

Новые направления в области создания конструкционной керамики

Беляков А.В.

**Кафедра химической технологии керамики и
огнеупоров**

РХТУ им Д.И.Менделеева

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС

ВЫБОР ВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВЯЗОК

Требования к технологическим связкам для конструкционной керамики

**1. Минимальное трение между
частицами порошка в процессе
формования.**

**2. Минимальное трение между
частицами порошка и стенками
формы.**

**3. Максимально возможная и быстро
набираемая прочность полуфабриката
после формования.**

Требования к технологическим связкам для конструкционной керамики

- 4. Минимальное объемное содержание связки в формовочной массе и полуфабрикате.**
- 5. Легкость удаления связки из заготовки без образования опасных дефектов.**
- 6. Безопасность для окружающей среды связки и продуктов ее удаления.**

Проблемы получения формовочных масс с нанопорошками

1. Большая удельная поверхность порошков (сотни м²/г) приводит к увеличению содержания связки в формовочной массе.

2. Из-за склонности наночастиц к агрегации сложно равномерно распределить связку в формовочной массе.

Проблемы получения формовочных масс с нанопорошками

3. Возможность химической реакции наночастиц со связкой, приводящее к ухудшению ее эксплуатационных свойств.

4. Возможность каталитического воздействия наночастиц на связку и ее реакции с окружающей средой, которые могут приводить ее к ухудшению эксплуатационных свойств.

Виды связок

Чаще всего в качестве связок для конструкционной керамики используют полимеры (реже мономеры), растворенные в органических или неорганических растворителях.

Чтобы обеспечить связке требуемые свойства применяют смеси различных веществ (обычно полимеров и модифицирующих их добавок).

Виды связей

**Водорастворимые связи
(поливиловый спирт,
поливинилпирролидон,
водорастворимые эфиры целлюлозы,
полиэтиленоксид, полиакриловая и
полиметакриловая кислоты,
полиакриламид, полисахариды, и др.)
требуют больше энергии на испарение
воды, но негорючи и, как правило, не
ядовиты.**

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ПАРАФИНА

При горячем литье и инъекционном формовании широко применяют связки на основе парафина. В качестве добавок, регулирующих свойства формовочной массы, применяют олеиновую, стеариновую, пальмитиновую кислоты, пчелиный воск, канифоль, альгинат аммония, талловое масло, маслорастворимые ингибиторы коррозии и др.

УДАЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗОК

При удалении связки в полуфабрикate происходят объемные изменения, которые могут приводить к дефектам: вздутия, коробления, анизотропная усадка, трещины, расслоение обожженных тел, остаточный углерод.

Увеличение содержания связки увеличивает проблемы с ее удалением. Термопластичные связки плавятся, что приводит к их перераспределению в заготовке и может вызывать деформации, поэтому стараются их удалять через газовую фазу.

УДАЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗОК

В производстве изделий из конструкционной керамики часто применяют обжиги в вакууме или инертной среде. В этом случае связку надо полностью удалить.

При обжиге в воздушной среде связку можно удалять частично и даже совмещать обжиг с удалением связки.

МЕРЫ, ОБЛЕГЧАЮЩИЕ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ СВЯЗКИ

- 1. Разработка специальных печей для удаления связки с регулированием параметров процесса.**
- 2. Применение связок, разлагающихся в широком интервале температур, например, применение в связке смеси полимеров, разлагающихся при разных температурах.**
- 3. Введение в связки компонентов, препятствующих интенсивному разложению связки.**

МЕРЫ, ОБЛЕГЧАЮЩИЕ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ СВЯЗКИ

- 4. Регулирование состава газовой среды, контролирующего процесс разложения связки, прежде всего, парциального давления кислорода.**
- 5. Применение катализаторов в газовой фазе для контроля разложения связки.**
- 6. Удаление связок при вакуумировании, что может сохранить компоненты связки и обеспечить их повторное использование.**
- 7. Применение сверхкритических жидкостей для растворения связок.**

**Удаление полимерных
связок в
сверхкритических
жидкостях (флюидах)**

Удаление полимерных связок в сверхкритических жидкостях (флюидах)

Сверхкритический флюид (СКФ), сверхкритическая жидкость – состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой.

Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах.

Удаление полимерных связей в сверхкритических жидкостях (флюидах)

Растворитель	Молярная масса г/моль,	Критическая температура, $T_{\text{крит}}$, К	Критическое давление, $P_{\text{крит}}$, МПа (атм)
Диоксид углерода (CO_2)	44,01	303,9	7,38 (72,8)
Вода (H_2O)	18,015	647,096	22,064 (217,755)

Удаление полимерных связок в сверхкритических жидкостях (флюидах)

Отсутствие границы газ-жидкость снимает многие проблемы удаления связки (сушки), связанные с **поверхностным натяжением на этой границе**. Эти проблемы могут приводить к дефектам.

Удаление полимерных связок в сверхкритических жидкостях (флюидах)

Автоклав герметичен и нет загрязнения окружающей среды. Компоненты извлеченных связок легко отделить от CO_2 , и их можно использовать повторно.

Основной недостаток – необходимость автоклавов высокого давления и продолжительность процесса, особенно для крупных изделий. Они дороги и требует специальных мер предосторожности.

Удаление полимерных связок в сверхкритических жидкостях (флюидах)

Сверхкритический CO_2 растворяет практически все применяемые органические связки, в том числе на основе парафинов и восков. При этом нет загрязнения окружающей среды. Компоненты извлеченных связок легко отделить от CO_2 , и их можно использовать повторно.

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

**СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА
(полиацетальные термопласты,
ПОЛИАЦЕТАЛЬ, ПОМ (РОМ),
полиметиленоксид, полиоксиметилен,
делрин, целкон, хостаформс).**

**Применяют при инъекционном
формовании. Полиформальдегид , $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ является термопластным полимером,
степень полимеризации n примерно 1000;
температура плавления 175-180 °С;
температура стеклования 60 °С.**

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Полиформальдегид обладает удачным для связки комплексом свойств: малая усадка при полимеризации (0,9 - 2%), большое удлинение при разрыве (до 20%), коэффициент трения по стали 0,15 – 0,2, прочность при разрыве (не менее 50 МПа), стабильность размеров изделий из него, низкая ползучесть при повышенных температурах, способность сохранять достаточно высокую прочность и жесткость при температурах до 100 °С.

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Фирма BASF разработала связку

CATAMOLD:

80 - 90 об.% - полиформальдегид

10 - 20 об. % - воск.

Фирма продает не только связку, но и формовочные массы в виде гранул из различных металлических и керамических порошков.

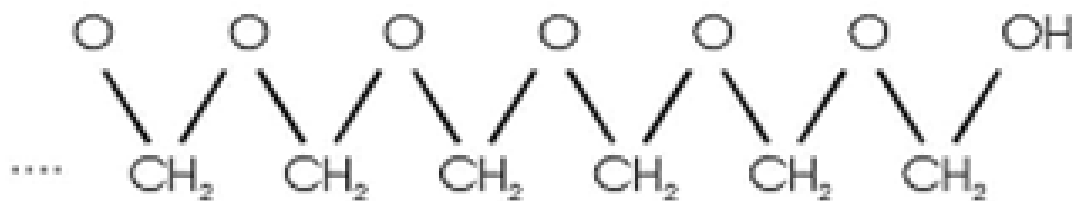
Содержание твердой фазы в массе примерно 60 об.%, связки – 40 об.%.

УДАЛЕНИЕ СВЯЗОК НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

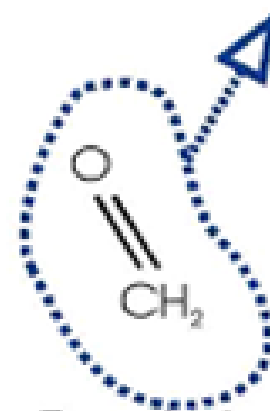
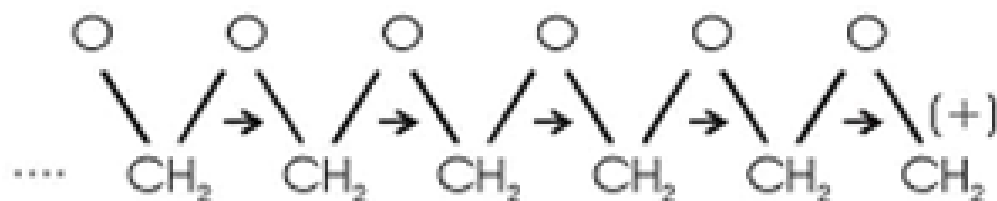
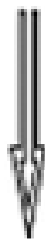
Связку удаляют с применением катализатора при температуре 110 – 140 °С, что ниже температуры плавления связки. Под действием катализатора (пары азотной кислоты в азоте) полиформальдегид разлагается на мономер (формальдегид). Реакция разложения эндотермическая. Чтобы исключить понижение температуры и конденсацию паров кислоты на стенках печи применяют рециркуляцию подогреваемого азота.

УДАЛЕНИЕ СВЯЗОК НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Полиформальдегид (полиацеталь)



$\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$



Формальдегид

УДАЛЕНИЕ СВЯЗОК НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Для растворения воска применяют пары щавелевой кислоты. Процесс проводят в герметичных печах с управлением основными параметрами процесса: температурный режим, расход азота и азотной кислоты, соотношения азотной и щавелевой кислот.



Печь для удаления связки на основе полиформальдегида производительностью 50 кг/ч (для изделий с толщиной стенки до 10мм)

СВЯЗКИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ИЗ ГЕЛЕЙ (ГЕЛЕВОЕ ЛИТЬЕ, GELCASTING)

Разработан метод осуществления сшивки молекул полимера с помощью комплексов, содержащих ион металла, что позволило создать роботизированные производственные линии. Причем основным компонентом является нетоксичный поливиниловый спирт.

Проведены успешные работы по использованию в качестве связки яичного белка.

СВЯЗКИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ИЗ ГЕЛЕЙ (ГЕЛЕВОЕ ЛИТЬЕ, GELCASTING)

Связка является водорастворимым мономером, который после заполнения формы полимеризуется путем образования геля. Применение в качестве связки раствора мономера с низкой вязкостью позволяет повысить объемное содержание порошка в шликере до 60 об.%. Выбранные полимеры позволяют примерно за 20-60 мин отверждать полуфабрикат при нагревании в форме. Связка содержит преимущественно воду и очень мало полимера.

СВЯЗКИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ИЗ ГЕЛЕЙ (ГЕЛЕВОЕ ЛИТЬЕ, GELCASTING)

Сначала использовали мономер акриламида. Сейчас применяют метакриламид (МАМ) и метиленбиакриламид (МВАМ) которые значительно менее токсичны. МАМ образует линейные полимеры, а МВАМ их сшивает. Соотношение по массе МАМ и МВАМ от 2:1 до 6:1.

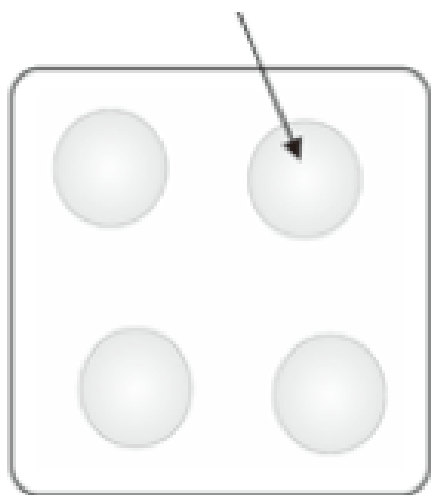
Вместо МВАМ используют также поли(этиленгликоль) диметакрилат (РЕGDМА). СОДЕРЖАНИЕ ПОРОШКА В ШЛИКЕРЕ ДОСТИГАЕТ 69 об.%

Водорастворимые связки, содержащие очень мало (до 0,5 мас.%) полимера

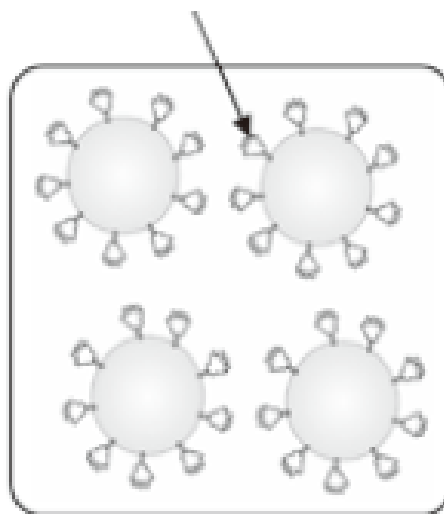
Связки образуют тонкий сорбированный слой на поверхности частиц порошка, эффективно понижая внутреннее и внешнее трение при формовании (литье, пластическое). Для полимеризации и приобретения прочности полуфабриката небольшого размера используют ультрафиолетовое излучение (действует на амино-группы и фенил азид группы связки).

Водорастворимые связки, содержащие очень мало (до 0,5 мас.%) полимера

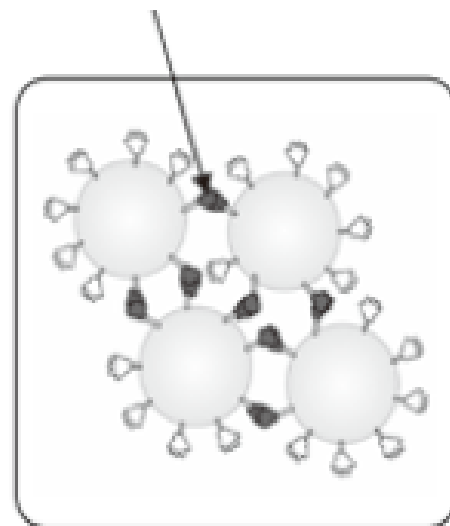
**Керамическая
частица**



**Сорбция
молекул
связки**



**Полимеризация
молекул связки**



**Внешнее воздействие:
тепло. УФ-излучение,
микроволновое
излучение**

**Водорастворимые связки, содержащие
очень мало (до 0,5 мас.%) полимера**

**Для формования более крупных заготовок
используют микроволновое излучение
(действует на водорастворимые (за счет
групп оксиэтилена (-C₂H₄O-))
карбодимиды, содержащие группы
-N=C=N-). Группы оксиэтилена поглощают
микроволновое излучение, генерируя
тепло. Можно применять и обычное
нагревание заготовки в форме.**

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ

Использование неорганических связей на основе гидроксидов, создаваемых на поверхности частиц оксидного порошка. При правильном выборе рН среды слои гидроксида на первой стадии формования отталкиваются и снижают трение.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ

После заполнения формы на контактах между гидроксильными пленками происходят реакции поликонденсации (полимеризации) с выделением воды и образованием связей -Me-O-Me- (Me – катион металла). Образование таких связей упрочняет заготовку.

При столь высокой плотности заготовки и отсутствии органических компонентов в связке удалить столь малое количество воды не составляет труда.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ

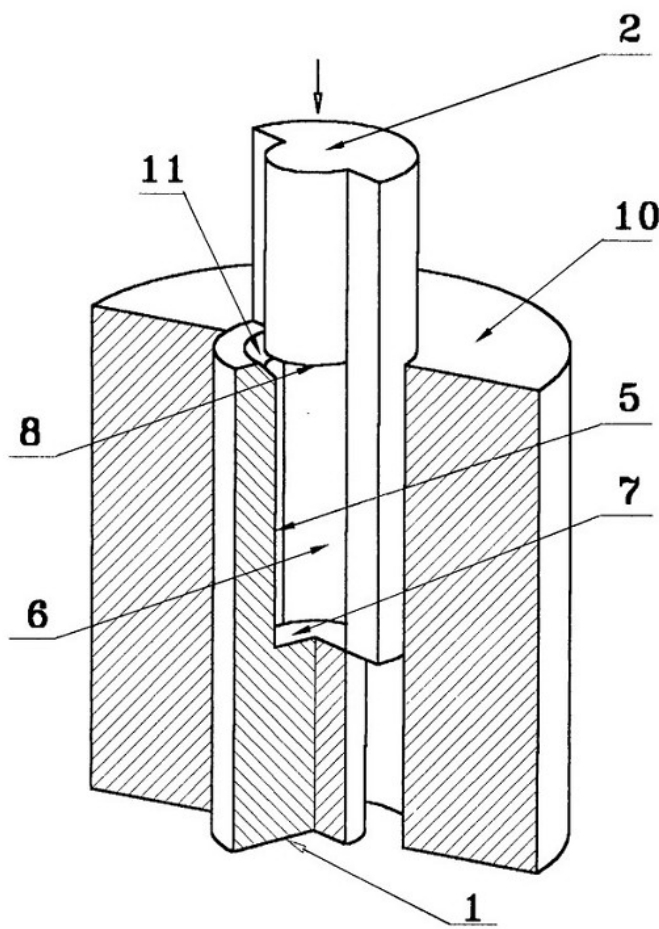
Метод реализации плотнейшей упаковки частиц в заготовках (до 75-80 об. % твердой фазы) методом литья из высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий и их упрочнения за счет реакций поликонденсации был реализован Ю.Е.Пивинским. Результаты были опубликованы еще в 1967 совместно с П.П.Будниковым в Успехах химии в статье «Кварцевая керамика».

**Некоторые
перспективные
методы формования
нанопорошков**

КОЛЛЕКТОРНОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Коллекторное прессование

Конструкция коллекторной формы и процесс прессования значительно сложнее. На рисунке рис. 4b представлена простейшая коллекторная форма для прессования цилиндрической заготовки. Прессование осуществляют два формообразующих элемента 1 и 2. Для удерживания элементов 1 и 2 от неосевых перемещений при прессовании предусмотрен конструктивный элемент 10.



Коллекторные (б и в) пресс-формы, разработанные О. Л. Хасановым с сотр. (ТПУ)

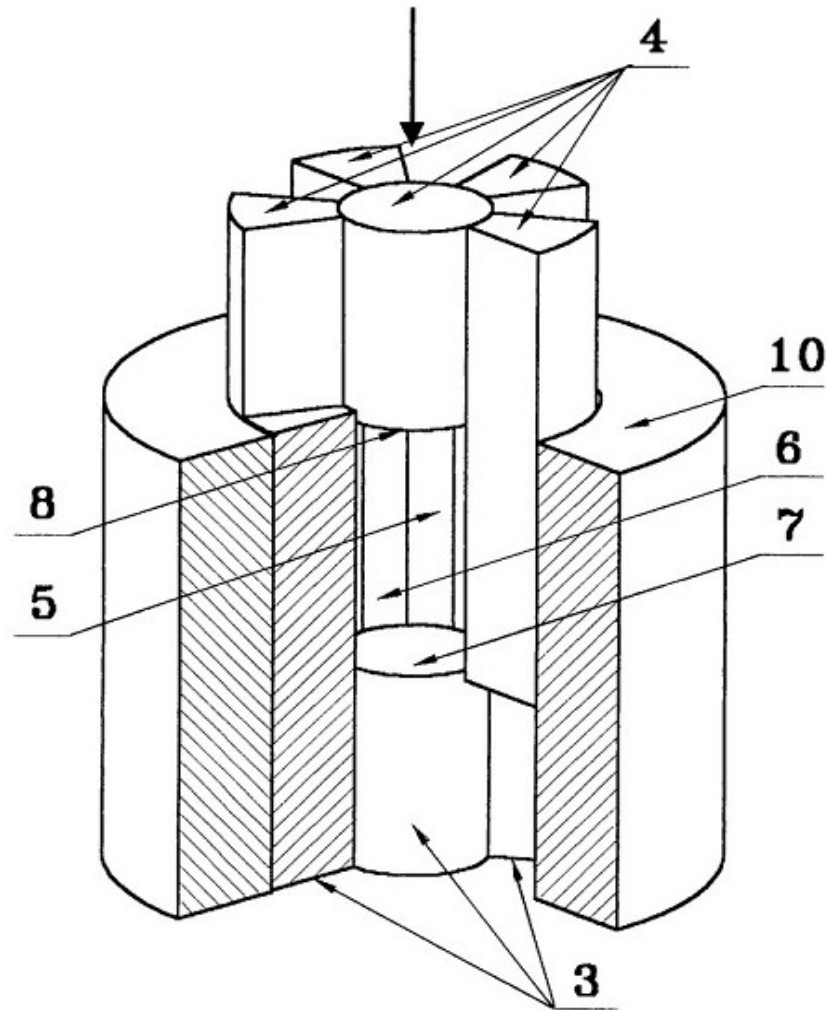
Коллекторное прессование

В данной конструкции это фактически матрица обычной формы для изготовления цилиндрических образцов. Каждый из элементов 1 и 2 может перемещаться относительно другого элемента и относительно элемента 10. Поверхность 7 нижнего элемента 1 является формующей поверхностью нижнего пуансона, а поверхность 8 элемента 2 – верхнего.

Коллекторное прессование

Поверхности 7 и 8 являются активными формующими поверхностями и играют роль нижнего и верхнего пуансонов. Две другие поверхности 5 (принадлежит элементу 1) и 6 (принадлежит элементу 2), формируют боковую поверхность цилиндра. Они принадлежат разным формообразующим элементам и являются частями пассивной формообразующей поверхности, разделенной вдоль оси прессования.

Коллекторное прессование.



**10 секционная коллекторная форма О. Л.
Хасанова (ТПУ)**

Коллекторное прессование

Разбиение пассивной боковой поверхности цилиндрической заготовки на несколько частей облегчает взаимную компенсацию возникающих сил трения. Количество чередующихся встречно движущихся ползунов может быть увеличено.

Дальнейшим развитием коллекторного формования является закручивание частей пассивной боковой поверхности в спираль, применение ультразвукового поля при формовании.

Коллекторное прессование

Разработаны конструкции коллекторных форм для прессования заготовок различной формы: конических зубчатых колес, фрез, крыльчаток турбин и гидронасосов, изделий тороидальной, сферической и спиралевидной формы.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Развивает группа О. Л. Хасанова (ТПУ)

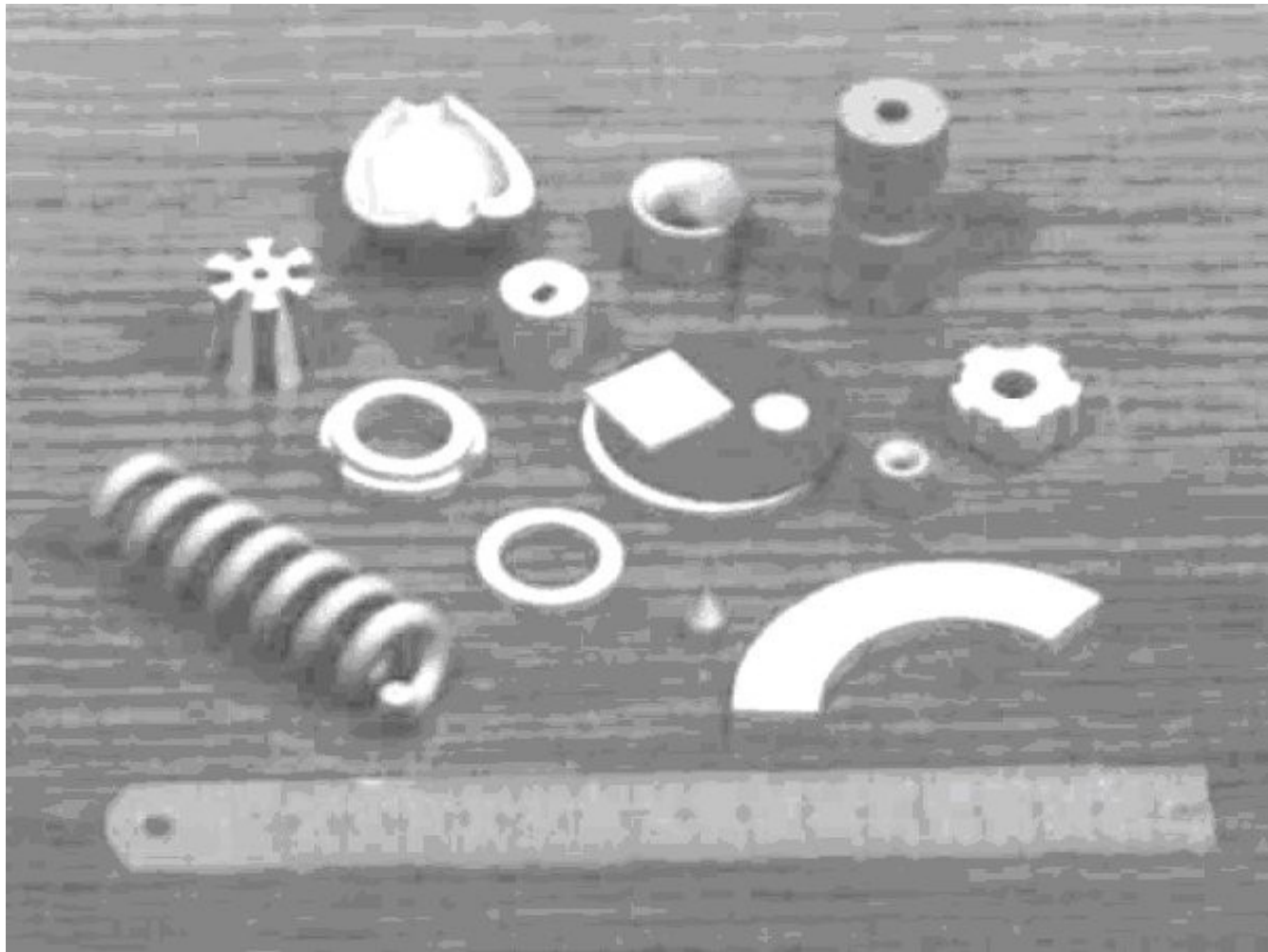
Эффективность УЗ-колебаний, подведённых к прессовке в радиальном или продольном направлении к оси прессования, различна, хотя снижение внешнего трения одинаково при любой ориентации колебательного смещения стенки матрицы, Выбор направления распространения УЗ-колебаний определяется габаритами и формой прессуемой заготовки.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ

ДЛЯ ДЛИННОМЕРНЫХ изделий применяют **ПРОДОЛЬНЫЕ** колебания, чтобы компенсировать уменьшение давления прессования вдоль оси прессования из-за внешнего и внутреннего трения.

ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНЫХ изделий более удобной является схема **РАДИАЛЬНОГО** подведения колебаний, перпендикулярных боковой поверхности изделия.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ



**Керамические изделия, полученные
ультразвуковым прессованием**

**Инжекционное формование
полуфабриката из порошков
PIM Powder Injection Moulding**

**Инжекционное формование
полуфабриката из
микророшков**

**μ PIM Micro Powder Injection
Moulding**

Инжекционное формование из микропорошков

Полуфабрикаты (заготовки) различного размера (вплоть до микронных и наноразмерных деталей заготовки) формуют на подогреваемом винтовом (шнековом) прессе из формовочных масс на различных связках (часто из термопластных полимеров). Содержание твердой фазы около 60 об.%).

Инжекционное формование из микропорошков

Вязкость связки должна быть менее 0,1 Па·с, чтобы получить формовочную массу (feedstock) с вязкостью не выше 10^3 Па·с. Для формования микроизделий применяют высокие давления до 50 МПа и выше (инжекция при высоком давлении – HPIM) или низкие давления от 0.1 до 1 МПа (инжекция и при низком давлении – LPIM).

Изделия, формируемые методом инжекционного формования полуфабриката из микропорошков (μ PII)

**1. Микроизделия: изделия с
максимальным размером менее 10
мм и, особенно, в микронном
диапазоне.**

Изделия, формуемые методом μ PIМ

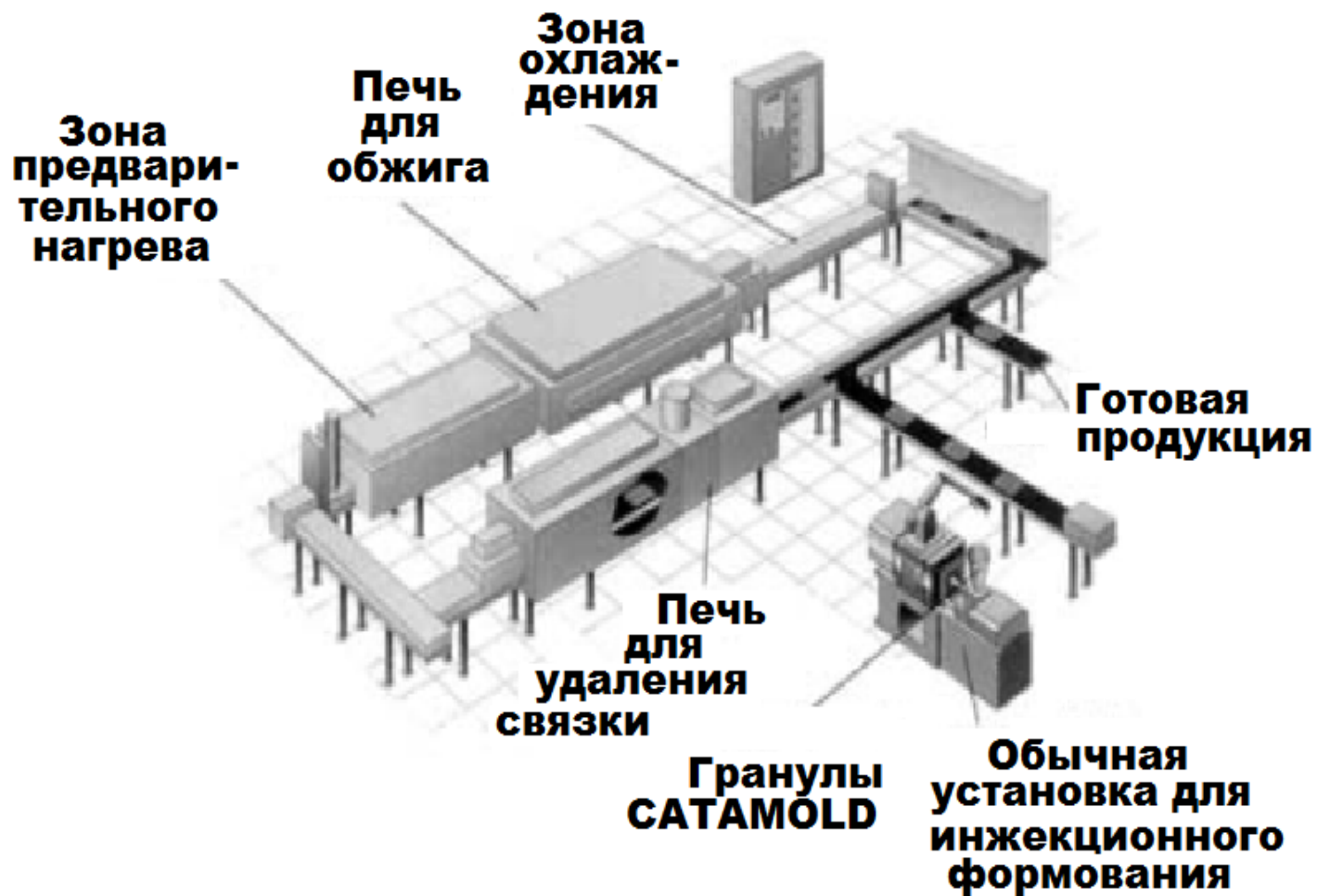
2. Микроструктурированные изделия: изделия с размерами от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров с трехмерными микроструктурами, расположенными на одной или более поверхностях.

3. Микро-прецизионные детали: детали различного, в том числе большого размера, но с допусками в диапазоне микрона или меньше.

Инжекционное формование из микропорошков



Схема получения полуфабриката



Поточная линия изготовления керамических изделий методом инъекционного формования из микропорошков из формовочной массы в виде гранул САТАМОЛД фирмы BASF

Требования к керамическим порошкам, применяемым для формования полуфабрикатов методом инъекционного формования из микропорошков

1. Минимальная толщина полуфабриката. **Размер частиц** порошка должен быть по крайней мере **в 10-20 раз меньше минимального размера элементов формуемой заготовки.**
2. **Острота углов полуфабриката.** Размер частиц ограничивает точность всех углов, так как **радиус частиц ограничивает радиус угла.**
3. Деформация формы изделия. **Вероятность деформации возрастает** с увеличением усадки спеченных деталей, которая увеличивается **с уменьшением размера частиц порошка.**

Требования к керамическим порошкам, применяемым для формования полуфабрикатов методом инъекционного формования из микропорошков

- 4. Точность воспроизведения. **Распределение частиц по размерам оказывает существенное влияние на точность воспроизведения структур.** Рекомендуемые диапазоны 1-5 мкм для порошков металлов и 0,5 мкм или меньше для керамики.**
- 5. Чистота обработки поверхности. **Меньшие размеры частиц** порошка позволяет получать полуфабрикат и изделия с более **низкими значениями шероховатости.****

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ**