4B, 12X18H10T, 20X13, 30X13, 03X17H14M2 (316L), 38XM и карбонильного железа для обеспечения серийного выпуска деталей по МИМ-технологии.

Разработанный А.В. Пархоменко гранулят обеспечивает изготовление стальных деталей, удовлетворяющих требованиям технической и конструкторской документации.

Из данного гранулята в серийном производстве АО «ФНПЦ «ПО «Старт» изготавливаются детали весом от 0,5 до 80 гр. Общий объем производства гранулята на полиформальдегидном связующем составил в 2025 году около 400 кг. В настоящее время на предприятии работы по производству деталей по МИМ-технологии расширяются.

Главный технолог

Начальник лаборатории
порошковых технологий

В.А. Белов

А.С. Никиткин