

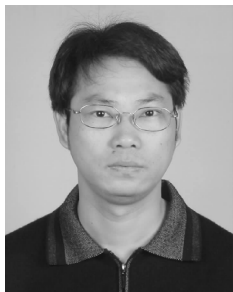
铌合金注射成形脱脂工艺研究

段柏华¹, 商继章², 王德志¹, 曲选辉³, 张德智³

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

(2. 中航工业哈尔滨东安发动机集团有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150066)

(3. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)



段柏华

摘 要: 设计了一种适合于铌合金注射成形的低残碳粘结剂体系, 为 68% PW - 5% LDPE - 22% PMMA - 5% SA (质量分数), 并研究其脱脂工艺。结果表明: 脱脂时间、温度及样品厚度对溶剂脱脂率影响显著。采用三氯乙烯为溶剂, 在脱脂温度为 40 ℃, 溶剂脱脂 6 h, 即可使粘结剂脱除率达到 52.8%, 使后继热脱脂时间缩短至 7.5 h。以粘结剂的 DSC 差热分析结果为指导, 可快速制定合理的热脱脂工艺, 在真空热脱脂气氛条件下可使脱脂坯残余碳、氧含量得到有效控制, 分别为 0.18%, 0.25%。

关键词: 粉末注射成形; 铌合金; 粘结剂; 溶剂脱脂; 热脱脂

中图分类号: TF124.39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)01-0054-04

Research on Debinding Process of Niobium Alloys Compact by Powder Injection Molding

DUAN Bohua¹, SHANG Jizhang², WANG Dezhi¹, QU Xuanhui³, ZHANG Dezhi³

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. AVIC Harbin Dongan Engine (Group) Corporation LTD, Harbin 150066, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A new type wax-based multi-component polymer binder suitable for niobium alloys, which was composed of 68 % (mass fraction, similarly hereinafter) paraffin wax (PW), 5% low density polyethylene (LDPE), 22 % polymethyl methacrylate (PMMA) and 5 % stearic acid (SA), was designed and the debinding process of compacts by powder injection molding was investigated. The results showed that the effects of solvent debinding temperature, time and sample thickness on the debinding rate were dominant. The removal rate of binder, about 52.8%, was obtained after solvent debinding at 40℃ for 6h using trichloroethylene as solvent, and it made the subsequent thermal debinding time cut down to only 7.5 h. Based on DSC thermal analysis of the designed binder, an appropriate thermal debinding process could be rapidly set up and the residual carbon and oxygen contents of the debinding compacts could be effectively controlled under the condition of vacuum thermal debinding, which were 0.18% and 0.25% respectively.

Key words: powder injection molding; niobium alloy; binder; solvent debinding; thermal debinding

1 前 言

铌属于VB族难熔金属, 不仅具有熔点高、耐腐蚀性好、热中子俘获截面小等特点, 而且也是密度最低的难熔金属, 可用于制造火箭发动机、卫星及核反应堆的关键部件, 广泛应用于航空航天、电子、动力交通、医疗及核工业等领域, 也被认为是未来高温领域镍基超合金

的最佳替代材料。铌及其合金的传统制备方法多采用铸锭-压力加工-机加工, 存在着工艺复杂、材料利用率低、成本高、材料组织粗大及易产生偏析等缺陷^[1-4]。

采用粉末冶金工艺制备高性能铌合金越来越引起人们的关注, 其缺点是难以获得形状复杂的产品^[5]。粉末注射成形技术(Powder Injection Molding, PIM)是由传统粉末冶金工艺结合现代塑料注射成型技术发展形成的新技术, 不仅可以低成本大批量直接制备形状复杂的零部件, 而且材料性能及利用率均较高, 在国内外均发展迅速, 涉及的材料体系非常广泛, 如钛合金、不锈钢、铁基、高密度、硬质合金、陶瓷等^[6-8]。但在PIM铌及铌

合金方面研究很少^[9]，且仅局限于喂料的流变性能及注射工艺研究，国内甚至还未开展。PIM 主要由混炼、注射、脱脂及烧结等工序组成，其中脱脂是整个工艺中最为关键的一环，一方面因为脱脂阶段易产生鼓泡、开裂、塌陷等缺陷，从而影响最终产品的性能和尺寸精度；另一方面，脱脂工序耗时最长，决定了 PIM 的生产效率及能源利用率^[10]。由于钕及其合金易氧化、碳化，故脱脂不当还会引起碳、氧含量增高，从而降低材料的最终性能。本实验主要针对钕合金的 PIM 脱脂工艺进行研究，以期对 PIM 钕合金产品的制备及生产提供理论基础。

2 实验过程与方法

2.1 实验原料及粘结剂设计

实验用钕合金成分为：Nb - 5W - 2Mo - Zr - 0.1C。将小于 47 μm Nb 粉、2 ~ 5 μm Mo 粉、2 ~ 5 μm W 粉、小于 49 μm 的 WC 粉及 12 μm Zr 粉按照设计成份配料，装于行星球磨罐中，在球料比 10:1、转速 200 rpm 及氩气保护气氛条件下，球磨混合 15 h，得到粒度及成分相对均匀的钕合金粉末，其形貌如图 1 所示。合金粉末分散性较好，细的 W、Mo 等粉末粘附在较粗的 Nb 粉表面上，而且 Nb 粉经球磨后也有了显著的细化及表面球化，这有利于注射工艺及其烧结性能。

根据钕合金易氧化、碳化的特点，决定采用聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 作为粘结剂体系的骨架组元主体，因为与常规的聚丙烯 PP 及聚乙烯 PE 不同，PMMA 受热后为解聚反应，直接分解成单体，从而易于排除，使得其残碳量降低且控制更为容易。设计的粘结剂为多组元蜡基聚合物体系，由石蜡 PW、低密度聚乙烯 LDPE、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 及硬脂酸 SA 等按质量分数 68%、5%、22% 及 5% 组成。

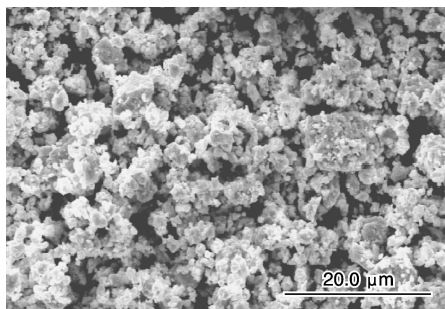


图 1 钕合金粉末形貌图

Fig. 1 SEM image of niobium alloys powder

2.2 实验过程

将球磨制备的钕合金粉末与配制好的粘结剂以占体积 54% 的装载量于开放式炼塑机上 150 °C 混炼均匀，随后再用单螺杆挤出机挤出制粒得到均匀喂料；喂料在

CJ80E 型注塑机以 150 ~ 170 °C 注射温度及 80 ~ 110 MPa 注射压力下注射得到不同厚度的注射坯。

把注射坯体置于带有恒温装置的三氯乙烯溶济槽中进行溶剂脱脂，并考察溶剂温度、时间及试样厚度对脱脂效率的影响；随后再把溶脱后的坯体于管式气氛炉中进行热脱脂，主要考察气氛对热脱脂效率及碳、氧含量的影响。

2.3 测试方法

溶剂脱脂率 K 按下式求得：

$$K = \frac{m - m_i}{m} \cdot \frac{\rho_b(1 - V) + \rho_p V}{\rho_b(1 - V)}$$

其中， m 、 m_i 分别为注射坯及溶剂脱脂干燥后质量； V 为装载量； ρ_p 、 ρ_b 分别为钕合金粉及粘结剂的密度，可由各组成成份计算得出。

采用 JSM - 5600LV 型扫描电镜观察原料粉末及脱脂坯的宏微观形貌；采用 NETZSCH STA 409C 热分析仪对粘结剂进行 DSC 分析；采用 CS - 8800 碳硫分析仪和 TC - 136 氧分析仪分别测定脱脂坯中残余碳、氧含量。

3 结果及讨论

3.1 溶剂脱脂温度及时间对粘结剂脱脂率的影响

脱脂是 PIM 一个极其重要的工序，其工艺一般由所选粘结剂体系中各组元特性所决定。对于实验设计的 68PW - 5LDPE - 22PMMA - 5SA 粘结剂，采用“溶剂脱脂 + 热脱脂”二步脱脂工艺较为合适。先采用溶剂脱脂工艺脱除粘结剂体系中的大部分可溶组元 PW，并形成孔隙结构，再采用热脱脂分批次先后脱除残余的 PW、SA 及骨架组元 LDPE、PMMA，这不但能减少脱脂坯体缺陷产生的机率，也有益于残余碳、氧含量的控制。

图 2 为厚度 1.5 mm 的拉伸样在不同温度的三氯乙烯溶剂中经不同时间的脱脂率曲线。可以看出，不管在何种溶剂脱脂温度下，随着脱脂时间的延长，粘结剂脱除率一开始快速增加，随后增加趋势逐渐变缓，直至达到相对平衡稳定状态。以室温为例，可以把此脱脂曲线相对划分为 4 个阶段，即 I (0 ~ 1 h)、II (1 ~ 4 h)、III (4 ~ 8 h) 及 IV (> 8 h)。第 I 阶段，即溶脱开始时，溶剂浓度高、扩散路径短，注射坯表面粘结剂可快速溶解并扩散于溶剂中，因而脱脂速率极高，属于溶解控制过程；第 II 阶段，随着溶脱的深入，溶剂浓度不断降低，其溶解粘结剂的能力下降，而溶解后的粘结剂扩散至溶剂基体中的路径增长，此时溶剂脱脂速率降低，属于溶解 - 扩散共同控制过程；第 III 阶段，溶剂中粘结剂含量不断增加，溶解及扩散动力进一步减少，而扩散的阻力因路径的增长进一步加大，此时脱脂速率极慢，为扩散控制过程；第 IV 阶段，经过一段时间后，体系在一定温

度下进入平衡状态,脱脂率趋于稳定。

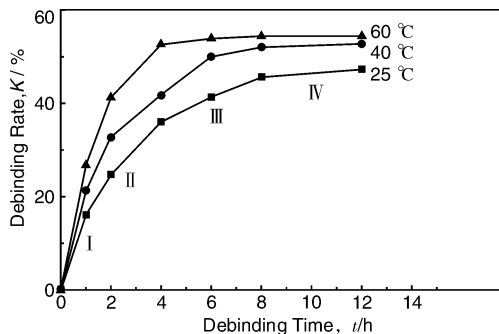


图2 脱脂时间及温度对溶剂脱脂率的影响

Fig. 2 Effects of debinding time and temperature on the debinding rate

图2还显示:在相同的时间里,脱脂温度越高,粘结剂脱出率越大。因为温度越高,分子运动越剧烈,扩散速率越快,所以脱脂速率越快,这也可从温度对脱脂速率曲线中不同阶段影响不同得到证实。在第I阶段,在相同时间里,各温度下的脱脂率差距很小,而在由扩散控制的第II、III阶段,各温度下的脱脂率相差极大,尤其是第III阶段。另一方面,溶剂脱脂温度越高,则体系达到平衡脱脂阶段的时间更短,这有利于提高整个PIM工艺的效率。在25, 40, 60 °C的温度下,体系分别约经8, 6, 4 h达到平衡稳定状态,其平衡溶剂脱脂率分别约为:47%, 52.8%, 54.4%。但溶剂脱脂温度增高,粘结剂中高聚物组元强度变低,其溶剂吸收率增高,又可能产生溶胀现象,从而使坯体出现变形等缺陷的机率增大,而且随温度的增高溶剂损失率也将增加。实验中发现,当温度达到60 °C时,注射体的角边缘即有少量微小的裂纹产生。图3为溶剂脱脂后坯体的SEM图。可见,经溶剂脱脂阶段,可脱除粘结剂中绝大部分的可溶组元,如PW、SA,并形成连通的三维孔隙结构,这有利于下一步的快速热脱脂,缩短整个脱脂工序时间,并减少残碳的形成。而图中粉体间的丝状物为粘结剂中的骨架组元LDPE及PMMA,这种丝状物的存在可维持粉体之间的位置,并使脱脂坯保持其原有的形状及一定强度,减少在搬运过程及热脱脂过程中的变形,从而有利于提高产品成品合格率。

3.2 脱脂坯厚度对溶剂脱脂率的影响

图4给出了厚度为1.5 mm拉伸样及4 mm的矩形样的室温溶剂脱脂曲线。可见,坯体的厚度也是影响溶剂脱脂效率的一个重要因素。在相同的脱脂时间内,厚度较大样品的脱除率小于较薄样品的,这种差距在由扩散控制过程的第II、III阶段尤为明显,且同等条件下其平衡脱除率分别为44%及47%。由前所述,扩散阶段阻

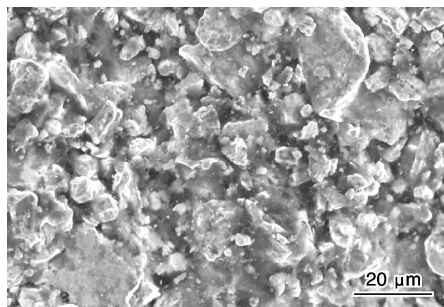


图3 溶剂脱脂坯体断口SEM照片

Fig. 3 SEM micrograph of compact after solvent debinding

力主要来自于溶剂浓度差及扩散路径,样品壁越厚,其扩散路径越长,故其阻力越大,从而使得脱脂效率降低,达到的平衡脱脂率更低,所需时间更长。

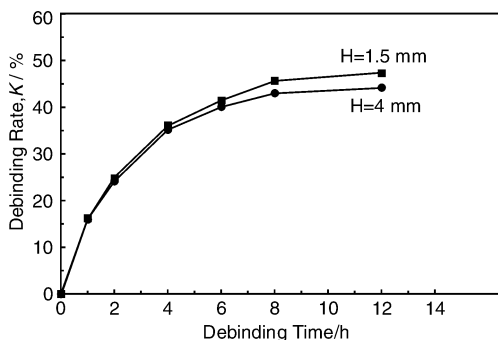


图4 坯体厚度对溶剂脱脂率的影响

Fig. 4 Effect of green thickness on solvent debinding rate

3.3 粘结剂热分解曲线及其热脱脂工艺制定

热脱脂工艺路线的制定一般要根据粘结剂各组元的热分解性能而定。图5给出了实验设计粘结剂68PW-5LDPE-22PMMA-5SA的DSC差热分析曲线。可知,DSC曲线在70 °C出现一个吸热峰,对应于PW及SA的熔点;在127 °C处出现的吸热峰对应了LDPE及PMMA的玻璃转化点温度,也有可能是吸附于粘结剂中的水分子挥发脱除温度;而在256 °C出现的一个面积最大的放热峰,则代表着PW的剧烈热分解温度点;而418 °C及488 °C处的放热峰则分别代表LDPE及PMMA的剧烈热分解温度点。

根据粘结剂DSC曲线,并考虑到先前的溶剂脱脂已脱除大部分可溶组元PW并形成连通孔隙,制定如图6所示的热脱脂工艺。首先以5 °C/min快速升温到120 °C略加保温以脱除坯体吸附的水份,防止水份对钎合金粉末进行高温氧化;随后以1.7 °C/min慢速升至280 °C并保温60 min,以充分脱除残余的PW及SA等低分子组元,并进一步形成顺畅的液体或气体流动通道,之后则可以略快的升温速度分别加热到420 °C及500 °C并分别保温,以脱

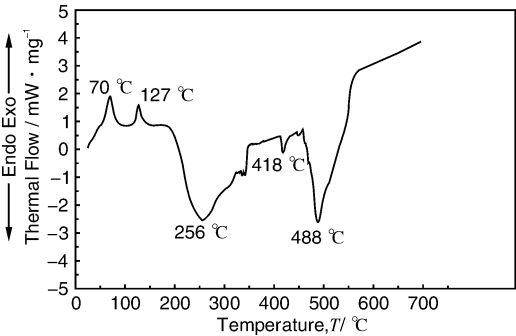


图 5 粘结剂的 DSC 热分析曲线

Fig. 5 The DSC thermal analysis of binder

除坯体中的 LDPE 及 PMMA 组元；最后则快速升温至 1 100 °C，使钕合金粉末产生一定的预烧，形成具有一定强度的坯体，以减少烧结搬运中的损害，提高成品率。脱脂耗时仅为 7.5 h，提高了整个 PIM 的生产效率。

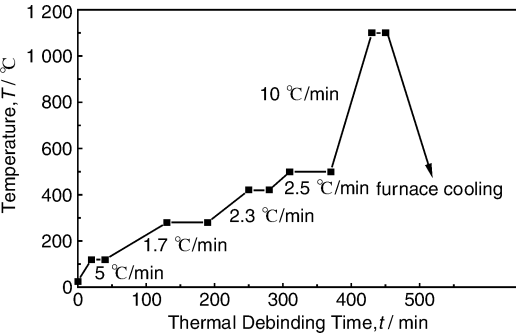


图 6 热脱脂曲线

Fig. 6 The curve of thermal debinding

3.4 热脱脂气氛对脱脂坯体残余碳、氧含量影响

不管是在氩气、氮气还是真空(10⁻²Pa)下，采用上述热脱脂升温工艺，都能成功得到一定强度且无变形的脱脂坯，但其最终碳、氧含量却有一定的差别，结果如表 1 所示，这种差别的存在无疑会影响其后继烧结致密化过程及材料的最终性能。

表 1 热脱脂气氛对脱脂坯残 C、O 含量的影响

Table 1 Effect of thermal debinding atmosphere on the content of residual carbon and oxygen

Debinding atmosphere	Argon	Nitrogen	Vacuum
$w_C/\%$	0.23	0.21	0.18
$w_O/\%$	0.32	0.42	0.25

由表可知，在真空气氛下，由于热脱脂处于负压状态，高聚物裂解的低分子液体及气体能在毛细管力及真空负压抽力共同作用下易于排除，因而其粘结剂脱除效率较高，其残 C、O 含量均较低，有利于后继烧结材料

性能的提高；而在 N₂ 中热脱脂，其 C 含量较低，但 O 含量则较高，这可能与 N₂ 的露点较高有关，气氛中的微量水份的存在有利于高聚物的裂解脱除，从而使残 C 量降低，但无疑会使 O 含量升高；在高纯 Ar 气下脱脂效率则介于两者之中。因而对于钕合金而言，采用真空脱脂对残 C、O 含量的控制是有利的。

4 结 论

(1) 针对钕合金粉末易氧化、碳化特性，设计了一种低残碳量粘结剂体系，其组成为：68% PW - 5% LDPE - 22% PMMA - 5% SA；

(2) 采用“溶剂脱脂 + 热脱脂”二步脱脂工艺，以三氯乙烯为溶剂，在脱脂温度为 40 °C，溶剂脱脂 6 h，即可使粘结剂脱除率达到 52.8%，形成三维连通孔隙结构，这既可使后继热脱脂时间缩短至 7.5 h，又有利于残碳量的控制；

(3) 以粘结剂的 DSC 差热分析结果为理论指导依据，可快速制定出合理的热脱脂工艺路线，当采用 10⁻² Pa 真空气氛时，能很好地控制脱脂的残余 C、O 量，分别为 0.18%、0.25%。

参考文献 References

[1] Feng Jingsu(冯景苏). 钕应用的新进展[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 1994, 23(3): 7-12.

[2] Oakes J J. Refractory Metals and Their Applications[J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 2005, 41(2): 17-19.

[3] Qu Naiqin(屈乃琴). 钼钕及其合金与应用[J]. *Rare Metal and Carbide Alloy*(稀有金属与硬质合金). 1998, 133(6): 48-54.

[4] Wang Hao(王 镐). 高温钕合金[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), 1999, (6): 9-12.

[5] Malen R R, Uhlenhut H. Advances in P/M-Niobium Products [J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 2005, 41(2): 31-35.

[6] Gao Jianxiang(高建祥). 金属粉末注射成形技术的最新研究动态与发展趋势[J]. *Carbide Alloy*(硬质合金), 2003, 20(1): 56-60.

[7] Guo S B, Duan B H, He X B, *et al.* Powder Injection Molding of Pure Titanium[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(3): 261-265.

[8] Ahn S, Jin P S, Lee S W, *et al.* Effect of Powders and Binders on Material Properties and Molding Parameters in Iron and Stainless Steel Powder Injection Molding Process[J]. *Powder Technology*, 2009, 193(2): 162-169.

[9] Gaurav A, Park S J, Smid I. Development of Niobium Powder Injection Molding: Part I. Feedstock and Injection Molding[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2006, 24: 253-262.

[10] German R M, Translated by Qu Xuanhui(曲选辉). *Powder Injection Molding*(粉末注射成形)[M]. Changsha: Central South University Press, 2001.