

注射成形 97W-2Ni-1Fe 重合金的研究 *

曲选辉 李益民 李志林 黄伯云

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要 制备了几种不同粉末装载量的 97W-2Ni-1Fe 重合金注射成形喂料, 对这些喂料的流变学行为进行了研究, 测量了烧结后产品的力学性能和烧结过程中的收缩. 研究表明喂料的流变学行为可用假塑性体来描述, 注射成形所得合金的力学性能优于传统压制/烧结所得合金, 当粉末装载量(体积分数, %)为 47 时合金力学性能最好. 成形坯在烧结过程中的收缩基本各向同性, 产品的尺寸偏差小.

关键词 注射成形, 97W-2Ni-1Fe, 粉末装载量

中图分类号 TG146.4, TF124.39

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)02-0159-62

INJECTION MOLDED 97W-2Ni-1Fe HEAVY ALLOY

QU Xuanhui, LI Yimin, LI Zhilin, HUANG Baiyun

The state Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

Correspondent: QU Xuanhui, professor, Tel: (0731)8879048, E-mail: xhqu@mail.csut.edu.cn

Manuscript received 1998-10-23

ABSTRACT 97W-2Ni-1Fe heavy alloy feedstocks with different powder loadings were prepared for injection molding. The rheological behavior of these feedstocks was studied. The mechanical properties of as-sintered parts and the shrinkage during sintering were measured. The results showed that the rheological behavior of these feedstocks could be described as pseudoplastic fluid. The mechanical properties of the injection molded alloy were superior to those of alloy prepared by conventional press/sinter process. There is an optimal powder loading of 47(volume fraction,%) with the best mechanical properties. The shrinkage during sintering was isotropical and the tolerances of products were small.

KEY WORDS injection molding, 97W-2Ni-1Fe, powder loading

金属注射成形 (metal injection molding, MIM) 是一种源于塑料注射成形的新型粉末冶金近净成形技术. 它能直接成形复杂形状的金属或陶瓷零部件. 而且由于喂料熔体流动充模, 成形坯就可以避免传统粉末冶金压坯中存在的密度梯度现象 [1-3].

钨基重合金广泛应用于医疗器件、军工和科学实验装置等方面 [4,5]. 随着科技的发展, 要求重合金零件具有越来越复杂的形状. 对压制/烧结的重合金进行机加工来制得复杂形状的零件会使制造成本大幅度提高, MIM 技术为解决这些问题提供了有效的途径, 而且由于还原法生产的常规 W 粉可用于注射成形, 这较低合金钢和不锈钢材料体系的注射成形具有原材料成本低的优势. 本文采用几种不同粉末装载量的 97W-2Ni-1Fe(质量分数, %, 下同) 喂料, 制备了

MIM 标准拉伸试样和后弹芯, 并研究了喂料流变学行为、合金力学性能和产品尺寸精度.

1 实验过程

实验所用的金属粉末有 W 粉、Fe 粉和 Ni 粉, 表 1 列出了其主要性质. 粘结剂主要组元有聚苯乙烯 (PS), 聚丙烯 (PP) 和植物油 (VO). 首先将重量比为 97:2:1 的 W 粉、Ni 粉和 Fe 粉在 V 型混合料器中预混合 8 h, 粘结剂由重量比为 50:30:20 的 PS, PP 和 VO 混合而成. 在 LH 60 塑料混合装置中将一定量预混合好的粉末和粘结剂一起混炼 4 h 制得粉末装载量(体积分数, %, 下同) 分别为 45, 47, 50 和 55 的四种喂料. 喂料经挤压制粒后在 SZ-28/250 型注射成形机上注射得到成形坯, 成形坯在溶剂中浸泡 2 h, 以脱去 PS 和 VO, 然后干燥 1 h, 接着在 H₂ 气氛下将剩余的粘结剂进行热脱脂. 在 Mo 丝炉中烧结, 温度为 1530 ℃, 保温 2 h. 用 MIM 工艺制备了 MPIF 标准拉伸试样和一种后弹芯, 为便于比较还用传统压制/烧结工艺制备了 97W-2Ni-1Fe 拉伸试样. 采用 Instron 3211 毛

* 国家 836 高技术计划项目 715-009-0090

收稿日期: 1998-10-23

作者简介: 曲选辉, 男, 1960 年生, 教授, 博士

表 1 金属粉末的性质*
Table 1 Characteristics of metal powders*

Powder	Particle size, μm	ρ_{app} , g/cm^3	ρ_{tap} , g/cm^3	Shape	Impurity		
					C	O	N
W	2.9	3.64	6.00	Irregular	0.02	0.005	—
Ni	2.6	0.75	1.95	Spherical	0.1	0.3	0.1
Fe	4.0	1.64	2.99	Spherical	1.5	1.5	0.3

* ρ_{app} — apparent density, ρ_{tap} — tap density

细管流变仪测量喂料的粘度。毛细管的直径 1.27 mm, 长 76.2 mm(长径比 60)。用 Instron 材料试验机测量了合金力学性能, 并对后弹芯各方向的尺寸收缩率进行了测量。

2 实验结果与讨论

2.1 喂料的流变学性能

注射成形工艺中, 喂料的流变学性能是影响充模稳定性和均匀性的关键因素。对喂料流变学性能的评价基于喂料的粘度以及粘度对剪切速率和温度的敏感性。表 2 列出了装载量为 47 的喂料粘度, 粘度值表明了喂料的流动性, 粘度值越低, 喂料的流动性越好。从表 2 中可以看到喂料的粘度随剪切速率和温度的升高而降低, 符合假塑性体流变行为。

表 2 不同温度和剪切速率下装载量为 47 喂料的粘度

Table 2 Viscosities (Pa·s) of the feedstock with the powder loading of 47

Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Shear rate, s^{-1}					
	3.543	11.81	35.43	118.1	354.3	1181
170	1761	1028	604.9	318.5	112.4	47.94
180	1588	924.9	454.9	246.5	107.6	47.28
190	1216	902.0	446.9	170.9	101.3	39.71

对于假塑性体有

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

式中 η 是粘度, $\dot{\gamma}$ 是剪切速率, k 是常数, n 是小于 1 的幂律指数。 n 值越小, 粘度随剪切速率增大而下降得越快, 它反映粘度对剪切速率的敏感性。注射成形是在压力和温度的作用下进行的, 粘度随剪切速率升高而迅速降低, 这对于成形是非常有利的, 特别是对于复杂形状的异型件。从图 1 中可以得到喂料在 170 $^{\circ}\text{C}$, 180 $^{\circ}\text{C}$ 和 190 $^{\circ}\text{C}$ 时 n 值分别为 0.409, 0.423 和 0.458。粘度对温度的敏感性可用 Arrhenius 公式来表达^[6]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(E/RT) \quad (2)$$

式中, E 是粘流活化能, R 是气体常数, T 是温度, η_0 是参考粘度。 E 反映了温度对喂料粘度影响的大小。 E 值小时粘度对温度的敏感性就小, 注射成形时温度的波动就不会对注射成形件的质量造成大的影响, 这对于注射成形是很有利的。在剪切速率为 1181 s^{-1} 时 (MIM 常用剪切速率范

围), 作粘度与温度的关系图 (见图 2), 可得喂料的粘流活化能为 16.1 kJ/mol。

2.2 注射成形重合合金的力学性能

图 3 是不同粉末装载量喂料制得的 MIM 97W-2Ni-1Fe 合金的断裂强度、延伸率、硬度和密度与装载量的关系曲线。从图 3 中可以看到合金的强度、延伸率和硬度首先均随着粉末装载量的增加而上升, 粉末装载量到达 47 时最高, 随后则随粉末装载量的继续升高反而下降; 密度则随粉末装载量的增加而持续升高。

烧结产品的致密度严重影响产品的力学性能。粉末装载

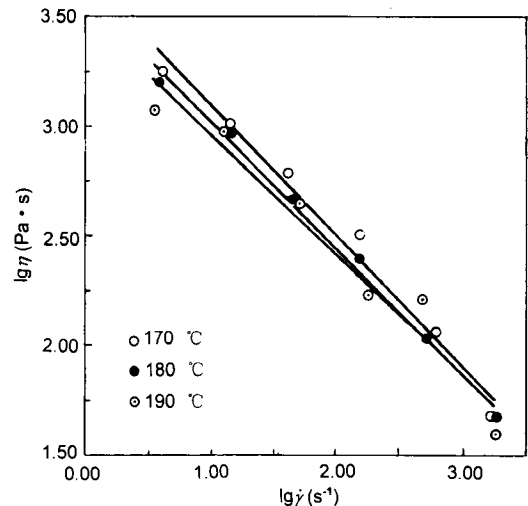


图 1 不同温度下粘度与剪切速率的关系
Fig.1 Correlation of viscosity and shear rate

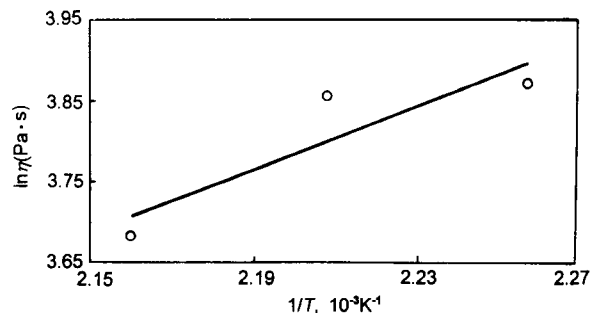


图 2 粘度与温度的关系
Fig.2 Correlation of viscosity and temperature

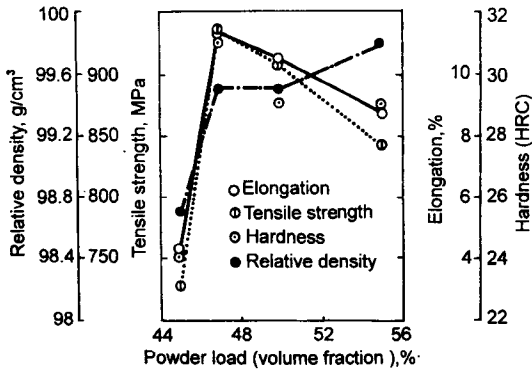


图 3 合金力学性能与装载量的关系

Fig.3 Correlation of the mechanical properties and powder loading

量低时, 烧结过程中产品致密化很困难. 装载量为 45 的喂料制得的试样烧结后只有理论密度的 98.7%, 而装载量为 47 的喂料则达到了 99.5% 的理论密度, 这种密度的差异导致了产品力学性能的差异. 另外, 尽管装载量为 50 和 55 的喂料所制得材料的密度高, 但其力学性能还稍逊. 这是因为装载量过高时, 粉末烧结时迁移路径短, 烧结速率大. 由粉末装载量 47, 50 和 55 的喂料所制得合金的致密度分别为

99.5%, 99.6% 和 99.8%. 从粉末装载量 47 升至 55, 致密度提高很少, 晶粒尺寸则从 40 μm 增大为 80 μm (见图 4). 这是导致合金力学性能下降的主要原因. 另一个可能的原因是, 装载量太高时粘结剂量太少而导致粘结剂在成形坯中分布不均匀, 在随后的脱脂和烧结过程中产生应力集中而出现一些微裂纹和微孔隙, 使得烧结后产品组织的均匀性降低所造成的. 表 3 给出了 MIM 工艺和压制 / 烧结工艺所制得材料的力学性能对比. 可以看出 MIM 制得材料的性能优于同一烧结条件下压制 / 烧结工艺制得材料的性能. 图 5 是两者断口的扫描照片. 压制 / 烧结样品的断口是典型的沿晶断裂, 而 MIM 样品的断口则存在部分穿晶断裂现象, 部分裂纹穿过强度高的钨颗粒, 从而使得材料具有高的强度和好的延伸率. 钨颗粒相互接触处是断裂裂纹最易产生的地方, 降低钨颗粒之间的连接是提高合金性能的有效途径, 特别是

表 3 压制 / 烧结材料和 MIM 材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties comparison of the parts prepared by MIM process and press/sinter process

Process	σ_b , MPa	$\sigma_{0.2}$, MPa	δ , %	HRC
MIM	936	649	11.4	31
Press/sinter	604	524	3.0	24

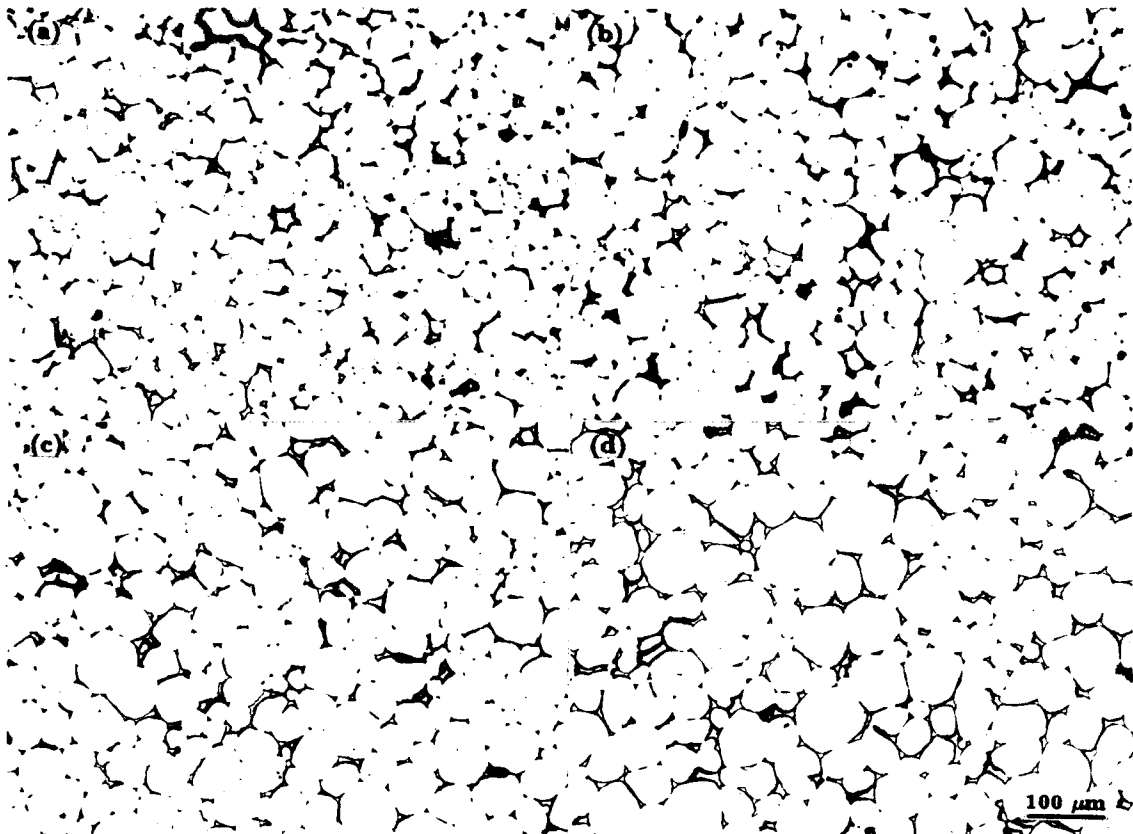


图 4 不同粉末装载量喂料制备的 97W-2Ni-1Fe 合金金相照片

Fig.4 Optical photographs of 97W-2Ni-1Fe alloy prepared by feedstocks with different powder loadings (volume fraction,%)

(a) 45 (b) 47 (c) 50 (d) 55

对于高 W 含量 (>95%) 的重合金, 与传统压制 / 烧结工艺相比, MIM 工艺增加喂料混炼工序, 混炼过程中添加了大量的有机粘结剂和表面活性剂, 这可以消除压制 / 烧结工艺干混时由于密度差异造成的比重偏析, 使 Ni 粉和 Fe 粉均匀地分布在钨颗粒的周围, 从而在烧结时产品内部均匀地产生液相, 减少 W 颗粒间的连接。这是 MIM 工艺制得合金的力学性能优于压制 / 烧结工艺的主要原因。

2.3 尺寸精度

图 6 是后弹芯的剖面图, 表 4 列出它在几个主要方向

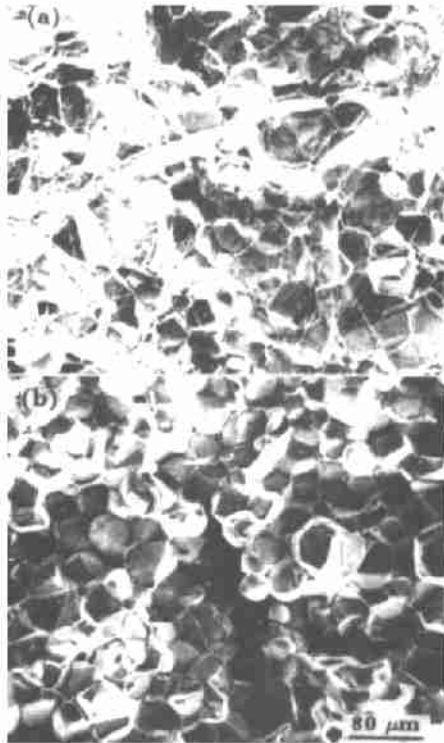


图 5 合金断口 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of tensile test bars fracture surfaces

(a) MIM (b) press/sintering

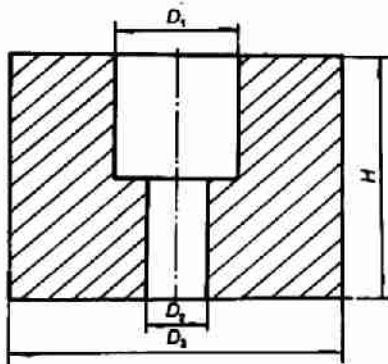


图 6 后弹芯剖面图

Fig.6 Schematic figure of the cartridge core

上的尺寸收缩率。从表 4 中可以看到, 虽然各方向收缩率存在少许差异, 但基本上收缩各向同性, 且各方向本身尺寸偏差很小。

表 4 后弹芯各主要方向的收缩率

Table 4 Shrinkage rates of several main dimension for the cartridge core

Characteristics	Cartridge core			
	D_1	D_2	D_3	H
As-molded, mm	3.85	1.80	9.70	7.75
As-sintered, mm	3.02	1.41	7.60	6.06
Shrinkage, %	21.56	21.67	21.65	21.80
Deviation of dimension, mm	± 0.01	± 0.01	± 0.02	± 0.02

3 结论

(1) 喂料的粘度随剪切速率的增大而下降, 其流变学行为可用假塑性体来描述, 即 $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$ 。

(2) 当粉末装载量为 47 时, MIM 97W-2Ni-1Fe 重合金的力学性能最好, 其断裂强度、屈服强度、延伸率和硬度分别达到 936 MPa, 649 MPa, 11.4% 和 HRC 31。

(3) 由于 MIM 工艺加入大量的有机粘结剂, 消除了干混过程中的比重偏析而使得 Ni 粉、Fe 粉均匀分布在 W 粉的周围, 烧结时产品内部均匀地产生液相, 从而获得理想的组织。MIM 工艺制得的 97W-2Ni-1Fe 合金力学性能优于压制 / 烧结工艺所制得的合金力学性能。MIM 产品的收缩基本上各向同性, 产品尺寸偏差小。

参考文献

- [1] German R M. *Powder Injection Molding*. Princeton, NJ: MPIF, 1990: 4
- [2] Chung C I, Rhee B O. In: Gasbarre T G, Jandeska W F eds., *Advances in Powder Metallurgy*, Princeton, NJ: MPIF, 1989; 3: 67
- [3] Dowding R J, Kasonf, Zenger D. In: Cadle T M, Narasimhen K S eds., *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Princeton, NJ: MPIF, 1996: 19
- [4] Bose A, Dowding R J, Allon G M. In: Booker P H, Gasparovich J, German R M eds., *Powder Injection Molding Symposium*. Princeton, NJ: MPIF, 1992: 261
- [5] Bose A, Zhang H, Remp P, German R M. In: Andreotti E R, McGeehan P J eds., *Advances in Powder Metallurgy*. Princeton, NJ: MPIF, 1990; 3: 401
- [6] Lan L W. *Physics of Polymer*. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1993: 84
(蓝立文. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1993: 84)