

文章编号:1673-9981(2014)02-0103-05

一种蜡基粉末注射成形粘结剂的研究

陈 强,李丹丹,蔡一湘,谭立新

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院) 广东 广州 510650

摘 要:以石蜡基注射成形粘结剂为研究对象,通过对由石蜡(PW)、聚乙烯(PE)及聚丙烯(PP)等组成的注射成形粘结剂进行改进,用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)代替原有的聚丙烯,同时对改进后的粘结剂与原来的粘结剂进行了对比试验.试验结果表明:改进后的粘结剂的粉末填充量从原来的54%增加到60%,塑化时间只有原来的1/10,且二次浇口料也能较好的注形,喂料的性能得到了整体性的提高;注射工艺周期从原来的120~150 s缩短至36~42 s;成品率从原来的75%左右,提高至98%以上;脱脂工艺和烧结变形易于控制,制品的尺寸公差为±0.4%.

关键词:注射成形;粘结剂;粉末填充量

中图分类号:TF124 **文献标识码:**A

金属粉末注射成形(Metal Powder Injection Molding,简称MIM),是将金属或陶瓷粉末与有机粘结剂均匀混合后用注射成型机成形,然后将成形坯件中的粘结剂脱除,最后经烧结使坯件致密化而得到最终产品的一种工艺.该工艺主要生产流程为金属粉末混合-粘结剂混合-喂料混炼-制粒-注射成形-脱脂-烧结.

MIM技术可一次成形出各种具有复杂形状的类型坯,免除了繁琐的多道机加工工序,而且在流动状态下液相能均匀填充模腔,使模腔内各点压力一致,消除了传统粉末冶金压制成形不可避免的沿压制方向的密度梯度,可获得组织结构均匀、力学性能优异的近净成型零部件^[1].该工艺成败的关键取决于粘结剂.

1 实验部分

1.1 原 料

MIM工艺对原料粉末的成分、球形度、松装密度、振实密度及粒度等参数均有要求.实验原料主要为316L不锈钢粉末,粘结剂的原料为石蜡(PW)、微晶石蜡(PW_微)、巴西棕榈蜡(PW_棕)、高温石蜡

(PW_高)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、硬酯酸(SA)等.316L不锈钢粉为邯郸埃斯尔公司生产的一38 μm水雾化316L不锈钢粉($d_{50}=13.71\text{ }\mu\text{m}$),其性能及粒度组成分别列于表1和表2,石蜡基粘结剂各组元的性质列于表3.

表1 316L粉末的成分与性质

Table 1 Chemical composition and characteristics of 316L powder

元素含量 w/%				粒度	松装密度	摇实密度
Cr	Ni	Mo	C	/μm	/(g·cm ⁻³)	/(g·cm ⁻³)
17.71	12.04	2.16	0.035	13.3	2.5	3.2

表2 316L粉末的粒度及粒度分布

Table 2 The size and distribution of 316L powder

粒径/μm	粒度分布/%	累计分布/%
60~50	2.6	100.0
50~40	4.3	97.4
40~30	6.7	93.1
30~20	11.9	86.4
20~15	17.1	74.5
15~10	28.7	57.4
10~8	11.4	28.7
8~6	9.7	17.3
6~5	3.9	7.7
<5	3.8	3.8

收稿日期:2014-01-16
作者简介:陈强(1956-),男,重庆江津人,本科,高级工程师.

表 3 粘结剂各组元性质
Table 3 The binder component properties

组元	熔点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
EVA	80	0.92
PP	147	0.90
PE	135	0.92
PW	56	0.92
SA	74	0.94
PW _微	85	0.94
PW _棕	90	0.99
PW _高	102	0.96

1.2 试验方法

首先按配方要求称取石蜡(PW)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVA)、硬酯酸(SA)和不锈钢粉末。喂料的制备是在 10 L 的零距离加热捏合机中进行,加热温度为 175 ℃.当加热温度达到后将称量好的石蜡加入混炼机中,待石蜡熔化后加入粘结剂的组元,同时加入不锈钢粉,其加入量为应加量的三分之二,同时开动搅拌桨,当所有的粘结剂组元都熔化后,加入剩余的不锈钢粉末,搅拌约 30 min 后即可出料,待出料冷却后,进行破碎造粒.每次可混料约 27 kg,用时约 3.5~4.5 h.在 ITT-25 型注塑机上进行注射成形,在自制的脱酯槽中进行溶剂脱酯,在专用的脱粘炉中进行热脱酯,在 50 kg 的高温碳棒炉中进行烧结.

按 GB/T5163-1985 标准对试样的密度进行测定,用游标尺测量尺寸.

2 结果与分析

2.1 粘结剂配方及填充量

2.1.1 粘结剂配方设计

在 316L 不锈钢材料的注射成形工艺中,采用石蜡基粘结剂.由于其具有粘度低、熔点低、成形坯强度高、注射温度范围宽、成本低及粉末填充量高等优点^[2].因此,本工艺采用石蜡基的多组元高分子塑料加表面活性剂的粘结剂配方.配方 1 中粘结剂的主要成分为 PE,PP,PW,PW_微及 SA,它们的质量分数分别为 20%,10%,59%,10%和 1%,以此为主干,对塑料组元及各种蜡基组元进行调整.在此粘结剂配方中塑料组元(PP 和 PE)作为粘结剂的骨架元素,量的多少决定着生坯的强度及喂料的粘度;硬脂

酸是表面活性剂,用它改善粉末与粘结剂的润滑性;PW_高,PW_微和 PW_棕的加入,主要是用来调整喂料的粘性,使之便于成形.石蜡基粘结剂对 316L 粉末有良好的润湿性,比较适合于不锈钢粉末的注射成形.但是配方 1 在使用过程中发现,注射工艺的塑化过程困难、塑化时间过长,二次浇口料不能进行注射成形.因此,要对粘结剂配方 1 进行调整.

2.1.2 粘结剂配方优化与粉末填充量

针对粘结剂配方 1 进行了研究,调整了配方 1 中塑料组元的成份,用 EVA 替代 PP.改进后的粘结剂配方 2 的成份为 PE(质量分数为 23%~26%),EVA(质量分数为 3%~6%),PW(质量分数为 61%~65%),PW_微(质量分数为 3%~6%),SA(质量分数为 1%).

水雾化 316L 不锈钢粉末的颗粒形状、粒度分布、颗粒间的相互摩擦,以及颗粒表面的改性处理,这些均对实现注射成形有着极其重要的影响.理想的原料粉末应具有以下特性:颗粒为近球形,名义粒径为 4~8 μm;堆积休止角大于 35°,摇实密度为理论密度的 50%以上;无内部孔隙,不结团;表面清洁,偏析小,易燃性小.而水雾化 316L 不锈钢粉末,其颗粒的典型形貌为不规则形状,摇实密度为理论密度的 38%~42%.因此,提高粉末的填充量极其重要.为提高粉末的填充量,需从两方面入手:一是对粉末表面进行改性处理,使之与粘结剂能更好地浸润,提高喂料的流动性;二是将粘结剂成分中的表面活性剂,调整到一个比较好的用量,在生产实践中这是最行之有效的办法.

采用配方 1 时粉末填充量最大只能到 54%,在此填充量情况下注射工艺能有效进行,但是进行上锁舌注射工艺时效果不好.采用配方 2 进行注射工艺试验时,粉末填充量分别设计为 54%,56%,58%和 60%.用粉末填充量为 54%的喂料进行上锁舌、转动芯、活动芯及拉伸试样的注射工艺试验,其余三种粉末填充量进行拉伸试样的注射工艺试验.

2.2 注射成形

不同的粘结剂配方及粉末填充量下注射工艺的试验结果列于表 4.

在粉末填充量为 54%、不同粘结剂配方情况下,用于注转动芯轴和活动芯轴零件的注射工艺对比试验结果列于表 5.

表 4 不同的粘结剂配方及粉末填充量下注射工艺的试验结果

Table 4 Injection process and test results of different binder and powder filling amount

粘结剂 配方	粉末填充量 /%	注射温度 /℃	注射压力 /MPa	注射速度 /%	塑化时间 /s	喂料密度 /(g·cm ⁻³)	零件质量 /g
1	54	125	4	65	70~90	4.605	42.3(上锁舌零件)
2	54	105	3	40	6~9	4.605	43.2(上锁舌零件)
2	54	105	4	35	4~6	4.605	20.45(拉伸试样)
2	56	125	4	30	4~6	4.796	21.34(拉伸试样)
2	58	133	4	25	4~6	4.878	21.75(拉伸试样)
2	60	150	4	21	6~9	5.005	22.35(拉伸试样)

表 5 转动芯轴和活动芯轴的注射工艺试验结果

Table 5 Injection process and test results of rotating mandrel and movable mandrel

零件	粘结剂配方	注射温度/℃	注射压力/MPa	注射速度/%	塑化时间/s	零件质量/g
转动芯轴	1	120	4	55	10~15	13.55
	2	105	3	40	3~5	13.85
活动芯轴	1	120	4	55	8~12	5.55
	2	105	3	40	2~4	5.75

由表 4 和表 5 可知,配方 1 粘结剂的注射性能比配方 2 的要差.首先是注射温度较高,这主要是配方 1 中含有 PP,其熔点在 147℃以上,因而拉高了喂料的注射温度;另一方面,配方 1 粘结剂的粘度比配方 2 的高,因此也需要提高注射温度才能满足注形的要求.由于配方 2 中用 EVA 代替了 PP,降低了粘结剂的熔点和粘度,使之与不锈钢粉末能更好浸润,提高了喂料的流动性.故在注上锁舌时,从注射温度、注射压力和注射速度方面来说,配方 1 粘结剂均要配方 2 的高,注射效果不如配方 2 的.这从零件质量上也可以看出,无论是上锁舌,还是转动芯轴、活动芯轴均是如此.从注射零件的表观质量及缺陷方面来看,采用配方 1 时注上锁舌的成品率在 75%左右,而采用配方 2 时成品率则在 98%以上,而且注射工艺周期从原来的 120~150 s,缩短至 36~42 s.另外,采用配方 1 时一次浇口料已很难注射成形,而采用配方 2 时二次浇口料也能很好的注射成形.从粉末填充量来看,采用配方 1 时只能达到 54%,采用配方 2 在注拉伸试样时最高可达到 60%,而作为有效的注形可达到 58%,且一次浇口料还能很好的进行注形.因此,配方 2 粘结剂是一种较为理想的粘结剂.

2.3 脱脂工艺

粉末注射坯的脱脂工艺采用两步脱脂法.先进

行溶剂脱脂,以除去大部分石蜡,再进行热脱脂,以除去塑料组元.首先用庚烷溶剂浸泡粉末注射坯,温度保持在 35~42℃,浸泡时间为 20~30 h.经此过程,粉末注射坯中石蜡的脱除率为 54%~80%.经溶剂脱脂、烘干后,就可以进行热脱脂.

在热脱脂的初级阶段(25~350℃),主要是去除残余的石蜡.由于 EVA 的热分解温度范围为 385~420℃,而 PE 的热分解温度范围为 450~520℃.所以,热脱脂工艺按如下规范顺序进行:在 25~220℃下,脱脂 2.5 h;在 220~350℃下,脱脂 1.5 h;在 350~420℃下,脱脂 1.5 h;在 420℃下,脱脂 2 h.经热脱脂后,粉末注射坯随炉冷却至室温,出炉.该脱脂工艺的时间相对较短,热脱脂时间不到 8 h,且易于控制.

一种粘结剂配方的优劣,不但要看粘结剂注射性能的好坏,还要看其脱脂性能的好坏,如注射坯易于脱除,不开裂、保型性好.从上述的工艺过程看,配方 2 粘结剂不失为一种良好的粘结剂.

2.4 烧结制品的尺寸精度

粉末注射成形(PIM)制品在烧结过程中一般会 产生 15%~20%的线收缩,尺寸变化很大,烧结过程中碳、氧含量均发生显著变化,化学成分、温度和密度的变化对最终零件尺寸和尺寸精度影响很大,因此对 PIM 制品尺寸精度的控制就变得尤为重要,

成为衡量粉末注射成形成功与否的一个很重要的指标^[3]. PIM 制品的尺寸精度控制是一个涉及到模具设计、原材料、混炼、注射成形、脱脂、烧结各个环节的复杂问题. 近年来, 通过对 PIM 各工艺环节的研究和控制, PIM 制品的尺寸精度不断提高. 从目前的工业生产状况来看, 典型的 PIM 制品的一般尺寸精度为 $\pm 0.3\%$, 而传统的粉末冶金工艺的制品尺寸精度为 $\pm 0.1\%$. 因此, 能否改变目前注射成形制品

尺寸精度较低的现状, 实现高精度注射成形(烧结制品的尺寸精度达到 $\pm 0.1\% \sim 0.3\%$), 将直接影响其产业化的进程.

利用统计学方法, 从大量的烧结制品中随机取 10 个上锁舌零件试样, 分别测量其长、宽、高的实际尺寸, 计算烧结制品的最大尺寸偏差及其尺寸精度, 其结果列于表 6.

表 6 烧结制品的尺寸及其精度
Table 6 The size and precision of sinter products

样品编号	长/mm		宽/mm		高/mm	
	实际尺寸	偏差	实际尺寸	偏差	实际尺寸	偏差
1	30.43	0.03	18.85	0.05	24.95	-0.05
2	30.50	0.10	18.82	0.02	25.00	0.00
3	30.36	-0.04	18.80	0.00	25.10	0.10
4	30.39	-0.01	18.78	-0.02	25.05	0.05
5	30.50	0.10	18.81	0.01	25.04	0.04
6	30.45	0.05	18.85	0.05	25.06	0.06
7	30.42	0.02	18.80	0.00	25.08	0.08
8	30.42	0.02	18.83	0.03	24.96	-0.04
9	30.48	0.08	18.78	-0.02	24.98	-0.02
10	30.43	0.03	18.81	0.01	25.05	0.05
公称尺寸	30.40		18.80		25.00	
最大偏差	0.10		0.05		0.10	
尺寸精度	$\pm 0.32\%$		$\pm 0.27\%$		$\pm 0.40\%$	

由表 6 中可知: 烧结制品长度方向的最大尺寸偏差为 0.10 mm, 尺寸精度为 $\pm 0.32\%$; 宽度方向的最大尺寸偏差为 0.05 mm, 尺寸精度为 $\pm 0.27\%$; 高度方向的最大尺寸偏差为 0.10 mm, 尺寸精度为 $\pm 0.40\%$. 这充分表明, 用配方 2 粘结剂混炼的粉末进行注射成形时, 完全能够获得具有较高的尺寸精度和良好保形性, 以及满足工业化生产要求的复杂零件制品.

3 结 论

(1) 用 EVA 代替 PP, 对粘结剂配方进行改进. 新配方喂料的塑化时间只有原来的 1/10, 且二次浇口料也能较好的注形, 喂料的性能得到了整体性的提高.

(2) 粘结剂配方的改进, 极大的改善了喂料的填

充性能. 配以注射工艺的改进, 使注射工艺周期从原来的 120~150 s, 缩短至 36~42 s; 成品率从原来的 75% 左右, 提高至 98% 以上.

(3) 研究了脱脂工艺和烧结变形控制, 使脱脂过程缩短且易于控制. 烧结变形控制在允许的范围, 尺寸公差达到 $\pm 0.4\%$.

参考文献:

[1] 李益民, 李云平. 金属粉末注射成形原理与应用[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 1-2.
[2] ZAUNER R, NAGEL R, NEUBAUER, et al. Development of copper MIM powders for thermal management applications[J]. Euro PM, 2006(2): 71-77.
[3] 李光强, 董廷亮. 高氮钢的基础研究及应用进展[J]. 中国冶金, 2007(7): 5-11.

An investigation of ceryl powder injection molding binder

CHEN Qiang, LI Dandan, CIA Yixiang, TAN Lixin

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals) Guangzhou 510650, China

Abstract: By improving the binder of injecting molding composed of PW, PE (polyethylene) and PP (polypropylene), PP (polypropylene) was replaced with EVA (ethylene-acetic acid vinyl ester) and new binder was investigated taking the paraffin (PW) as the principal thing of the binder of injecting molding. The test results showed that the powder filling amount increased from 54% to 60% and the plasticizing time decreased to one tenth of primary time after improving binder; also the twice pouring feed could note shape better, the performance of feed was improved entirely; injection cycle shortened from 120-150 s to 36-42 s; the rate of final products increased from 75% to more than 98%; it is easy to control degrease and sintering deformation, the dimensional precision is controlled about 0.40%.

Key words: injection molding; binder; powder filling lever

.....

(上接第 102 页) the occurrence of DRX behavior and the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of the lead-free machinable brass. On the basis of the experimental data, a new constitutive model with the material constants expressed by a sixth order polynomial fitting of strain was developed through a hyperbolic-sine Arrhenius type equation to relate the flow stress, strain rate and temperature. The flow stresses calculated by the proposed constitutive model are good agreement with the experimental ones.

Key words: lead-free machinable brass; hot compression deformation; flow stress; constitutive model