

PW-EV A-SA金属注射成形粘结剂 流变性能和热解行为的研究*

李益民* 曲选辉 邱光汉 颜寒松 毛金英 黄伯云
(中南工业大学,长沙 410083)

摘要 对不同比例组成的 PW-EV A-SA金属注射成形粘结剂进行了粘度测量并比较了其流变性能。对粘结剂、粘结剂各组元和注射料进行了 TGA 和 DTA实验,对其热解行为进行了分析。

主题词 粘结剂 金属注射成形(MIM) 粘度 热解

1 前言

金属注射成形(MIM)是在传统塑料注射成形概念上发展起来的一种崭新的粉末冶金接近最终形状成形技术^[1~3]。这个工艺过程的特色之处就是高含量粘结剂的加入和成形后的脱除。粉末和粘结剂混炼得到的注射流动性能是由粘结剂提供的^[4]。注射料在注射成形后需将粘结剂排除,得到多孔的坯体组织,烧结后达到全致密化或接近全致密化。由于粘结剂一般由多组元组成,脱粘是分步完成的,牵扯到各组元的热解性质。本文对PW-EV A-SA粘结剂的流变性能和热解行为进行了研究,为MIM混炼工艺和脱脂工艺的设计提供理论基础。

2 实验

原料为石蜡(PW)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EV A)(其中VA含量为14%)、硬脂酸(SA)、羰基铁粉(4[#])、羰基镍粉(2.6[#])。选取了三种配比的粘结剂,其配方如表1所示。在135℃下将PW、EV A和SA混合成1[#]、2[#]、3[#]三种粘结剂,混合时间为1h,用1[#]粘结剂

和Fe-Ni粉在140℃下混炼制备了Fe-2Ni注射料,金属粉末体积含量为62%。

采用球体转动法测量了粘结剂的粘度,转球球径18.1mm,转速5.48s/周,仪器以标准硅油标定,粘度值低于0.015Pa·s以下时,以蒸馏水的粘度为参照。

对PW-EV A-SA、PW+EV A和1[#]粘结剂进行了热重分析(TGA)和差热分析(DTA)实验,气氛为空气,升温速度5℃/min。对注射料在氩气气氛下也进行了TGA和DTA分析,升温速率为10℃/min。

表1 粘结剂的配方 w t%

粘结剂	PW	EV A	SA
1 [#]	79	20	1
2 [#]	74	25	1
3 [#]	69	30	1

3 结果与分析

3.1 粘度和流变性能分析

所测得石蜡和三种粘结剂在不同温度下的粘度值如表2所示。从表中可以看出,石蜡

* 国家自然科学基金重点项目,编号59634120

** 李益民,博士研究生

收稿日期:1996.11.25

的粘度值相当低,加入 EVA和 SA制成 MIM 粘结剂后,其粘度值提高了约 3个数量级,可见聚合物骨架决定了 MIM 粘结剂的

流动粘度. 聚合物熔体通常为假塑性体,在一定剪切速率下,随着温度的增加,其粘度值下降. 从表 2中可以看到,三种粘结剂随着温度

表 2 不同温度下粘结剂的粘度 (Pa·s, $\dot{\gamma} = 1.23 s^{-1}$)

粘结剂	温度, K							
	393	403	413	423	433	443	453	463
PW	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	—
1 [#]	—	0.803	0.638	0.480	0.342	0.266	0.173	0.150
2 [#]	—	2.034	1.381	0.920	0.693	0.511	0.373	0.266
3 [#]	9.019	6.502	4.832	3.754	2.976	2.354	2.002	1.718

上升,粘度值都下降,符合假塑性体流变行为. 而且随着 EVA含量增加,1[#]、2[#]、3[#]三种粘结剂的粘度值也急剧增加,可见 MIM 粘结剂中聚合物含量对其粘度性质影响很大. 假塑性体粘度 η 与温度的关系可用 Arrhenius 公式表示:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

式中 E是粘流活化能, R是气体常数, T₀是参考温度, η_0 是参考温度下的粘度,在满足所需粘度范围内,粘流活化能 E值要求较小. 因为 E值小时,粘度对温度变化的敏感性小,流变稳定性好. 注射成形时温度经常存在波动和不均匀现象,这种流变稳定性对于注射成形件的质量稳定是非常重要的. 对三

种粘结剂的粘度对数与温度关系作图如图 1所示,可以求得粘流活化能 E值. $E_1 = 46.61 kJ/mol$, $E_2 = 52.73 kJ/mol$, $E_3 = 34.6 kJ/mol$ 与表 2中粘度数据结合起来分析,虽然 3[#] 粘结剂的 E值最小,对温度敏感性很小,但是其粘度值比 1[#] 和 2[#] 粘结剂大了许多,综合流变性能不好. 1[#] 粘结剂的粘流活化能比 2[#] 的小,且粘度值低,是较好的一种 MIM 粘结剂.

3.2 热解行为分析

3.2.1 粘结剂各单组元的热解性质

PW EVA SA的 TGA-DTA分析分别如图 2图 3图 4所示. 从图中我们可以得到 PW EVA SA的熔点、热解温度范围和急剧热解段的数据,所得数据如表 3所示. 从表中可见, PW的热解温度范围在 188~ 327℃之间,而 EVA的热解温度范围在 384~ 539℃之间. 在 PW完全热解后, EVA热解还没有开始. 这样,在由 PW和 EVA组成的粘结剂中,就有可能利用它们之间热解温度范围的区别,采用分步脱除的办法来脱除粘结剂,以起到保持坯体形状的作用.

表 3 粘结剂各组元的热解数据

	熔点/℃	热解温度范围/℃	急剧热解段/℃
PW	55.1	188~ 327	224.1~ 257.1
EVA	80	384~ 539	409.2~ 431.2
SA	65.9	132~ 435	214.3~ 242.2

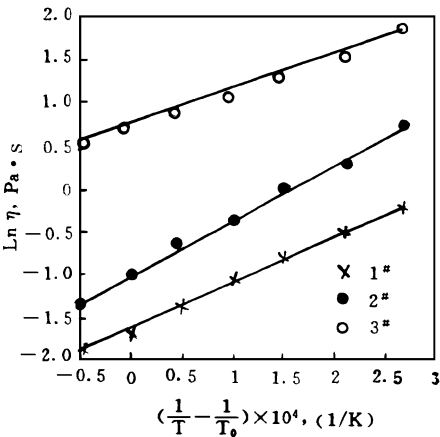


图 1 粘结剂粘度与温度的关系

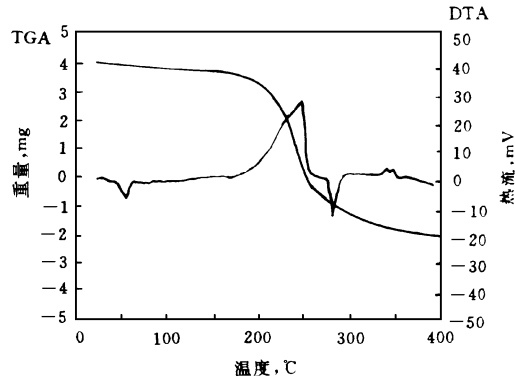


图2 石蜡的 TGA-DTA图谱

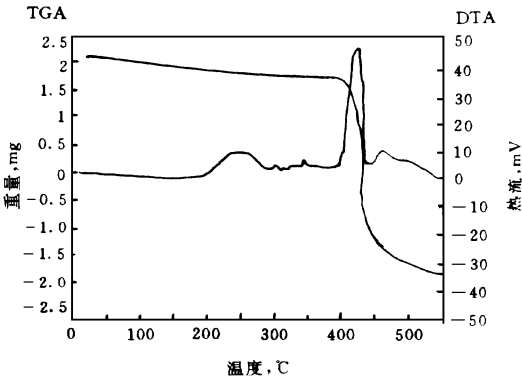


图3 EVA的 TGA-DTA图谱

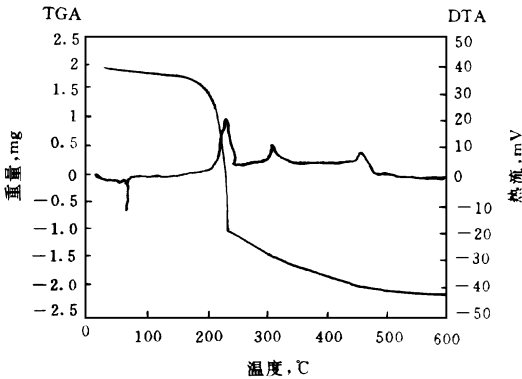


图4 硬脂酸的 TGA-DTA图谱

3. 2. 2 粘结剂的热解行为

首先对 80% PW+ 20% EV A混合物进行了 TGA-DTA 分析,如图 5所示,从图中 DTA曲线可以看到,出现了两个吸热峰,分别为 53℃和 65. 5℃,推测为该种情况下 PW和 EV A的熔点 这可能是因为 PW和 EV A具有互容性,使得各单组元的熔点下降了不少^[5]. 这是制定 MIM 脱脂工艺中需引起重视的一个问题,因为两种组元或多组元混合物的性质与各单组元性质存在差异. 由 TGA 曲线可知, PW+ EV A混合物的热解温度范围在 184~ 513. 6℃,其开始热解点 184℃比石蜡的低,热解完成点 513. 6℃比 EV A的小. 尤其值得注意的是其急剧热解段为 225. 9~ 284. 6℃,与石蜡的接近,大大低于 EV A的 409. 2~ 431. 2℃.

加入 1% SA后 f 粘结剂的热解行为如图 6所示, DTA曲线在低温区只出现了一个吸热峰, 55. 8℃. 热解温度范围为 182~ 519℃,急剧热解段 214. 4~ 256. 4℃. 这样,粘结剂作为一个整体只存在一个软化点,没有显示出其组元 PW和 EV A的性质. 而且热解开始点降为 182℃,急剧热解段温度比 PW + EV A混合物的也下降了 10℃左右. 这应该是由于表面活性剂 SA的加入对 MIM 粘结剂造成的影响. 总而言之,无论是 PW+ EV A混合物还是加入 SA后的 f 粘结剂的热解行为都没有显示出各单组元的热解性质,只作

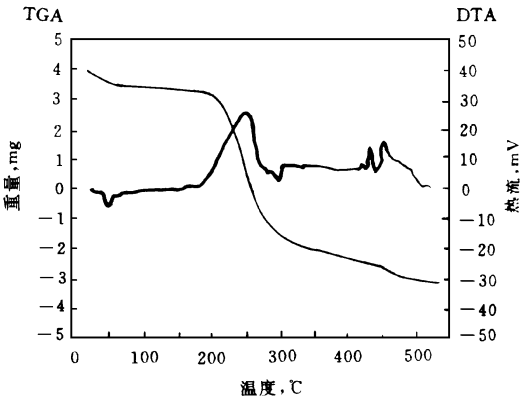


图5 PW+ EVA混合物的 TGA-DTA图谱

为一个均匀性的整体表现出自己的热解行为。

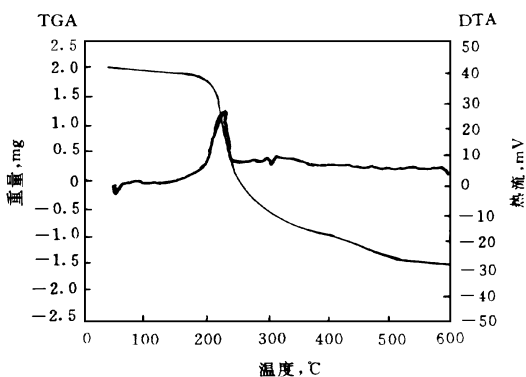


图6 1# 粘结剂的 TGA-DTA图谱

3.2.3 MIM注射料的脱粘行为

对由1# 粘结剂制得的含粉末体积62%的Fe-Ni注射料的热重分析和差热分析如图8所示。从图8可以看到,在52.2°C时出现了一个吸热峰,表明注射料中粘结剂开始部分软化。整个TGA曲线分为明显的三段:第一段,从188°C~367.6°C,是第一个粘结剂物质热分解区,急剧热解段在255.8~325.2°C之间。将PW、EVA、1# 粘结剂和注射料热分解温度区和急剧热解段作一个比较如图8所示。可见由于金属粉末的加入,使得注射料的脱粘行为与粘结剂的热解行为呈现出很大的差别,因为石蜡和EVA互容性而造成的粘结剂热解行为同各单组元之间的不同被掩盖住了。然后在367.6~426.2°C之间出现了一个平台区,这一温度区间内重量没有损失,粘结剂物质没有发生分解。第三段,从426.2°C开始一直到650°C,是另一个粘结剂物质热分解区,主要重量损失发生在434.4~546.7°C之间。注射料重量损失模式又重新回到了单石蜡组元和单EVA组元热解行为的叠加,而且热分解温度区向高温方向移动,急剧热解区则不仅温度上升,且温度区间加大,这应该是粉末骨架对粘结剂物质逸出的阻碍所造成的。由于在注射料中,金属粉末占了62%体积

比,粘结剂物质的热解产物需通过粉末之间的通道才能逸出,而打开粉末之间的通道和从通道中逸出需一定过程。本实验中TGA采用变温曲线,故表现为失重温度的上升。

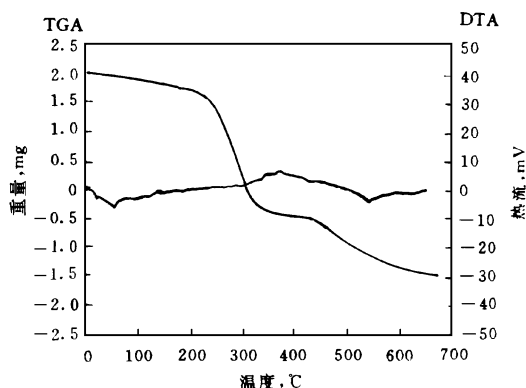


图7 MIM注射料的 TGA-DTA图谱

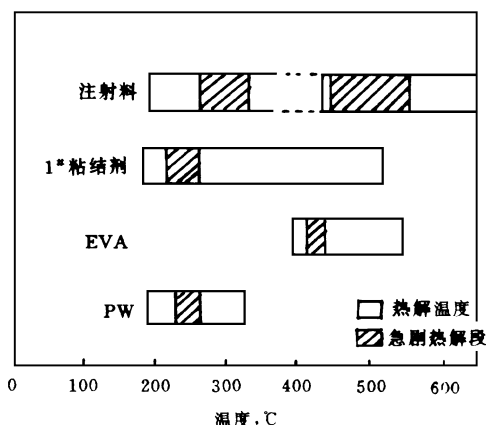


图8 PW、EVA、1# 粘结剂和MIM注射料的热解行为比较

4 结论

(1)由79% PW+20% EVA+1% SA组成的1# 粘结剂粘度范围适中,对温度敏感性小,是一种较好的MIM粘结剂。

(2)PW-EVA-SA粘结剂由于PW和EVA的互容性,其热解行为不是PW和EVA热解行为的简单叠加,而是作为一个均匀性的整体表现为自己的热解模式。

(3)由 PW-EV A-SA 粘结剂制得的 Fe-Ni MIM 注射料的失重模式类似于单石蜡组元和单 EV A 组元热解行为的叠加,但热解温度的数值和区间都大于单组元物质的热解温度范围

5 参考文献

1 R M German, Karl F Hens. Key Issues in Powder Injection Molding, Ceramic Bulletin, 1991, 70 (8): 1294~ 1302

2 李益民,黄伯云,曲选辉等.金属注射成形技术发展.稀有金属材料与工程,1996 25(1): 1~ 4

3 R M German. Powder Injection Molding. M PIF, Princeton, New Jersey, 1990 4~ 5

4 C I Chung, B O Rhee, M Y Cao etal. Requirements of Binder for Powder Injection Molding, Advance in Powder Metallurgy, Vol(3), M PIF, Princeton, New Jersey, 1989 67~ 78

5 B O Rhee, M Y Cao and H R Zhang etal. Improved Wax-based Binder Formulations for Powder Injection Molding, Advance in Powder Metallurgy, Vol(2), M PIF, Princeton, New Jersey, 1991: 43~ 58

《机械基础产品选用手册》书讯

机械基础产品是组成机器的基本单元,它的性能决定了机器的性能,因此,如何选用机械基础产品,对机械工业至关重要.随着机械工业的发展机械基础产品不断更新,为了使用户对最新机械基础产品充分了解,在浩瀚的产品中选择到性能优良的机械基础产品,特编写了《机械基础产品选用手册》.此手册是机械工业部原机械基础产品司在广泛收集机械部定点生产厂生产、经鉴定合格产品(包括部分引进产品和出口产品)的基础上,经过各行业归口院所的有关专家的认真筛选编写的,可作为广大用户选用机械基础产品的依据.

本套手册共分 4 卷,主编吴筠;常务副主编苏肇侠;陈瑞藻

第 1 卷:滚动轴承,紧固件,模具;

第 2 卷:液压元件;

第 3 卷:气动元件,液力元件;

第 4 卷:密封件,粉末冶金件,弹簧,链条;

其中第 4 卷中Ⅷ粉末冶金件部分由吴荣伟、高清

德编写.其中包括:

一、粉末冶金机械结构零件;

二、减摩零件;

三、摩擦零件;

四、多孔元件;

五、硬质合金制品;

六、钢结硬质合金制品;

七、粉末冶金金刚石工具;

八、粉末冶金行业生产厂名录代号.

这是粉末冶金产品第一次较全面地编入手册,并介绍给广大用户.

本手册介绍了各类机械基础产品的结构、原理、型号、名称、主要技术参数、安装与外形尺寸、应用范围、选用原则、安装、保养、维修、生产厂家等内容,可供设计、计划、基建、生产、管理等各部门选型、订货、使用时参考.本手册由机械工业出版社 1997 年 7 月出版.

(吴荣伟供稿)

Abstracts(Selected)

HIP Ferrites for Magnetic Heads Wang Chonglin (Institute of Metal Research, Academia Sinica, 110015)

The densification process and equilibrium relations of ferrites are discussed. It is pointed out that the relative density of ferrites after sintering should be reached the value of 95% ~ 96% theoretic density in order for HIP without encapsulating layer. It could be fully densified at the temperature 150 ~ 160°C below sintering temperature under the pressure of 100 MPa. Oxidation, cracking and the deterioration of permeability can be found due to residual oxygen in argon and can be prevented by controlling partial pressure of oxygen. The permeability can also be recovered by annealing in balanced atmosphere.

Key words ferrite, HIP

The Study on the Flow abilities and Pyrolytic Behavior of PW-EVA-SA MIM Binders

Li Yimi, Qu Xuanhui, Qiu Guanghan, Yan Hansong, Mao Jinyin, Huang Baiyun (Central-South University of Technology, Changsha 410083)

The viscosity of PW-EVA-SA MIM binder with different ratio were measured and the flowabilities were compared. TGA and DTA test was conducted for binder, every component of binders and feedstocks, and the pyrolytic behavior was studied.

Key words binder, metal injection molding, viscosity, thermal decomposition

Effect of TiH₂ powder on self-propagating High-temperature synthesis of TiB₂ Sun

Xiaodong, Fu Zhengyi, Yuan Runzhang

(Wu Han University of Technology, 430070)

TiB₂ powders were synthesized by the thermal explosion mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from Ti (or TiH₂), Al and B powders. The effects of TiH₂ powders and synthesis temperature on the process of TiB₂ combustion reaction were studied. The mechanism of TiB₂ formation were discussed.

Key words TiH₂, TiB₂, SHS

Cold pressing and its effect on microstructure of (Bi - 2223) /Ag superconducting tapes Ma Yanwei

(Dept. of Metal Forming, University of Science and Technology, Beijing, 100083) Wang Zutang (Tsinghua University, 100084)

Cold pressing of Ag-clad Bi-2223 superconducting tapes was systematically studied. The results showed that cold pressing was effective to fabricate tapes with good texture and high J_c values. The optimum technical parameters are sintering thress times at 838°C for 60h and pressing twice with pressure 2.0 GPa and 2.5 GPa for the first and second compaction respectively. Reduction rate of cold pressing was 1.5×10^{-4} mm/s.

Key words Bi-based superconducting tapes, cold pressing

Study of Micrograph of AlN Synthesized by SHS Method in High Pressure Nitrogen gas

Jiang Guojian, Zhuang Hanrui, Li Wenlan, Wu Fengying, Zhang Baolin (Shanghai institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050)

Alluminum nitride (AlN) has been pre-