

新成形剂流变性能及其热脱脂特性^①

周继承^{†, ††} 黄伯云[†] 吴恩熙[†] 曲选辉[†] 李益民[†]

[†] (中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

^{††} (长沙铁道学院, 长沙 410075)

摘要 对新开发的几种硬质合金挤压成形剂的流变性能与脱脂行为进行了深入的研究, 发现成形剂的设计及混炼决定其流变性能与脱脂行为, 合理地选择成形剂的组成及配比是挤压成形新工艺技术的关键。实验条件下测得成形剂组织均匀, 粘流活化能在 80~ 115kJ/mol 之间, 粘度对温度的依赖性较小; 在热脱脂时, 成形剂脱除速率较均匀, 便于工艺制定与控制。

关键词 挤压成形 成形剂 流变学 热脱脂

中图法分类号 TF124.1 TF124.34

成形剂在粉末挤压成形工艺中起着增强流动与维持形状的基础作用^[1], 组成配比及混炼是粉末挤压成形工艺的关键与核心^[2]。任何一种粉末对诸于分散剂、稳定剂、粘度改善剂、流动性改善剂等添加剂都有其最佳选择, 现有单一品种高分子化合物材料均难以满足成形工艺对成形剂功能的多方面要求; 目前新成形剂体系都采用多组元设计^[3-5], 以便能方便地改变其流变行为与热脱脂特性。一种合理设计的成形剂体系, 必须在满足成形过程对喂料流动性参数要求的前提下充分考虑脱脂过程对挤压坯块形状的影响, 对成品显微结构及其效能的影响, 对工艺操作难易程度及其工艺稳定性等的影响^[6, 7]。本文主要考虑影响该工艺的流

变性能与脱脂行为这两个关键因素, 配制了几种组成与配比不同的新成形剂体系, 分别测量了它们的流变学重要参数——表观粘度及其热脱脂特性和混合物的均一性。通过实验研究, 对其变化及现象发生的原因与机理进行了较深入的探讨。

1 实验

本实验采用加热熔融与溶剂溶解相结合的方法, 将多组元新成形剂的各组元按设计的比例以一定顺序制备成了细观均一的混合物。部分成形剂采用 XSS-300 流变仪混炼。成形剂的设计参数如表 1 所示。对制备的 5 mm × 5 mm

表 1 成形剂设计

Table 1 Formulation of formative agents

No.	Formulation W/O	Solvent	Temp. & time
b- 7	20/PS ₁ + 78/PW+ 2/SA	Solvent A(150 mL)	90 °C/2 h+ 130 °C/1 h
b- 8	20/PS ₂ + 78/PW+ 2/SA	Solvent A(150 mL)	90 °C/2 h+ 130 °C/1 h
b- 10	20/PS ₂ + 70/PW+ 2/SA+ 8/PT	Solvent B(150 mL)	90 °C/2 h+ 130 °C/1 h
b- 11	20/PS ₂ + 70/PW+ 2/SA+ 8/PT	Solvent A(150 mL)	90 °C/2 h+ 130 °C/1 h
b- 13	20/PS ₂ + 70/PW+ 2/SA+ 8/PT	No	90 °C/2 h+ 130 °C/1 h
b- 14	20/PS ₃ + 70/PW+ 2/SA+ 8/PT	No	90 °C/2 h+ 130 °C/1 h

① 国家自然科学基金资助项目 59634120 收稿日期: 1997- 10- 07; 修回日期: 1998- 01- 12 周继承, 男, 34 岁, 博士

× 30 mm 条状成形剂试样, 在液氮温度下进行脆断, 然后在断口上喷碳, 于常温下用扫描电子显微镜(SEM)观察了它们的断口形貌, 用以鉴别成形剂的混炼效果。

采用球体转动法测量了新成形剂的粘度, 仪器以标准硅油标定。转球直径 18.1 mm, 转球周期为 5.49s, 相应剪切速率为 $1.41s^{-1}$, 粘度测量结果如表 2 所示。

表 2 成形剂的粘度(Pa·s)

Table 2 Viscosity of formative agents

No.	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
b- 7	> 100	> 100	79.07	17.11	2.44	0.535	0.298
b- 8	> 100	> 100	26.85	5.17	1.433	0.499	0.279
b- 10	> 100	> 100	33.10	4.78	1.28	0.422	0.254
b- 11	> 100	> 100	55.80	6.11	1.191	0.327	0.158
b- 13	> 100	60.16	5.72	1.636	0.449	0.047	< 0.001
b- 14	28.52	2.46	0.509	0.083	0.001	< 0.001	< 0.001

对制备好的新成形剂, 用 Dupont 9900 TGA 热失重分析仪测量了等速升温热失重曲线。实验过程中通高纯氮气, 其流量为 100 mL/min, 氮气能将成形剂挥发分解产物及时从试样表面带走。对各组成形剂试样其加热升温速率均控制在 5 °C/min。

2 实验结果与讨论

2.1 多组元成形剂的均一性观察、粘度测量结果分析

对于 b- 7 与 b- 8 和 b- 10 与 b- 11 以及 b- 13 与 b- 14 三组成形剂配方, 在设计时主要考虑了高聚物 PS 的分子量和结构差异以及溶剂与低分子量组元等的影响。PS₁ 的分子量约为 PS₂ 的分子量的 2 倍。PS₃ 与 PS₂ 除分子量有差异外(PS₃ 之分子量较 PS₂ 约小 40%), 其部分分子链段结构也不同。对于各种配方, 通过加热至一定温度能使成形剂各组分熔融混匀。

对前述条件下制备出的成形剂取样制成长条型试样, 用 SEM 观察了其细观组织(图 1)。发现经过表 1 所列条件下的混融后, 成形剂各

组元已形成细观均一的混合物, 但加入适当的溶剂则能更好地达到细观组织均一的目的。实验时还发现高聚物分子量太大不利于混合均匀。同一配方设计的成形剂 5 次取样所做的重复条件热失重分析表明, 制备出的成形剂宏观上也是均匀分布的。

本实验粘度的测量是先将温度匀速缓慢升至最高测量温度, 待实测温度符合要求后, 逐点测量, 渐次将温度缓慢降低至熔体变成粘稠体而不能测出粘度为止(表 2)。由实验结果看出, 温度低于 120 °C 时部分样品的粘度已很大, 某些组元可能已凝聚, 如 b- 7 试样在 125 °C 时其粘度就超过 50 Pa·s。相反, b- 14 温度降至 75 °C 时粘度才达 50.7 Pa·s。分析表 2 粘度测量结果, 发现低分子量组元及其含量的改变能有效地改变成形剂的粘度; 如 b- 8 与 b- 10 比较, b- 11 与 b- 13 比较, 主要因为低分子量组元含量的改变和低分子量组元分子量的改变导致粘度发生变化; 由大分子量高聚物制得的成形剂粘度也大, 如 b- 7 与 b- 8 比较、b- 13 与 b- 14 比较, 主要因为高聚物 PS 分子量的改变引起粘度发生变化; 溶剂的改变也能使成形剂的粘度变化(虽然测量时溶剂 99% 以上已挥发)。就表 2 所列各配方而言, 温度在 140~ 200 °C 之间所测得的结果能更好地反映成形剂体系的粘流特性, 下面的数据拟合与分析主要针对这一温区的测量结果而进行。

2.2 成形剂粘度及粘度-温度关系式

上述配方的成形剂高温混合后 99% 以上的溶剂已挥发。新成形剂体系主要由低分子量组元和高分子量组元 PS 构成。从流变学角度考虑, 大多数高聚物熔体不服从牛顿定律, 切应力与切变速率之间不呈线性关系, 即其流变本构方程为非牛顿型。目前采用较多能较好地反映材料本质的流变方程为由 Ostwald 与 De-waele 提出的经验方程^[8]:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{1}$$

式中 τ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, K 和 n 为材料常数。

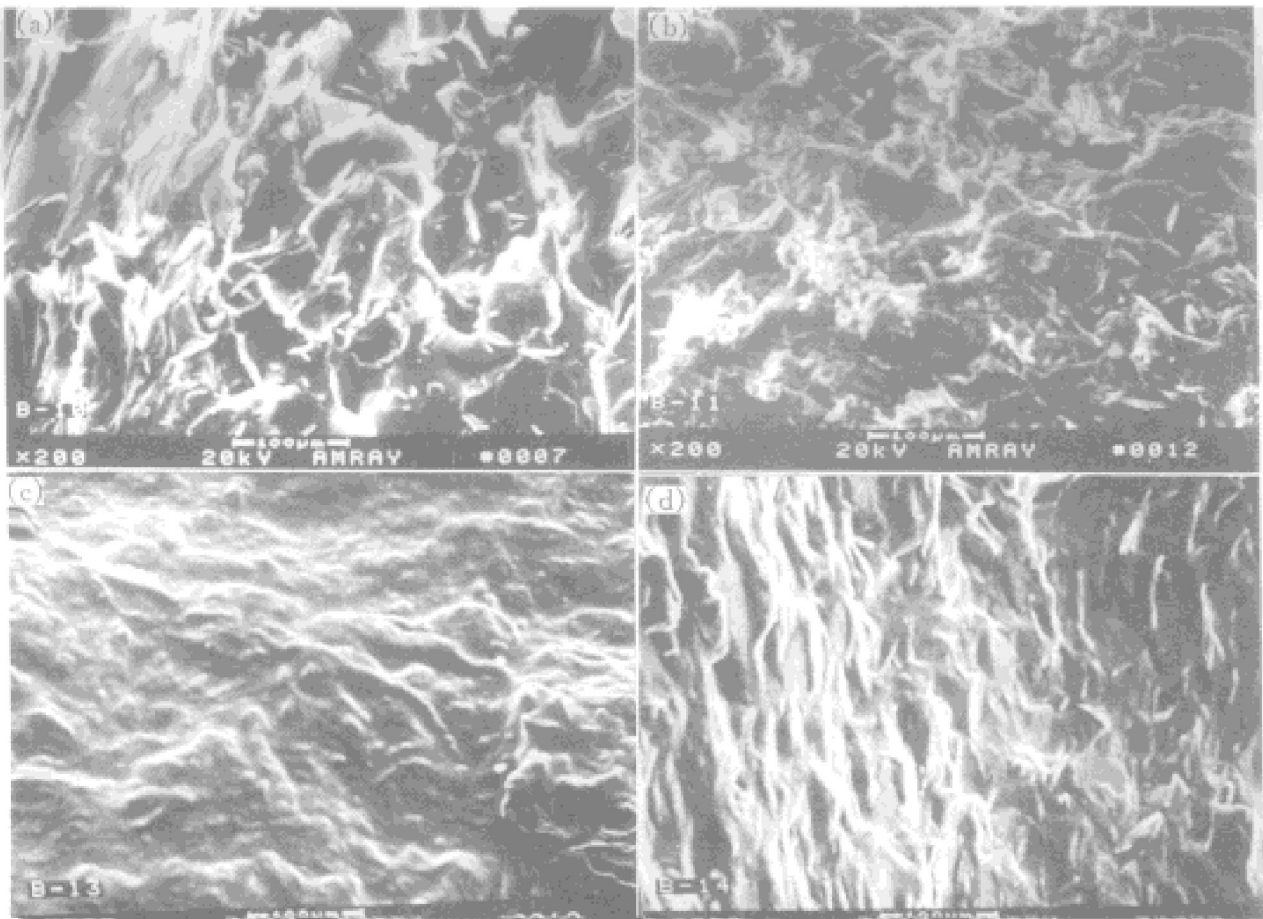


图1 成形剂的SEM照片

Fig. 1 SEM photographs of the sections of formative agents

(a) —b- 10; (b) —b- 11; (c) —b- 13; (d) —b- 14

式(1)可改写为 $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \cdot \dot{\gamma}$, 如令

$$\eta_v = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

则

$$\tau = \eta_v \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

式(2)定义的 η_v 称为表观粘度。

对一般高聚物熔体, $n < 1.0$ 。由此可见, 表观粘度不是一个不变的常数, 而是随剪切速率大小变化的。本实验粘度测量中, 测得的正是由式(2)定义的随剪切速率而变化的表观粘度, 并不是不变的常数 K 。

高聚物熔体的粘度受温度的影响很大, 一般情形是粘度随温度的提高而减小。因为当温度升高时, 高聚物分子中链段活动能力增强, 体积膨胀, 分子间相互作用减小, 流动性增大。在温度比 T_g (玻璃化温度) 高很多的情况下, 聚合物熔体(及其混合物)与温度的依赖关系与低分子材料一样, 可用阿累尼乌斯(Ar-

rhenius) 方程表示:

$$\eta = A \exp(E/RT) \quad (4)$$

式(4)中 A 为与物质有关的常数, R 为普适气体常数, T 为绝对温度, E 为粘流活化能。

为方便数据处理, 把方程(4)改写成对数形式

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

如以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图, 则得一条直线, 其斜率即为 E/R 。粘流活化能 E 愈大, 直线的斜率愈大, 也即是温度对粘度的影响越大。

对 b- 8, b- 10, b- 14 三种配方的成形剂, 将测得的实验数据按式(5)用最小二乘法拟合, 可求得其粘流活化能分别为 79.44, 80.25, 115.9 kJ/mol。针对其中的 b- 8 与 b- 14 两组成形剂, 采用半对数坐标系将表观粘度测量值的对数与绝对温度的倒数作图, 可得

图2所示的实测点。图中的直线据式(5)并采用上述活化能数值而作出。以上结果说明b-8与b-10的粘度对温度的依赖性小,有利于挤压工艺的稳定;而无溶剂制得的成形剂b-13及b-14的粘流活化能较大,可见加入溶剂可改善粘度-温度特性。

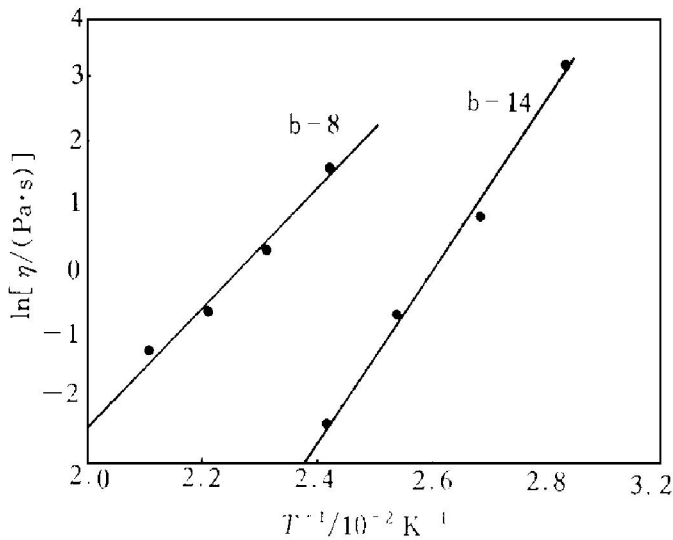


图2 成形剂粘度对温度的依赖关系

Fig. 2 Curves of formative agent's viscosity vs temperature

2.3 成形剂的热脱脂行为研究

根据对成形剂的混炼工艺与流变行为的观察及研究可以认为b-8, b-10, b-14三种配方相对更能满足粉末挤压成形工艺对成形剂的综合要求。

据此对上述三种试样做了热失重(TG)分析。所测结果如图3所示。3种成形剂当温度达600℃时都基本挥发,分解完毕。3种成形剂挥发脱除速率都较均匀,特别是低温区脱脂速率均较慢,这种特性十分有利于脱脂初期微细通道的形成并最终制成高质量、无微孔与少裂纹的脱脂预烧结体。b-8与b-10的分段脱脂特性与成形剂各组元比例含量十分吻合,说明微观上低分子量组元与高聚物PS₂未形成分子级的吸附,二者只形成了细观均一的混合物。而从b-14热失重曲线分析,有理由认为部分低分子量组元进入高聚物PS的支链间隙,形成有效的分子吸附,从而使其脱脂行为明显有别于前二者。温度高于300℃时,其被

热分解的物质是一种微相均匀的混合物,与单独的PS₃的热分解特性并不相同。b-14的这种热失重速率更加均匀的特性有利于更快将成形剂全部脱除,这对提高粉末挤压成形产品的性能价格比十分重要。

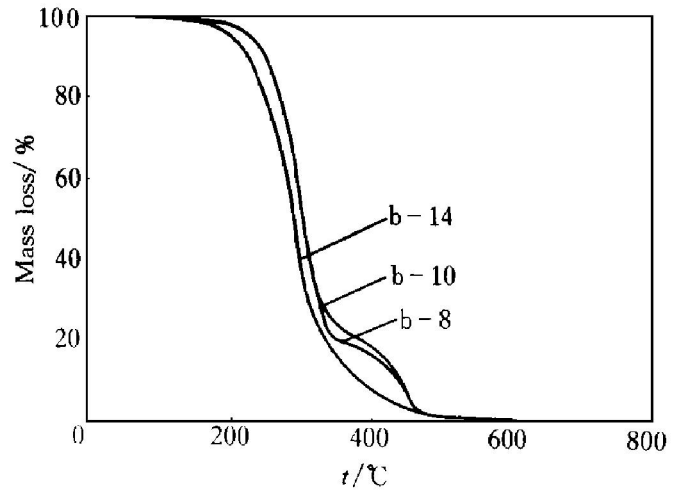


图3 成形剂的热失重(TG)分析曲线

Fig. 3 TG curves of formative agents

3 结论

新成形剂配方设计使得混炼工艺变得简单易行,能制备出宏观与细观都均相的多组元成形剂。

新成形剂设计的多组元方案,可避免成形剂在某一较小温区大量挥发,达到热失重速率较均匀的目的,这十分有利于脱脂工艺的制定与实施。通过对成形剂各组元及其含量的设计与调整,再考虑不同的粉末特性对成形剂的具体要求,可筛选出像b-10这样的粘度对温度的依赖性小,从而有利于挤压过程顺利平衡实施的最优化配方,达到高效、优质生产出挤压毛坯的目的,从而最终生产出优质的粉末挤压成形产品。

REFERENCES

- 1 Herman E A. Advances in Powder Metall, 1990, (3): 233.
- 2 Zhou Jicheng(周继承) et al. Materials Review(材料导报), 1997, (6): 13.
- 3 Angermann H H, van Der Biest O O. Int J Powder

- Metall, 1993, 29(3): 239.
- 4 Zhen Guoliang(郑国良) *et al.* Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 1992, (109): 39.
- 5 Angermann H H *et al.* Int J Powder Metall, 1994, 30(4): 445.
- 6 Zhou Jicheng *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(4): 107.
- 7 Arnold R E and Wiech R E. ASM Handbook, 1990, (7): 495.
- 8 Tanner R I. Engineering Rheology. Oxford Charenden Press, 1985: 14.

RHEOLOGICAL AND THERMAL DEGREASING CHARACTERISTICS OF NOVEL FORMATIVE AGENT

Zhou Jicheng, Huang Baiyun, Wu Enxi, Qu Xuanhui and Li Yiming
*State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

ABSTRACT Rheological and thermal degreasing characteristics about several kinds of novel formative agent system used for hardmetal powder extrusion molding have been studied deeply. The formative agent's design and its mixing decide their rheological properties and degreasing behaviours. The formative agent's components and formulations which have been selected carefully and reasonably are the key to the new PEM(powder extrusion molding) technology. Under the experimental conditions, the formative agent's microstructures are homogeneous phase; the viscous flow activation energies are 80~ 115 kJ·mol⁻¹; the formative agent's viscosity is little dependent on temperature, and the formative agent's thermal removal rates are also even during the degreasing temperature range. These properties are very useful for the technical control.

Key words PEM formative agent rheology thermal degreasing

(编辑 朱忠国)