



Andrzej Skalski<sup>1</sup>, Ryszard Pilawka<sup>2</sup>, Dionizy Biało<sup>3\*</sup>

<sup>1,3</sup> Politechnika Warszawska, Instytut Metrologii i Inżynierii Biomedycznej, ul. św. A. Boboli 8, 02-525 Warszawa, Poland

<sup>2</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

\* Corresponding author. E-mail: diablo@mchtr.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 26.01.2009

## WPŁYW NAPEŁNIENIA PROSZKAMI NA LEPKOŚĆ TERMOPLASTYCZNYCH KOMPOZYCJI DO FORMOWANIA WTRYSKOWEGO

Przedstawiono wyniki badań lepkości termoplastycznych kompozycji (mas) złożonych ze specjalnego lepiszcza i drobnoziarnistych proszków metalowych. Takie materiały są stosowane w procesie wytwarzania mikroelementów o rozmiarach wyrażanych w dziesiątkach lub setkach mikrometrów dla potrzeb mikrouządzeń lub mikrosystemów. W badaniach zastosowano proszki żelaza i stali kwasoodpornej o ziarnistości 1, 4 i 16  $\mu\text{m}$ . Składnikiem lepiszcza były: wosk, polietylen i parafina. Proszki mieszano z lepiszczem w mieszalniku typu 2Z w temperaturze 125°C przez 1 godzinę. Uzyskiwano jednorodne masy, które później granulowano. Masy zawierały następujące wypełnienie proszkami:  $V_p = 45, 50, 55$  i 60% obj. Badania lepkości mas przeprowadzono na reometrze obrotowym ARES z głowicą pomiarową w układzie płytka-płytką przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  do 100  $\text{s}^{-1}$  i temperaturze 80÷140°C. Wykazano, że lepkość lepiszcza i mas zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i szybkości ścinania. Znaczący wpływ na lepkość mas wywiera także stopień napelnienia  $V_p$  oraz ziarnistość proszków. Lepkość mas zdecydowanie przewyższa lepkość lepiszcza i rośnie wraz ze wzrostem  $V_p$ . Stwierdzono także, że największą lepkość miały masy z najdrobniejszym proszkiem, tj. o ziarnistości 1  $\mu\text{m}$ . Podjęto próbę powiązania lepkości mas z przebiegiem napelniania mikrokanalów w formie podczas wtryskiwania. Przeprowadzono próby dla wybranego mikrokanalu o przekroju 0,21  $\text{mm}^2$ . Wykazano, że wraz ze zmniejszeniem lepkości masy rośnie zdecydowanie długość drogi wpływania masy do mikrokanalów.

Słowa kluczowe: lepkość, proszki metali, formowanie wtryskowe, napelniacze, termoplastyczne kompozycje

## INFLUENCE OF POWDER FILLING ON VISCOSITY OF THERMOPLASTIC COMPOSITIONS FOR INJECTION MOULDING

Micro injection moulding process allows to manufacture very small elements (micro parts) with dimensions in the tens or hundreds micrometers range. In this process very fine powders are mixed with special, complex binder featuring thermoplastic properties. Obtained mass (feedstock for injection) is injected to the cavity of the micro mould. Next the binder is removed and shapes undergo sintering. Selected problems related to micro injection are presented in this paper - how composition and filling powder affect feedstock viscosity and, consequently, feedstock behaviour during injection. Iron and stainless steel powders with granularity of 1.4 and 16  $\mu\text{m}$  were used in this study. The complex binder system was based on paraffin, wax and polyethylene. Powder-binder feedstock was prepared in 2Z type mixer at temperature of 125°C during 1 hour. Volume fraction of powder in the feedstock  $V_p$  was 45, 50, 55 and 60% vol. The investigations of feedstock viscosity were carried out using the ARES rheometer, Rheometric Scientific, at the following values of the measurement parameters: the diameter of plates 25 mm, thickness between plates 1.5 mm, shear rate  $\dot{\gamma}$  up to 100  $\text{s}^{-1}$  and temperature 80÷140°C. The study has shown that binder viscosity depends on shear rate and temperature range. The higher the temperature and shear rate were, the lower was binder viscosity. Similar dependence was obtained for all the feedstocks tested. The study has revealed the nonnewtonian characteristics of these materials. It is worth to note that volume fraction of the powder  $V_p$  in the feedstock and powder granularity also affect viscosity. The feedstock viscosity was much higher than the binder viscosity and increased with the increase of  $V_p$ . The smaller the metal powder particles were, the higher was the feedstock viscosity. The highest viscosity value was obtained for 1  $\mu\text{m}$  powder. The authors attempted to find out how the viscosity affected the micro channel filling by feedstock. For this purpose special testing form with micro channels was designed. The test was carried out for micro channel with 0.21  $\text{mm}^2$  cross-section. It was found that the length of micro channel filling i.e. the distance on which the feedstock flowed into the micro channel, was inversely proportional to the feedstock viscosity.

Keywords: viscosity, metal powders, injection moulding, fillers, thermoplastic compositions

## WPROWADZENIE

Oryginalną metodą technologiczną otrzymywania elementów z proszków metalowych i ceramicznych jest formowanie wtryskowe (MIM lub PIM - metal/powder

injection moulding). Jest to unikalny sposób zestalenia proszków w elementy o złożonych kształtach, gdyż wiąże w sobie klasyczną metalurgię proszków z zasa-

dami właściwymi formowaniu wtryskowemu tworzyw sztucznych [1, 2]. Materiał wyjściowy do formowania stanowi granulata złożony z proszku i wieloskładnikowego, termoplastycznego lepiszcza. Kolejnymi operacjami są: usuwanie lepiszcza z kształtek (debinderyzacja) i spiekanie. W zależności od potrzeb przeprowadzić można operacje obróbki wykańczającej, takie jak: skrawanie, obróbkę cieplno-chemiczną czy pokrywanie galwaniczne. Formowanie wtryskowe elementów z proszków wydaje się z pozoru procesem prostym i łatwym. Wynika to z jego dużego podobieństwa do formowania tworzyw sztucznych oraz możliwości używania w tym procesie wtryskarek do tworzyw termoplastycznych. W rzeczywistości prace nad tą technologią trwają wiele lat, a powodzenie osiągnęła niewielka liczba firm głównie w USA, Japonii i Korei.

Od kilku lat w związku z intensywnym rozwojem techniki mikrosystemów prace nad formowaniem wtryskowym zostały ukierunkowane na wytwarzanie bardzo małych elementów, których wymiary wyrażone są w dziesiątkach lub setkach mikrometrów [3-5]. Jest to tzw. mikroformowanie ( $\mu$ MIM,  $\mu$ PIM).

Przedstawiony artykuł dotyczy takich właśnie zagadnień. Należy podkreślić, że w typowym procesie MIM stosuje się proszki o przeciętnej ziarnistości około 20  $\mu$ m [1, 2], zaś przy  $\mu$ MIM stosuje się mikro- i nanoproszki [3, 4]. Tak radykalne zmniejszenie ziarnistości proszków wprowadza szereg nowych problemów w poszczególnych etapach procesu  $\mu$ MIM: przy mieszaniu, granulowaniu, wtryskiwaniu czy debinderyzacji [6, 7]. Jednym z ważniejszych parametrów wpływających na przebieg i wyniki  $\mu$ MIM-u są właściwości reologiczne mas, czyli kompozycji złożonych z proszku i lepiszcza. W badaniach określono ich lepkość w zależności od: temperatury, ziarnistości proszków, stopnia napełnienia mas proszkami i szybkości ścinania.

## BADANE MATERIAŁY

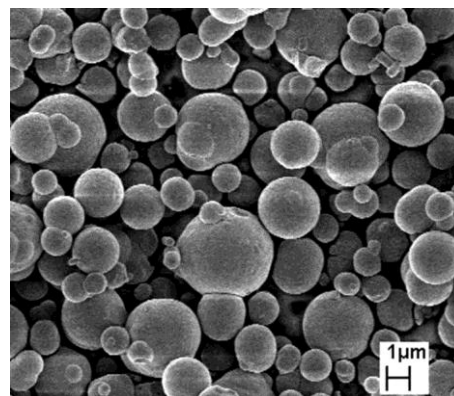
Masa zastosowana do formowania wtryskowego była kompozycją składającą się z termoplastycznego lepiszcza i określonego mikroproszku żelaza lub stali kwasoodpornej. Stosowano proszki o trzech ziarnistościach 1, 4 i 16  $\mu$ m. Charakterystykę poszczególnych proszków zawiera tabela 1.

TABELA 1. Charakterystyka proszków  
TABLE 1. Characteristic of powders

Rodzaj proszku	Symbol	Producent	Ziarnistość	Kształt cząstek
żelazo karbonylkowe	HQ	BASF	1 $\mu$ m	kulisty
żelazo karbonylkowe	OM	BASF	4 $\mu$ m	kulisty
Stal kwasoodporna	316L	Anval	16 $\mu$ m	kulisty

Wszystkie proszki mają kulisty kształt cząstek, co wynika z zastosowanej technologii, tj. rozpylania ciekłego metalu strumieniem obojętnego gazu. Kulisty kształt cząstek proszku jest preferowany w procesie MIM. Na rysunku 1 przedstawiono fotografię wybranego proszku o ziarnistości 4  $\mu$ m.

W procesie MIM stosuje się wieloskładnikowe lepiszcza o zróżnicowanej temperaturze topnienia, parowania i rozkładu poszczególnych komponentów. Jest to konieczne dla bezpiecznego przebiegu debinderyzacji w temperaturze podwyższonej.



Rys. 1. Proszek żelaza karbonylkowego OM

Fig. 1. OM carbonyl iron powder

Zastosowano lepiszcze o następującym składzie:

- polietylen wysokociśnieniowy - 20%
- parafina - 69%
- wosk carnauba - 10%
- kwas stearynowy - 1%

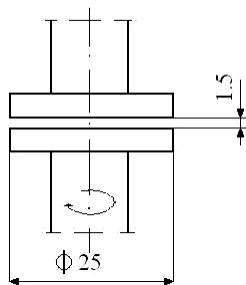
Takie lepiszcze wybrano jako najbardziej odpowiednie spośród kilkunastu innych [8] poddanych badaniom. Przygotowanie masy wtryskowej złożonej z proszku i lepiszcza przeprowadzono w mieszalniku typu 2Z z ogrzewanym płaszczem w temperaturze 125°C przez 1 godzinę. Był to wystarczający okres dla uzyskania jednorodnej masy.

Do badań lepkości zastosowano masy o napełnieniu proszkiem  $V_p = 45 \div 60\%$  objętościowo. Warto nadmienić, że wartość napełnienia maksymalnego, przy którym możliwe jest jeszcze wtryskiwanie, wynosi dla zastosowanych proszków 61  $\div$  64%.

## BADANIA LEPKOŚCI

Wytworzone kompozyty poddano badaniom reologicznym na skomputeryzowanym reometrze obrotowym ARES firmy Rheometric Scientific, będącym w dyspozycji Instytutu Polimerów Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (dawniej Politechniki Szczecińskiej). Jest to reometr typu CR, w którym parametrem nastawianym jest szybkość ścinania, a odczytywane przez przyrząd jest naprężenie ścinające, które komputer za pomocą specjalizowanego programu przelicza na odpowiadającą mu lepkość.

W badaniach stosowano głowicę pomiarową z elementami ruchomymi w układzie płytka-płytki. Na rysunku 2 przedstawiono schemat głowicy układu pomiarowego reometru.



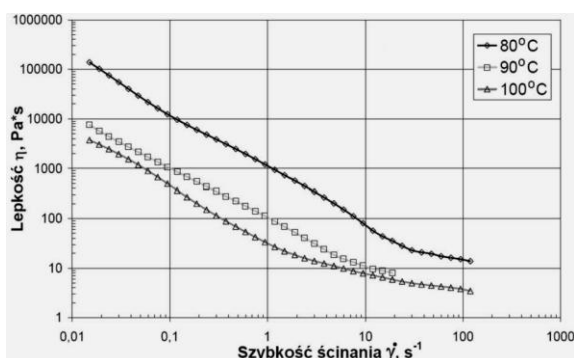
Rys. 2. Schemat głowicy pomiarowej reometru

Fig. 2. Diagram of rheometer head

Próbkę badanego materiału umieszcza się pomiędzy płytkami, całkowicie wypełniając przestrzeń między nimi. Dolna płytka głowicy umieszczona jest bezpośrednio na wale silnika napędowego o regulowanej do 200 obr/min prędkości obrotowej. Reometr posiada układ pomiarowy typu Couette, który jest bezpośrednio sprzężony z górną płytką pomiarową. Reometr umożliwia prowadzenie badań lepkości materiałów do temperatury maksymalnej 600°C. Szybkość narastania temperatury w piecu wynosi maksymalnie 60°C/min. Podstawą otrzymania prawidłowych wyników pomiarów lepkości jest zachowanie ciągłości badanego materiału w strefie pomiaru oraz zapewnienie warunków gwarantujących realizację przepływu laminarnego. Pomiarzy zostały wykonane dla odpowiednich temperatur przy ustawieniu trybu motoru „steady” przy prędkości obrotowej w zakresie od 0,015 do 100 Hz.

## WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań lepkości zastosowanego lepiszcza.



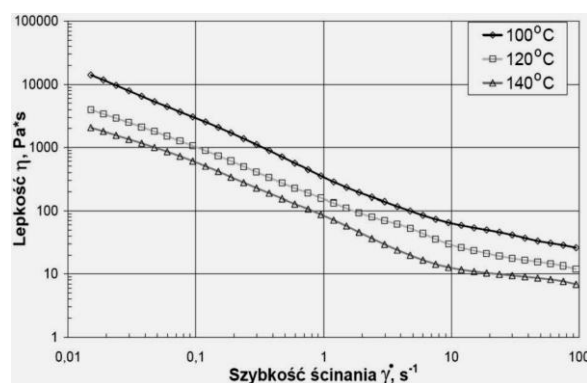
Rys. 3. Zależności lepkości lepiszcza od szybkości ścinania przy temperaturze 80, 90 i 100°C

Fig. 3. Binder viscosity versus shear rate at temperature of 80, 90 and 100°C

Badania przeprowadzono dla trzech wartości temperatury lepiszcza (80, 90, 100°C) i szybkości ścinania do

100 s<sup>-1</sup>. Charakter krzywych sugeruje, że lepiszcze ma właściwości cieczy nieniuetonowskiej (jak należało oczekiwać), wartości lepkości są tym mniejsze, im większa jest temperatura oraz prędkość obrotowa układu pomiarowego.

W zasadniczych badaniach ocenie lepkości poddano masy - kompozycje złożone z proszków i lepiszcza. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki dla wybranej masy, tj. wypełnionej proszkiem 316L w ilości 60% obj. Stosowano temperaturę badań o wartości 100, 120 i 140°C, tj. zbliżoną do temperatury wtryskiwania.

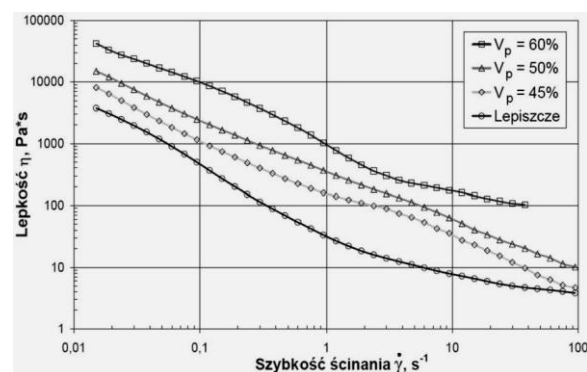


Rys. 4. Zależność lepkości masy z proszkiem 316L (16 μm) od szybkości ścinania w temperaturze 100, 120 i 140°C

Fig. 4. Viscosity of feedstock filled with 316L (16 μm) powder versus shear rate at temperature of 100, 120 and 140°C

Lepkość masy także zmniejsza się przy wyższej temperaturze i większej szybkości ścinania, ale wartość  $\eta$  są zdecydowanie większe niż lepiszcza, np. przy tej samej temperaturze 100°C i  $\gamma = 10$  lepkość masy przewyższa lepkość lepiszcza ok. 10-krotnie.

Duży wpływ na lepkość mas wywiera stopień ich napełnienia proszkiem  $V_p$ . Taką zależność pokazano na rysunku 5.



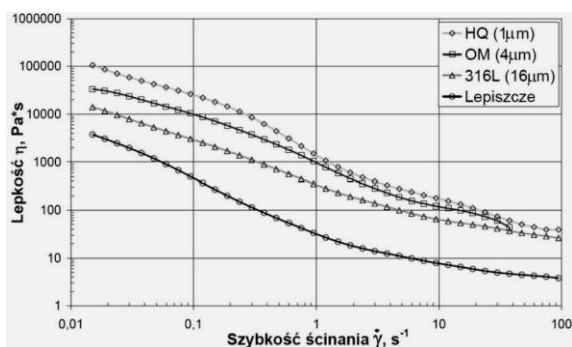
Rys. 5. Zależność lepkości mas z proszkiem OM (4 μm) od szybkości ścinania  $\gamma$  i napełnienia  $V_p$ ;  $T_m = 100^\circ\text{C}$

Fig. 5. Viscosity of feedstock filled with OM (4 μm) powder versus shear rate and  $V_p$  at  $T_m = 100^\circ\text{C}$

Badano lepkość mas przy  $V_p = 45, 50$  i 60%. Dla porównania na wykresie dołączono krzywą lepkości dla lepiszcza. Próby przeprowadzono przy ustalonej temperaturze mas  $T_m = 100^\circ\text{C}$ . Jak widać, w badanym zakresie

się napełnienia mas proszkiem 45÷60% nawet niewielkie zmiany zawartości napełniacza wprowadzają istotne zmiany ich lepkości. Podane zależności występują również przy badaniach lepkości polimerów i żywic [11] z napełniaczami.

W badaniach podjęto także próbę oceny wpływu ziarnistości proszków na lepkość mas (rys. 6). W tym celu porównano masy zawierające wytypowane trzy rodzaje proszków. Pomiary lepkości prowadzono przy stałej wartości  $V_p = 60\%$  i ustalonej temperaturze masy  $T_m = 100^\circ\text{C}$ .

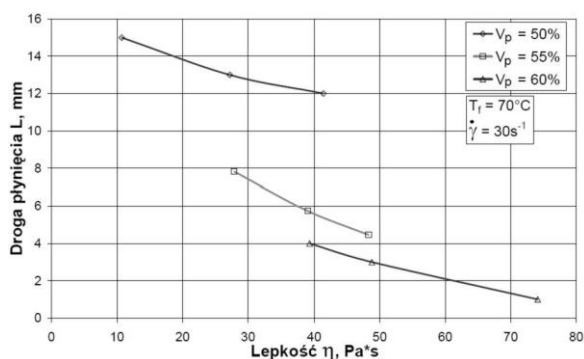


Rys. 6. Wpływ ziarnistości proszków i szybkości ścinania na lepkość mas;  $V_p = 60\%$ ,  $T_m = 100^\circ\text{C}$

Fig. 6. Effect of powder granularity and shear rate on feedstock viscosity;  $V_p = 60\%$ ,  $T_m = 100^\circ\text{C}$

Stwierdzono, że lepkość mas jest tym większa, im drobniejszy zawierają proszek. Taki wpływ jest podawany w literaturze dotyczącej kompozytów polimerowych [9] i jest szczególnie widoczny przy napełnieniach submikrometrowych i nanometrowych. Zaprezentowana zależność uzasadnia z pozoru zaskakujące wyniki autorów artykułu zamieszczonego w publikacji [10] dotyczące przebiegu napełniania mikrokanalów takimi masami. Masy z proszkiem najdrobniejszym -  $1\ \mu\text{m}$  (HQ) dużo trudniej wypełniały mikrokanale i mikrogniazda niż masy z proszkiem o ziarnistości  $4\ \mu\text{m}$  (OM).

Na rysunku 7 przedstawiono wpływ lepkości mas na napełnianie mikrokanalów. Stosowano procedurę opisaną w literaturze [5].



Rys. 7. Zależność drogi płynięcia mas z proszkiem HQ ( $1\ \mu\text{m}$ ) w mikrokanalach od lepkości mas przy  $V_p = 50, 55$  i  $60\%$

Fig. 7. Dependence of the length of feedstock flow in micro-channels on viscosity of the feedstock with HQ ( $1\ \mu\text{m}$ ) powder at  $V_p = 50, 55$  and  $60\%$

Badaniom poddano masy złożone z lepiszcza i proszku o ziarnistości  $1\ \mu\text{m}$  (HQ) w ilości 50, 55 i 60%. Masy wtryskiwano do mikrokanalów o przekroju  $0,21\ \text{mm}^2$  przy wartości ciśnienia wtryskiwania  $p = 100\ \text{MPa}$  i temperaturze formy  $70^\circ\text{C}$ . Miarą napełnienia była droga płynięcia mas  $L$  w mikrokanalach. Jak widać, wpływ lepkości mas na przebieg napełniania mikrokanalów jest znaczący. Zgodnie z oczekiwaniami, im mniejsza jest lepkość masy, tym łatwiej napełniany jest mikrokanal, a także mikrogniazdo formujące.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań lepkości kompozycji termoplastycznych napełnionych proszkami metalowymi, przeznaczonych do formowania przez wtryskiwanie, można sformułować następujące wnioski:

1. Materiał termoplastycznej osnowy (lepiszcza) stanowiący rodzaj stopu złożonego z polietylenu, parafiny, stearyny i wosku wykazuje właściwości cieczy nieniu-tonowskiej - jego lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania i temperatury.
2. Lepkość kompozycji (mas) lepiszcze-proszek jest znacznie większa niż lepiszcza i wykazuje podobny charakter zależności od warunków badań jak samo lepiszcze.
3. Ze wzrostem napełnienia kompozycji proszkiem metalowym jej lepkość rośnie.
4. W badanym zakresie wielkości cząstek napełniacza, tj.  $1\div 16\ \mu\text{m}$  lepkość kompozycji jest tym większa, im mniejsze są rozmiary cząstek.
5. Napełnianie mikrokanalów i mikrogniazd w formach jest tym łatwiejsze, im mniejsza jest lepkość wtryskiwanej kompozycji.

## Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego Nr N503 002 31/0309 pt. „Badania procesu formowania wtryskowego mikroelementów z mikro- i nanoproszków metalowych i ceramicznych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## LITERATURA

- [1] German R.M., Powder Injection Moulding, MPIF, Princeton 1990.
- [2] Biało D., Ludyński Z., Technologia wtrysku proszków ceramicznych i metalowych, (w:) Kierunki rozwoju technologii wtrysku, pr. zbiorowa, Wyd. WEMA, Warszawa 1994.
- [3] Hasselbach J. i in., Investigation on the International State of Art of Micro Production Technology. Euspen Int. Topical Conf., Aachen, Germany, May 19-20, 2003, 11-18.
- [4] Potter V. i in., Micro Powder Injection Moulding, EURO PM2000, Oct. 18-20, 2000, Munich, Germany, vol. PIM, 259-264.

- [5] Biało D., Skalski A., Paszkowski L., Selected Problems of Micro Injection Moulding of Microelements, (w:) Recent Advances in Mechatronics, pr. zbiorowa pod red. J. Jabłońskiego, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 2007, 370-374.
- [6] Benzler T. i in., Fabrication of Microstructures by MIM and CIM, PM World Congress PIM, Granada, Spain 1998, 3, 9-14.
- [7] Zauner R., Korb G., Micro Powder Injection Molding for Microstructured Components, PM Plansee Seminar, Reute, Austria 2005, 5, 59-68.
- [8] Biało D., Kulesza T., Formowanie wtryskowe proszków - Badanie procesów usuwania środków wiążących, Metalurgia Proszków 1996, 1, 3-11.
- [9] Królikowski W., Rostaniec Z., Nanokompozyty polimerowe, Kompozyty (Composites) 2004, 4, 3-15.
- [10] Biało D., Skalski A., Paszkowski L., Specyfikacja procesu formowania mikroelementów z proszków żelaza, Rudy i Metale Nieżelazne - Metalurgia Proszków 2008, 4, 241-245.
- [11] Pilawka R., Jesionowski T., Kompozyty epoksydowe z wypełniaczami krzemionkowymi, Kompozyty (Composites) 2008, 4, 360-363.