

Вакуумные технологии удаления связки и спекания керамических и металлических материалов

*А.М. Карпов, Е.В. Вальков, *Scott K. Robinson*

*ООО «ЛабДепо», Санкт-Петербург, Торфяная дорога, д. 7, лит. Ф, ak@labdepot.ru
Centorr/Vacuum Industries, 55 Northeastern Blvd Nashua, NH 03062, USA

Процессы удаления органических связок в керамической технологии и порошковой металлургии имеют решающее значение для получения требуемых свойств керамических и металлических деталей. Статья направлена на детальное освещение процессов удаления органических связок в различных материалах, которые реализуются в вакууме или контролируемой атмосфере инертного газа. Особое внимание уделено разработке зон нагрева для спекания материалов.

Vacuum technologies for debinding and sintering of ceramic and metals materials. A.M. Karpov, E.V. Valkov, Scott K. Robinson. Debinding processes of organic binder in ceramic technology and powder metallurgy are crucial to obtain the desired properties of ceramic and metal parts. The debinding processes implemented in vacuum or in controlled inert gas atmosphere for different materials are studied. Particular attention is paid to the development of heat zones for sintering materials.

Во всех процессах формования металлов и керамики, включая литье под давлением, изостатическое прессование, горячее прессование, используются органические связки, которые обеспечивают сохранение формы изделия. Для улучшения свойств адгезии добавляются органические добавки в виде смазок, такие как Acrawax® или стеарат цинка. Компании, производящие органические связки, регулярно занимаются улучшением свойств, в то время как наша задача заключается в удалении органических связок на стадии выжигания, до момента достижения температуры спекания. При неполном удалении связующего в металлах, получаемых методом литья под давлением, могут возникать эвтектики при температурах, ниже температуры спекания, в результате чего плотность конечного продукта уменьшается в результате кристаллизации. С другой стороны, для керамики и твердых сплавов иногда требуется некоторое количество углерода для достижения стехиометрического состава.

В статье обсуждаются процессы спекания порошковых материалов, твердых сплавов, металлокерамики и керамики. Поскольку при производстве вакуумных печей используются графитовая или металлическая зоны нагрева, то проведение процессов в присутствии кислорода недопустимо - это может повредить зону нагрева. Кроме того, большинство металлов и изделий бескислородной керамики могут вступать в реакцию с кислородом при низких температурах с образованием оксидных пленок.

В таблице 1 представлены общие типы органических связок и сферы их применения в зависимости от технологического процесса обработки изделия.

Таблица 1. Наиболее широко применяемые парафины и смазки.

Процесс	Парафины и органические смазки
Порошковая металлургия	Acrawax® С, стеараты цинка и лития
Литье под давлением	Парафин, полиэтилен, агар, полиацеталь, ПВХ
Керамическая технология	Метилцеллюлоза, ПВХ, акриловая кислота,

В зависимости от типа связки и материалов, используется различное оборудование для спекания. Здесь приведены основные методы обработки материалов. Далее - оборудование, которое используется для реализации данных методов.

Метод вакуумной депарафинизации.

Метод на основе системы **Sweepgas™** в технологии получения WC.

Метод на основе систем **Injectavac™ BRS™** в порошковой металлургии (ПМ).

Метод на основе системы **MIM-Vac™** в ПМ.

Метод удаления связки при положительном давлении газа.

Рассмотрим каждый метод в отдельности.

Вакуумная депарафинизация – это процесс удаления связки в вакууме, состоящий из двух стадий обработки материалов в одной печи. Это позволяет в значительной степени сократить время термической обработки материала. Процесс предполагает наличие нескольких шагов.

Нагрев образца в вакууме. Степень вакуума в диапазоне 10^{-1} - 10^{-2} мм рт.ст.

Поскольку в печи нет реторты, то продукты сгорания парафина быстро диффундируют через нагреватели и теплоизоляцию, осаждаясь и затвердевая на стенках камеры.

Для того чтобы избежать быстрого затвердевания парафина, стенки камеры оснащаются двумя водяными контурами, которые позволяют подавать как холодную, так и горячую воду. С помощью этого метода парафин не затвердевает, а стекает по стенкам камеры в нижнюю часть, где имеется специальный резервуар. В конце каждого цикла подается горячая вода, что облегчает дальнейшую чистку камеры.

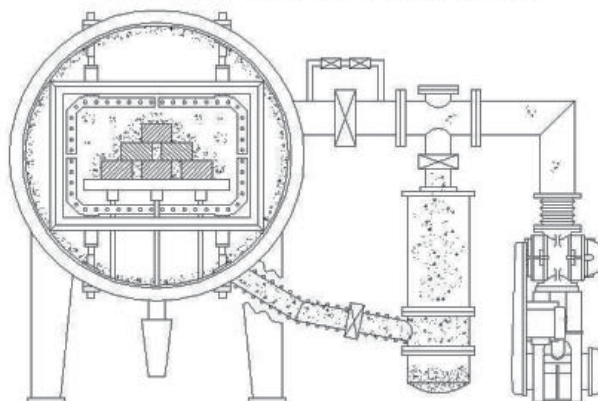


Рис. 1. Схема печи для вакуумной депарафинизации.

В данном методе уровень вакуума не контролируется. Уровень вакуума определяется степенью откачки вакуумной системы и составляет обычно не более 10^{-1} мм.рт.ст. Для различных типов связок используются разные улавливающие системы, например для камфары используется улавливающая система с жидким азотом, это вызвано тем, что обычные методы улавливания имеют низкую эффективность.

Основные особенности

Камера имеет наклон – 3 градуса.

Камера оснащена резервуаром для сбора связки.

Вакуумный насос всегда подбирается в соответствии с размером камеры.

Отсутствие реторты.

Подходит для связок с высоким давлением пара, таких как парафин.

Преимущества

Низкая стоимость оборудования.

Недостатки

Долгая очистка камеры от продуктов распада связки.

Накопление продуктов распада в зоне нагрева, что в дальнейшем может привести к выходу из строя зоны нагрева или теплоизоляции.



Рис.2. Камера печи после вакуумной депарафинизации.

Метод удаления связки в процессе термической обработки твердых сплавов, таких как WC, который подразумевает использование потока газа для удаления связки, реализуется с помощью системы **Sweepgas™**. Система предназначена для повышения продуктивности процесса удаления связки и снижения стоимости оборудования. Печь оснащается графитовой ретортой, которая устанавливается в зону нагрева и выступает в качестве барьера для того, чтобы продукты сгорания органической связки не могли оседать на стенках вакуумной камеры.

Камера оснащается специальной графитовой трубкой с дефлекторами для предотвращения действия излучения зоны нагрева. Трубка напрямую подсоединяется к ловушке для улавливания органических продуктов сгорания связки.

Система работает следующим образом. Для улучшения степени очистки от органических примесей и увеличения скорости депарафинизации в качестве газа используется аргон. При подаче газа в печь происходит следующий процесс. Давление инертного газа внутри реторты составляет порядка 8 мм рт.ст. Давление газа снаружи реторты, то есть в самой камере, составляет порядка 10 мм рт.ст. Данная разница позволяет достичь того, что газ, содержащий продукты распада органической связки, не попадает в камеру, а остается внутри реторты.

Газ, содержащий продукты сгорания органической связки, опускается вниз реторты и удаляется через графитовую трубку. Замкнутая система контроля давления инертного газа позволяет в автоматическом режиме регулировать скорость подачи и скорость откачки, обеспечивая тем самым постоянное давление газа в камере.

В печи нет контура для циркуляции горячей воды. К источнику горячей воды подключен только коллектор, в котором происходит накопление органической связки. Это обеспечивает удобную промывку системы в конце цикла.

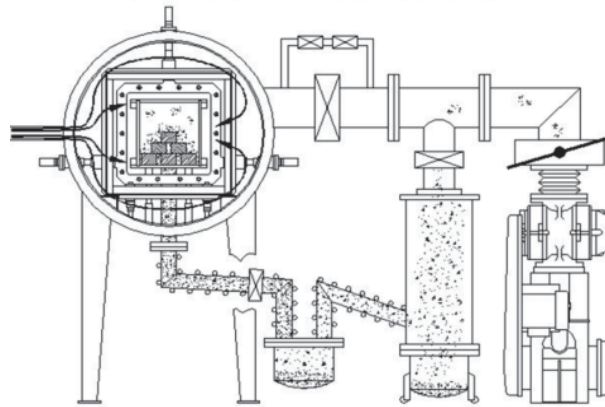


Рис.3. Схема печи с системой Sweepgas™ для получения твердых сплавов.

Основные особенности

- Реторта из графита с трубкой для откачки.
- Коллектор для сбора органической связки.
- Постоянный поток газа.
- Вакуумный клапан с обратной связью.

Вакуумный насос для печи подбирается исходя из расхода газа, а не из объема камеры. Это позволяет достаточно точно рассчитать скорость откачки насоса таким, образом, чтобы из камеры удалялось 5-10 л газа в минуту. При этом давление в камере остается на уровне 10 мм рт.ст., что позволяет находиться органической связке в газовой фазе.

Преимущества

- Простота в обслуживании и чистке печи.
- Лучшая изоляция от продуктов сгорания органической связки обеспечивает более длительный срок службы нагревателей (до 50-100% дольше).
- Поскольку органическая связка не контактирует с нагревательными элементами, не происходит выделение углерода, который отрицательно влияет на свойства конечного продукта.

Недостатки

В результате эффективного удаления углерода может потребоваться изменение в соотношении исходных продуктов. Особенно это заметно при получении деталей на основе карбида вольфрама (WC).

В состав печи входит дополнительное сложное оборудование, такое как вакуумные клапаны с обратной связью, реторта, датчики контроля вакуума и избыточного давления

В таблице 2 приведена сравнительная характеристика процессов вакуумной депарафинизации и удаления связующего в потоке газа Sweepgas™. Видно, что во втором случае процесс удаления и сбора органической связки более эффективен.

Таблица 2. Результаты удаления органической связки в двух типах систем.

	Депарафинизация	Sweepgas™
Количество связки в камере	69%	≤ 2%
Количество связки в коллекторе	15%	95%
Суммарное количество удаленной связки	84%	97%

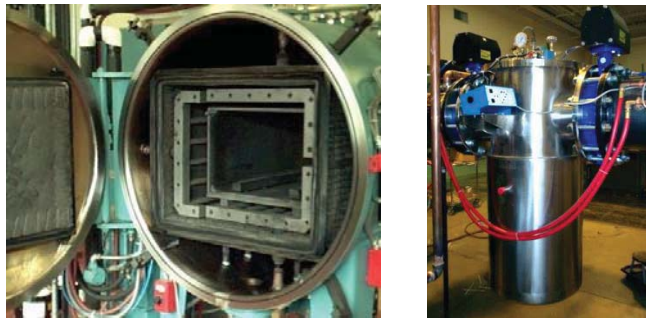


Рис.4. Камера печи с ретортой (слева) и холодная ловушка (справа).

Обратимся к следующему методу удаления органической связки в процессе спекания материалов, который применяется для материалов, получаемых методами порошковой металлургии (ПМ). Технология удаления связки в ПМ была разработана специалистами **Centorr/Vacuum Industries** в начале 1980-ых годов. Процесс реализуется благодаря системе **Injectavac™ BRST™**. Удаление связки осуществляется в глубоком вакууме. Проблема процесса спекания в ПМ заключается в том, что содержание органической связки может составлять до 10% от общего объема обрабатываемой массы, по сравнению с 2% в технологии получения карбидов вольфрама.

По опыту удаления органической связки в производстве карбида вольфрама, изначально планировалось использование системы продувки газом **Sweepgas™**, однако количество органической связки является большим для стандартной конструкции коллектора. Более того, расход газа должен быть увеличен для того, чтобы удалять большее количество органической связки. Кроме того, полимерная связка, которая выделяется из «сырой» детали на второй стадии спекания, очень трудно улавливается и собирается, поскольку, в отличие от парафина, не переходит в исходное состояние при конденсации. По сути, выделяется высокомолекулярный пластик, который обладает высоким давлением паров. Термическое разложение полимерной связки приводит к образованию CO, CO₂ и газов, которые образуют дым, состоящий из частиц маленького диаметра. Такой тип материалов очень трудно улавливается в холодных ловушках, поэтому был найден другой способ их улавливания. Для этого была разработана специальная система **Injectavac™ BRST™**.

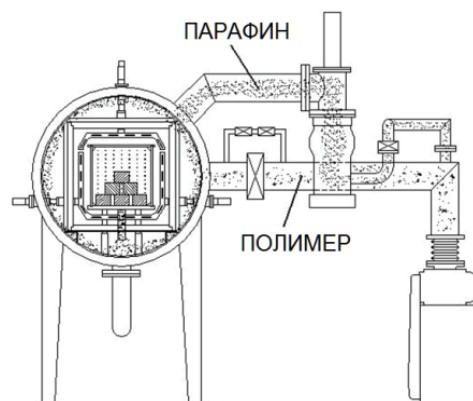


Рис.5. Схема печи с системами **Injectavac™ BRST™**.

Рассмотрим конструктивные особенности системы **Injectavac™ BRST™**. Зона нагрева системы оснащена ретортой из графита и модифицированной системой подачи

и отвода газа Sweepgas™. В отличие от стандартной конструкции системы Sweepgas™, система Injectavac™ BRS™ имеет две трубки, первая из которых находится внизу реторты и обеспечивает удаление парафина. Вторая трубка находится в задней части реторты в специальной камере статического давления. Она используется на второй стадии, только для удаления полимерной связки.

Кроме того, камера оснащается диффузионным вакуумным насосом с большим диаметром порта для откачки, чтобы обеспечить уровень вакуума до 10^{-3} - 10^{-4} мм рт.ст. Это позволяет быстро удалить весь парафин при низкой температуре. Данный насос используется для поддержания требуемого уровня вакуума. Диаграмма режима проведения процесса спекания с использованием системы Injectavac™ BRS™ приведена на рис. 6.

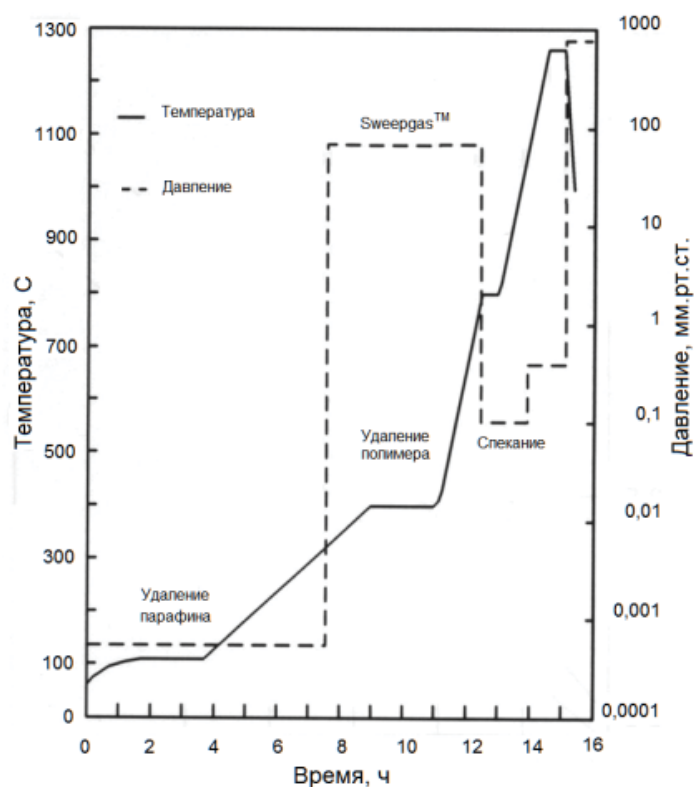
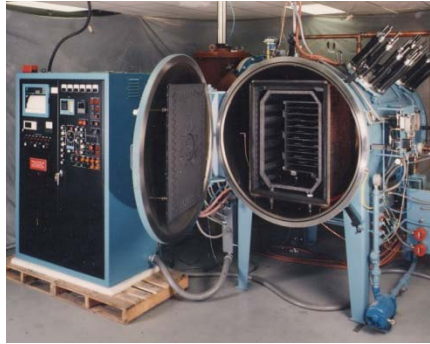


Рис.6. Диаграмма удаления органической связки и спекания в печи Injectavac™ BRS™.

На диаграмме приведен стандартный процесс спекания материалов, получаемых методами ПМ. Видно, что процесс проходит в несколько стадий. Каждая стадия характеризуется своими значениями давления и температуры.

Основной конструктивной особенностью системы Injectavac™ BRS™ является то, что она оснащается механическим вакуумным насосом проходящего типа. То есть масло поступает в насос из резервуара, проходит через рабочий объем насоса, поглощает частицы органической связки и удаляется из насоса в отдельный резервуар. Для одного рабочего цикла требуется не более 4 литров масла. На второй стадии процесса спекания, когда необходимо удалять легколетучий полимер, используется традиционная техника Sweepgas™. При этом инертный газ проходит через реторту и коллектор, где скапливаются легколетучие частицы полимерного связующего. Газ отводит эти частицы через систему BRS™.



*Рис. 7. Пример печи **Injectavac™ BRS™** для реализации процесса в технологии ПМ.*

Основные особенности

Графитовая реторта с камерой статического давления для равномерного потока газа в процессе удаления связки.

Наличие диффузионного насоса для создания глубокого вакуума и насоса проходного типа для быстрого удаления связки.

Преимущества

Возможность обрабатывать углеродистые стали в печи с графитовой зоной нагрева.

Более экономичная печь, нежели печь с зоной нагрева из молибдена или вольфрама.

Отсутствие ловушек и фильтров, требующих чистки или замены.

Недостатки

Печи в данной комплектации не могут использоваться для получения некоторых сталей специального назначения или титановых сплавов, поскольку для них принципиально низкое содержание углерода.

Следующий метод удаления органической связки, используемый в технологии ПМ, реализуется с помощью модифицированной системы **MIM-Vac™**. Вследствие роста рынка материалов, получаемых технологиями ПМ, растет потребность в качественном оборудовании, которое сочетало бы в себе надежность и возможность быстрого проведения процессов спекания компонентов в ПМ. Многие производители изделий методами ПМ используют несколько печей для проведения спекания. В первой печи осуществляется выжигание органической связки, во второй печи происходит непосредственно процесс спекания. Несмотря на то, что обе печи имеют низкую стоимость, реализуемый в них процесс термической обработки протекает долго, что в итоге сказывается на стоимости конечных изделий. Специалисты Centron/Vacuum Industries предлагают осуществлять реализацию процесса термической обработки в одной печи с помощью технологии **MIM-Vac™**.

Эта технология термической обработки имеет ряд конструктивных изменений, которые позволяют проводить обработку деталей, получаемых методом ПМ. Так, печь оснащается системой контроля парциального давления и системой контроля подачи газа в реторту с нужным давлением. Это необходимо, чтобы поддерживать одинаковые условия процесса в любое время его протекания. Для достижения этой цели используется перфорированная реторта, которая обеспечивает постоянный поток газа через все рабочее пространство. На рис. 8 изображен пример перфорированной реторты, выполненной из молибдена.



Рис.8. Реторта печи MIM-Vac™, изготовленная из молибдена.

В технологии получения твердых сплавов используется система с максимальным давлением подачи газа 0-10 мм рт.ст. В технологии ПМ используется система для подачи газа при давлении 10-500 мм рт.ст. Еще одной отличительной особенностью является то, что газ не отводит органическую связку из зоны нагрева в камеру, а заполняет полностью и зоны нагрева и камеру. Газ, который находится в реторте, насыщается органической связкой, в то время как газ, находящийся в камере, выступает в качестве защитного слоя, который не позволяет конденсироваться на холодных стенках камеры.

Газ, насыщенный органической связкой, удаляется через нижнюю часть реторты, а контроллер в это время поддерживает постоянный уровень вакуума при выжигании связки. Последний параметр является решающим в проведении данного процесса. Чрезмерное удаление может привести к поломке рабочей зоны, в то время как избыточное давление может привести к взрыву.

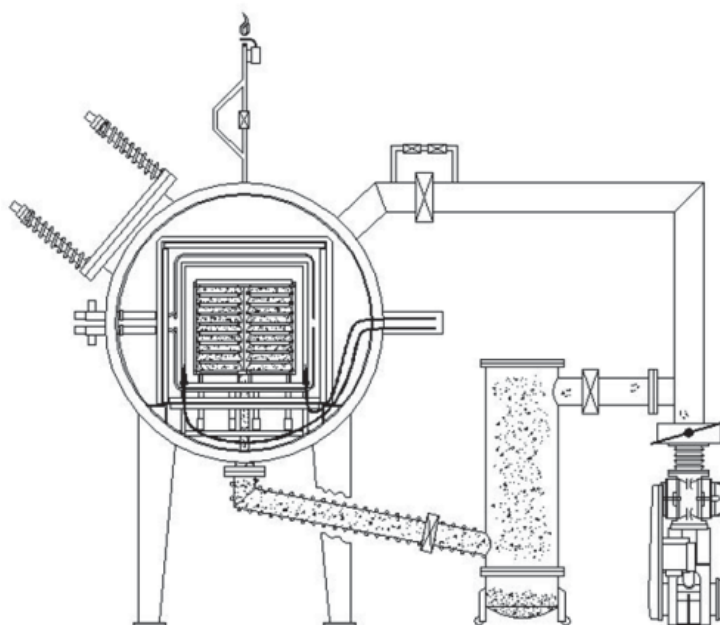


Рис.9. Схема печи с системой MIM-Vac™ для удаления органической связки в ПМ.

Основные особенности

Большой диаметр коллектора для сбора органической связки.

Возможность проводить работу в вакууме, парциальном или избыточном давлении инертного газа или водорода в пределах до 0,2 бар.

Возможность работать при парциальном давлении водорода в пределах 1-500 мм рт.ст.

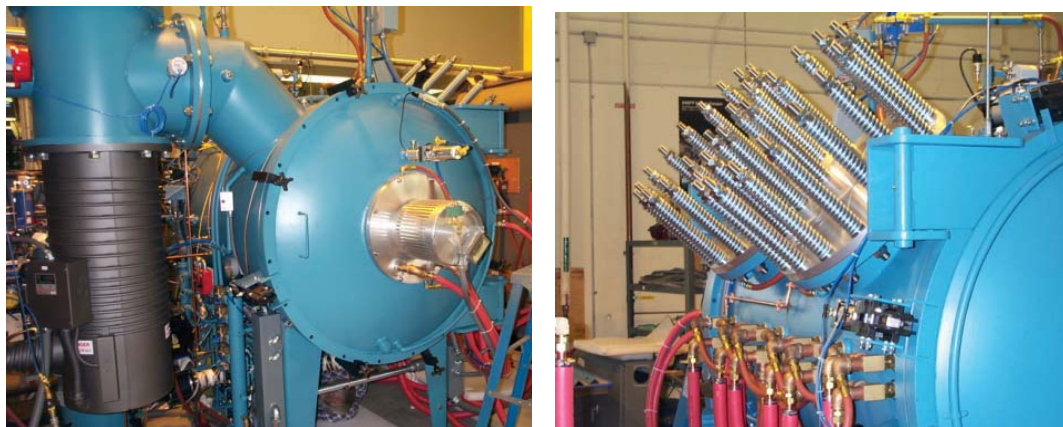


Рис. 9. Печь с системой MIM-Vac™ для порошковой металлургии.

Преимущества

Полное удаление органической связки.

Контроль динамики подачи газа.

Возможность проведения обработки при парциальном или избыточном давлении аргона, азота или водорода.

Недостатки

Высокая стоимость печей в результате использования зоны нагрева из вольфрама или молибдена.

Последний метод удаления органического связующего, на котором мы остановим наше внимание, основан на технологии обработки материала при положительном давлении инертного газа. Дело в том, что некоторые органические связующие невозможно удалить методами вакуумной депарафинизации. Эти материалы имеют высокое давление паров, что делает обработку в вакууме неэффективной. В этом случае используют инертный газ или водород. В данной конструкции газ используется для продувки камеры. При продувке газ собирает органическую связку и удаляет ее из зоны нагрева. Для эффективного удаления связующего может потребоваться газом в количестве до 25 объемов газовой камеры.

Поток газа поступает в реторту и проходит через всё сечение реторты, обеспечивая полный сбор органической связки. Газ после этого удаляется через трубку, которая расположена в нижней части реторты и поступает в коллектор, который имеет теплоизоляцию, предотвращающую конденсацию органической связки.

После этого газ поступает в пустой резервуар под камерой, где большая часть связующего конденсируется. Кроме того, для поддержания газового баланса, часть газа отводится от резервуара через сопло в горелку, в которой продукты сжигаются.

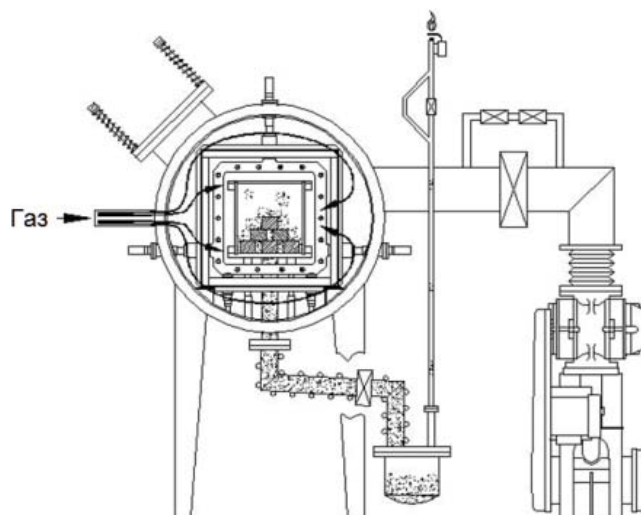


Рис.10. Схема реализации процесса удаления органической связки при положительном давлении инертного газа.

Данная конструкция является эффективной для удаления небольших количеств органической связки. Однако, она непригодна, когда количество связки составляет более 5%. Это связано с тем, что не все органические продукты будут сгорать в пропане. В результате будет происходить забивание сопла горелки.

Основные особенности

Изолированный резервуар для органической связки.

Конденсатор позволяет собрать до 35% связки.

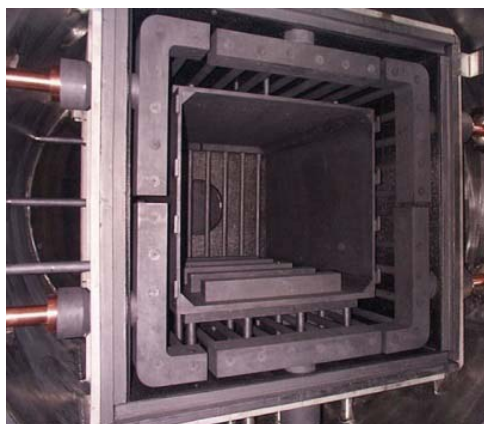


Рис.11. Камера печи с ретортой для удаления органической связки при положительном давлении инертного газа.

Преимущества

Более равномерный нагрев в сравнении с вакуумной депарафинизацией.

Большой поток газа обеспечивает полное сжигание органической связки.

Меньшее влияние продуктов разложения связки на зону нагрева.

Единственный способ удаления связки для многих материалов.

Недостатки

Высокая стоимость оборудования.
Сжигание большого количества газа.
Использование водорода или пропана.

Нами были рассмотрены основные методы удаления органических связей в технологии получения керамических и металлических материалов. Каждый из методов имеет свои особенности. Так, для спекания твердых сплавов используется зона нагрева из графита. Она обеспечивает однородность в печи до $\pm 7^\circ\text{C}$ при температуре 1600°C , в то время как технологии ПМ требуют однородности распределения $\pm 5^\circ\text{C}$. В таблице 3 приведены различные методы получения материалов и параметры проведения процесса, характерные для конкретного метода.

Таблица 3. Параметры спекания металлов и металлокерамики.

Процесс	Материал зоны нагрева	Изоляция	Технические характеристики
Получение твердых сплавов	Графитовая зона нагрева без реторты	Графитовый войлок	Однородность $\pm 7^\circ\text{C}$ Нагреватели с 4-х сторон. Одна зона нагрева.
Порошковая металлургия	Графитовая зона нагрева для инструментальной стали и нержавеющей стали. Молибденовая зона нагрева для титана и его сплавов	Графитовый войлок или листы из молибдена	Однородность до $\pm 5^\circ\text{C}$ Нагреватели с 4-х сторон Две, три или шесть зон регулирования температуры

Технология удаления органических связей в технологии получения керамических и металлических материалов включает в себя множество сложных процессов, каждый из которых влияет на качество конечных материалов и может быть критичным для получения требуемых свойств получаемых изделий. Так, процессы можно проводить в вакууме, при избыточном или парциальном давлении инертных газов или водорода. Все методы направлены на то, чтобы максимально просто и быстро удалить органическую связь в процессе спекания.