

[文章编号] 1004- 0609(2002)01- 0001- 13

增塑粉末挤压成形新技术^①

周继承, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘要] 以硬质合金材质体系为对象, 针对目前主要的一类挤压成形设备—真空螺杆挤压机, 开发出了一种增塑粉末挤压成形新技术。从理论上系统分析了成形过程的物理本质及粘结剂非等温热脱脂机理与动力学, 并推导出了一系列流变学材料函数。理论分析与实验相结合, 开发出了一种多组元新粘结剂设计与制备技术, 优化了挤压工艺参数, 制备出了直径 20 mm 的硬质合金挤压棒。

[关键词] 增塑粉末挤压成形新技术; 粘结剂; 热脱脂; 流变学; 硬质合金

[中图分类号] TF 124. 34; TF 125. 3

[文献标识码] A

增塑粉末挤压成形技术对脆硬材质体系, 尤其是硬质合金、钨基高比重合金等, 是一项十分关键的新型成形技术^[1~5], 现已成为制取管、棒、条及其它异型产品的最有效的方法。其关键的工艺步骤主要包括粘结剂的设计与制备^[2~4]、粉末与粘结剂的混合^[1, 4]、喂料挤压成形^[2, 3, 6~11]、挤压毛坯的脱脂^[12~19]与烧结^[20]。可以说粉末挤压成形技术是在塑料与金属加工的压挤工艺基础上演化而来的一种粉末冶金近净成形新技术^[20~23], 但与压挤工艺存在本质的差异^[24], 粉末挤压成形技术的核心内容是粘结剂设计、制备与脱除及挤压流变过程分析与控制, 它决定着该工艺的成败。20 世纪 80 年代以来, 增塑粉末挤压成形中采用以螺杆挤压机为代表的连续挤压设备, 其自动化程度、工艺过程控制精度都有大幅度的提高, 并大量采用了光电子监控、计算机在线适时控制等智能化部件, 从而使得新一代挤压设备功能更加完善, 操作更为方便, 生产能力大大提高。随着新一代挤压设备的开发成功, 增塑粉末挤压工艺技术进一步得到开发。目前已能够挤出直径为 0.5~32 mm 的棒材, 壁厚小于 0.3 mm 的管材, 同时也生产出了各种形状、尺寸的蜂窝状横断面结构的陶瓷零件, 产品有计算机打印针等电子工业用精密部件、汽车联合杆、汽车尾气净化器等汽车工业粉末冶金产品传统使用领域的各种零部件等等。美国 RTW 公司报道了用 WC-Co 喂料挤压成形技术生产出用于印刷电路板钻孔的微型麻花钻; 另外据报道, 德国 Konard

Friedrichs 公司已能生产直径达 32 mm 并带有 3 个内螺旋冷却液孔的硬质合金挤压棒^[3], 这是目前文献报道中最大直径的挤压制品。

粘结剂在粉末挤压成形技术中起增强流动、维持形状的基础作用^[25, 26], 可以说粘结剂是挤压成形技术的核心^[27, 28]。它一般由起粘结骨架作用的组元、增塑组元以及少量起润滑等作用的添加剂组元构成。增塑粉末挤压成形法与常规粉末冶金成形方法相比一个重大的差别就是挤压成形中粘结剂体积分数达 40%~60%。只有加入配方合理、用量适当的粘结剂, 粉末体才具有合适的流动性, 在一定的外加工工艺条件(温度、挤压速度等)下才能挤出合格的挤压毛坯, 并使之维持制品形状直至粘结剂被脱除, 毛坯被烧结为物理、力学等性能合格的挤压制品。对粘结剂的要求可概括为: 与粉末有很好地润湿、粘附力强、与粉末不发生两相分离、有一定的强度和韧性等。单一品种的有机物都难以满足粘结剂的要求, 一般而言, 粘结剂具有多组元性。

作者为解决大直径挤压棒生产技术难题, 紧紧围绕粘结剂设计及脱脂、挤压成形这两个关键问题, 理论上着重分析了粘结剂设计应遵循的原则与挤压过程流变行为的物理本质; 实验上系统地研究了粘结剂及喂料的制备及其配方的优化、挤压过程调控及材料函数的测量与数值分析、生坯热脱脂行为等。论述了粘结剂各组元之间的互混性, 探讨了粉末挤压成形粘结剂设计原理; 研究了粘结剂与喂料的制备方式及其热脱脂特性, 重点分析了粘结剂

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59634120); 博士后基金资助项目

[收稿日期] 2001- 08- 26; [修订日期] 2001- 10- 30

[作者简介] 周继承(1963-), 男, 教授, 博士。

热质量损失的本质,利用动力学分析方法研究了粘结剂的脱脂机理,为合理地制定热脱除工艺提供了理论依据;观察与概括了喂料混合过程、喂料熔体螺杆挤压运输过程以及口模流道内流变行为的物理实质,系统探讨了增塑粉末挤压成形过程流变学原理;重点分析了粘结剂粘度与低相对分子质量组元、高聚物组元及溶剂间的关系,系统测量粘结剂粘度及喂料的流变特性,确定了它们之间的基本变化规律;研究了挤压坯在各阶段的断口形貌组织。优化了中试生产工艺,制备出了大直径挤压棒,验证了前述理论分析与实验研究的正确性。

1 粘结剂设计与制备技术

1.1 粘结剂设计原理

粉末挤压成形粘结剂为能增强粉末流动性,使之能顺利挤压成形的物质体系,简称为粘结剂。可作粘结剂组元的有机物种类繁多,依据原料粉末和产品性能以及加工方式的要求不同而选用不同的种类。在众多的有机物品种中,很难选出所谓最佳的组元,而且针对不同的脱脂等后处理工艺,对粘结剂组元的选择也有不同的要求^[20]。

对于起增塑作用的低相对分子质量组元,可以选用不止一种低相对分子质量物质;对增塑组元的选择主要考虑其脱脂行为特性,要求其低相对分子质量组元能均匀脱除;对起维形作用的高聚物组元,一般只选用一种高聚物,这样选择首先可以减少高聚物品种之间的共混,避免共混不匀而带来的种种不利影响。选择高分子组元,首先要考虑它与所选定的低分子组元间的相容性。粉末挤压成形技术中使用的粘结剂在成形后应能全部脱除,而且组成粘结剂各类组元之间一般应不发生化学反应,从热力学角度考虑,应选择比热容小、导热系数高的物质为好。

为了使粘结剂与粉末混合后形成的喂料具有适当的流动性,在设计粘结剂时要重点考虑其流变性能。粘度是描述物质流变特性的重要参量。一定工艺条件下(温度、剪切速率等),物质的粘度决定于其组成。粘结剂具有多组元特征,在各组元混合及喂料挤压成形一系列过程中,它具有液体或熔融体系的特征,其粘度可根据各组元的粘度和摩尔分数等推出^[20]。

对于二元混合物,有

$$\eta_2 = x_A^2 \eta_A + x_B^2 \eta_B + 2x_A x_B \eta_{AB} \quad (1)$$

式中 η_2 为推算出的二元混合物的粘度, x_A 和 x_B 为两种纯物质的摩尔分数, η_A 和 η_B 分别为 A 类物质与 B 类物质的粘度, η_{AB} 为一个 A 类分子与一个 B 类分子相互作用产生的粘度,它与配比无关。

对于三元甚至多元混合物体系,上述推导过程也是适用的。存在 n 个组元时粘度公式变为

$$\eta_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \eta_{ij} \quad (2)$$

1.2 粘结剂与喂料的制备

粘结剂一般由 2~5 个组元构成,其中至少含有一种高聚物组元,其相对分子质量与其它组元的相比要高出几百倍。由这些组元混合成微相均一的粘结剂是相当困难、不易控制且比较耗时的,而混合效果直接影响挤压制品的性能,因此粘结剂及喂料的制备是粉末挤压成形技术中一个十分重要的工序。

由于高聚物分子链较长、相对分子质量大,其分子布朗运动速度与低相对分子质量物质相比有数量级的下降。为使高聚物能与低相对分子质量物质混合均匀,最终形成微相均一的混合物,必须在较高温度下经历长时间的混合。温度高时,有利于高聚物大分子的运动,增加扩散,提高混合效果;但太高的温度会使高聚物物性发生变化,最终影响粘结剂的特性。对于含高聚物的体系,升高温度、缩短时间与降低温度、加长时间这两种方式均可取得相当好的混合效果,因此在设计粘结剂混合工艺时,可组合出经济合理的工艺参数。当采用剪切升温熔融混合法时,可适当升高温度,加大剪切作用,缩短混合时间;而采用溶剂溶解混合法时,则可采用降低温度(也即降低对操作条件等的要求),延长混合时间的办法。

粘结剂与硬质合金及钨基高比重合金等复合粉或其它金属微粉混合,制得的细观均一的混合物,被称为挤压成形用喂料。目前,对混合过程的机理分析尚未取得完全统一的认识,一般认为多组元物料体系的混合以分子扩散、涡旋扩散和体积扩散 3 种基本运动形式实现,针对粘结剂与粉末混合过程,体积扩散占有主导地位^[20]。

经历大量的筛选工作,作者制备出了几个系列的粘结剂与喂料配方(见表 1 和表 2)。最终建立了一组较合理的挤压成形用粘结剂配方及粘结剂与喂料的制备工艺技术。

表 1 粘结剂组成及制备条件

Table 1 Binder formulation and preparing condition

Binder	Plasticizing component				Viscous components	Stearic acid	Condition		
	PW	DBP	PT	Oil			Solvent	θ, t	Remarks
1r1	100	—	—	—	—	—	No solvent	—	—
1r2	32	—	—	—	60(PS ₃)	8	No solvent	110 °C, 2 h	Mixing
1r3	49	—	—	—	43(PS ₃)	8	No solvent	110 °C, 2 h	Mixing
1r4	—	—	32	—	60(PS ₃)	8	No solvent	110 °C, 2 h	Mixing
1r5	—	—	—	—	40(PS ₃)	60	No solvent	110 °C, 2 h	Mixing
1r6	—	—	—	—	60(PS ₃)	40	No solvent	110 °C, 2 h	Mixing
1r7	78	—	—	—	20(PS ₂)	2	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r8	78	—	—	—	20(PS ₁)	2	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r9	70	—	8	—	20(PS ₁)	2	No solvent	130 °C, 3 h	Dissolving
1r10	70	—	8	—	20(PS ₁)	2	Solvent ②	130 °C, 3 h	Dissolving
1r11	70	—	8	—	20(PS ₁)	2	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r12	70	—	8	—	20(PS ₄)	2	No solvent	130 °C, 3 h	Dissolving
1r13	70	—	8	—	20(PS ₁)	2	No solvent	130 °C, 3 h	Dissolving
1r14	70	—	8	—	20(PS ₅)	2	No solvent	130 °C, 3 h	Dissolving
1r15	39	—	—	34	26(PS ₃)	1	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r16	—	—	—	41	59(PS ₆)	0	Solvent ③	130 °C, 3 h	Dissolving
1r17	—	70	8	—	20(PS ₁)	2	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r18	—	55	8	—	35(PS ₁)	2	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r19	—	44	10	—	36(PS ₁)	10	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r20	—	44	10	—	36(PS ₂)	10	Solvent ①	130 °C, 3 h	Dissolving
1r21	—	60	15	—	20(PS ₁)	5	No solvent	130 °C, 0.3 h	Mixing
1r22	15	60	—	—	20(PS ₁)	5	No solvent	130 °C, 0.3 h	Mixing
1r23	75	—	—	—	20(PS ₁)	5	No solvent	130 °C, 0.3 h	Mixing
1r24	75	—	—	—	20(PS ₁)	5	No solvent	130 °C, 0.3 h	Mixing
1r25	60	—	15	—	20(PS ₁)	5	No solvent	130 °C, 0.3 h	Mixing

2 粘结剂热脱脂机理与动力学分析

一般的反应过程遵循如下的反应速率微分方程式:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (3)$$

式中 $f(\alpha)$ 为反应份数 α 的函数, 它代表反应机理, 文献[29]给出了一些 $f(\alpha)$ 函数。

$k(T)$ 为温度在 T 时的反应速率常数, 它一般可用阿累尼乌斯(Arrhenius)方程表示:

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

式中 A 为频率因子, E 为反应活化能, R 为普适气体常数, T 为绝对温度。由式(3)和(4)可得

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}/f(\alpha)\right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

对于所测定的某一 DTG 曲线, 根据式(5)进行线性拟合, 可以得出不同机理假设(即 $f(\alpha)$ 取不同函数式)情况下的 E , A 及其线性相关系数 R_L 的值, 并可由计算结果初步排除一些不存在的假设机理。这种方法被称之为单一升温速率下的微分法。

同时可得积分式:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A \exp(-E/RT) dt \quad (6)$$

式(6)的右边为一不完全 Γ 函数(Gamma function)。一般得不出显函数数学表达式, 通常采用各种级数近似求解。这里采用精度很高的 Madhusdanan 近似关系式^[29]:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{1.921503}}\right] = \ln\left(\frac{AE}{BR}\right) + 3.7720501 - 1.921503 \ln E - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

表2 喂料组成

Table 2 Feedstock formulation

Feedstock	Binder			YG8 powder	
	No	w / %	φ / %	w / %	φ / %
bpr1	br1	8	60	92	40
bpr2	br2	4.9	47	95.1	53
bpr3	br2	5.4	49	94.6	51
bpr4	br2	6.0	52	94.0	48
bpr5	br3	4.9	47	95.1	53
bpr6	br3	5.4	49	94.6	51
bpr7	br3	6.0	52	94.0	48
bpr8	br4	4.9	47	95.1	53
bpr9	br4	5.4	49	94.6	51
bpr10	br4	6.0	52	94.0	48
bpr12	br13	5.1	47	94.9	53
bpr13	br13	4.5	44	95.5	56
bpr14	br14	5.1	47	94.9	53
bpr15	br15	5.0	46	95.0	54
bpr16	br16	5.2	47	94.8	53
bpr17	br16	4.6	44	95.4	56
bpr18	br17	5.4	49	95.6	51
bpr19	br18	4.9	46	95.1	54
bpr20	br18	4.6	45	95.4	55
bpr21	br19	4.6	45	95.4	55
bpr22	br21	4.7	45	95.3	55
bpr23	br22	4.7	45	95.3	55
bpr24	br23	4.7	45	95.3	55
bpr25	br24	4.7	45	95.3	55
bpr26	br25	4.7	45	95.3	55
bpr27	br26	4.6	45	95.4	55
bpr28	br26	4.5	44	95.5	56

式中 $G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, $\beta = dT/dt$, 为加热升温速率。对于给定试样, 只要在TG曲线上合理取点, 同样可由式(7)求得反应的活化能 E 、频率因子 A 及方程的线性相关系数 R_L , 这种方法被称之为积分法。

理论分析认为: 单一加热速率下由微分法求得反应活化能 (E_d) 应当等于用相应的积分法求得反应活化能 (E_i)。两种算法求得反应活化能数值相差最小的机理函数就代表了控制该过程的反应机理。同时可用线性相关系数 (R_L) 来判断数值拟合关系式的正确程度。 R_L 的绝对值越接近于1, 线性度越好。

实验测得 PS₁, br24, bpr25 的 TG 及 DTG 曲线, 如图 1 所示。分析文献所给函数关系式后发现, 对本实验研究对象只可能发生相界反应 (R_3)、扩散

历程 (D_2, D_3)、一级反应 (F_1) 或二级反应 (F_2)。因此用 R_3, D_2, D_3, F_1, F_2 5 种函数关系式对 TG, DTG 曲线上所采集数据进行数值拟合分析, 表 3 与表 4 给出了部分分析结果。

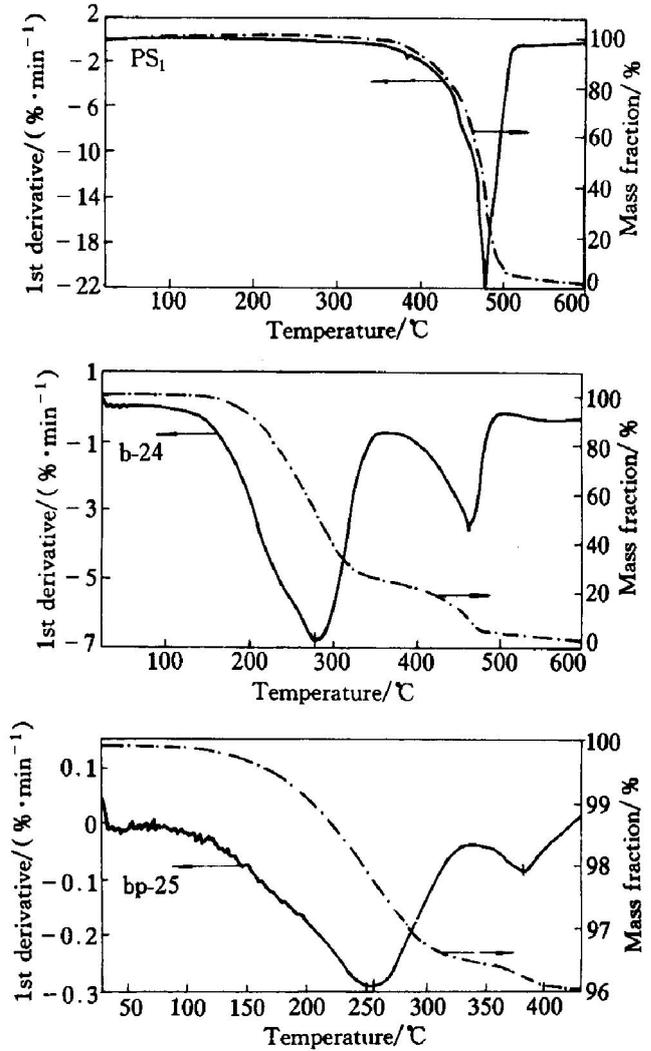


图1 高聚物组元、粘结剂和喂料的TG及DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of polymer component, binder and feedstock

表3 低温区动力学分析结果

Table 3 Kinetics analysis results in low temperature region (0~ 300 °C)

Methods	Mechanism	br24		bpr25	
		E / (kJ·mol ⁻¹)	R_L	E / (kJ·mol ⁻¹)	R_L
Differential	R_3	38.991	-0.99923	36.915	-0.99970
	D_2	73.171	-0.99256	47.363	-0.96382
	D_3	91.531	-0.99958	79.063	-0.99995
	F_1	51.028	-0.99542	57.428	-0.98926
Integral	R_3	44.239	-0.99814	33.849	-0.99997
	D_2	86.077	-0.99620	57.789	-0.99593
	D_3	96.779	-0.99911	75.997	-0.99998
	F_1	49.955	-0.99872	43.177	-0.99673

表 4 高温区动力学分析结果

Table 4 Kinetics analysis results in high temperature region (300~ 550 °C)

Methods	Mechanism	PS ₁		b-24	
		E /(kJ·mol ⁻¹)	R_L	E /(kJ·mol ⁻¹)	R_L
Differential	R ₃	158.957	-0.979 63	97.393 0	-0.982 20
	D ₂	276.342	-0.993 18	72.100 4	-0.984 06
	D ₃	300.780	-0.989 69	233.151	-0.999 38
	F ₁	175.100	-0.974 87	124.465	-0.995 64
	F ₂	223.530	-0.963 08	—	—
Integral	R ₃	130.497	-0.996 60	104.556	-0.999 77
	D ₂	257.124	-0.998 26	196.274	-0.999 78
	D ₃	272.320	-0.996 82	220.438	-0.999 97
	F ₁	138.345	-0.994 69	117.431	-0.998 20
	F ₂	164.556	-0.986 91	—	—

分析表 3 发现, 金属粉末的加入分散了粘结剂, 有效降低了其分子间的联结程度, 对热脱脂起到了催化剂的作用, 降低了 b-25 的反应活化能。根据用微分法求得的反应活化能 (E_d) 与积分法求得的 (E_i) 相差最小(原理上说应该相等) 和线性相关系数 R_L 应接近于 ±1 这两条原则, 可以判定 b-24 与 b-25 试样在低温区内发生的热质量损失过程的控制机理为三维扩散, 这也是粘结剂中低相对分子质量组元体系的热脱脂速率控制因素。计算所得低温区内 b-24 的反应活化能 $\bar{E} = 94.2 \text{ kJ/mol}$, b-25 的 $\bar{E} = 77.5 \text{ kJ/mol}$ 。

综合表 4 中的各组数据, 发现单一高聚物组元 PS₁ 的热质量损失主要发生在 400~ 550 °C 的温区内, 主要由二维扩散机理起着控制作用, 其反应活化能 $\bar{E} = 266.7 \text{ kJ/mol}$; 对含 PS₁ 组元的 b-24 成形剂, 分析发现其高温区热质量损失变得更加容易, 反应活化能降低至 $\bar{E} = 226.6 \text{ kJ/mol}$, 且控制该质量损失过程是三维扩散机制。这一分析结果与单一高聚物 PS₁ 及成形剂的形态结构相吻合。单一高聚物原本呈柱状, 其扩散机理自然以二维方式出现; 而配制为成形剂后, 高聚物 PS₁ 分子间已充满了低相对分子质量增塑组元, 制备过程又经历了加热熔融或溶剂溶解, 高聚物以各向同性状态存在, 因此其扩散控制机制以三维方式出现。

3 挤压成形流变学

3.1 增塑粉末挤压成形流变学理论分析

增塑粉末螺杆挤压运输的突出特点是在挤压过程中发生了物料的相转变过程, 即在挤压历程中发生物料由固相到熔体的转变。也只有完成了这样的转变, 才能达到优质、稳定、高效率的连续挤出。螺杆挤压的挤出成型过程实际上是很复杂的, 但是通过对流道内相转变过程的机理分析, 采用简化的几何模型, 仍然可以建立起有一定实用价值的流变学参数间的定量关系。图 2 给出了单螺杆挤压机内挤压输送的流变过程模型^[30, 31]。喂料在螺杆挤压过程中由固体转变为熔体的物理过程示于图 3。

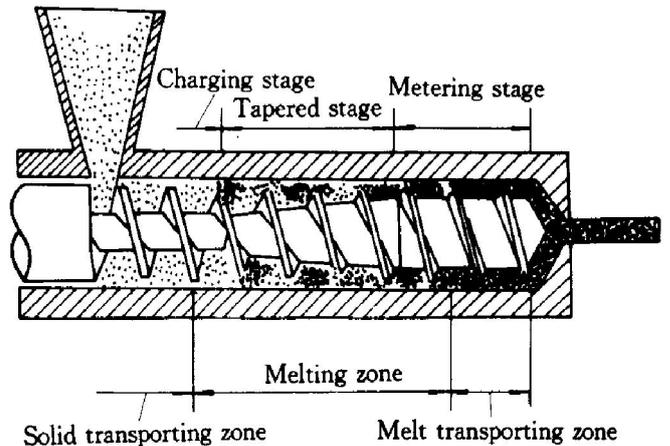


图 2 常规单螺杆挤压机略图

Fig. 2 Sketch of general single-screw extruder

在熔融区内, 熔体汇集在螺棱推动面的前沿, 固体被分离在螺棱拖曳面处, 构成连续存在的固体床。沿着螺槽方向, 熔体的宽度逐渐增大, 固体床的宽度逐渐减小。固体床形如一条高宽有变的连续长螺旋带, 它环绕在螺槽中并滑向出口, 同时固体床逐渐被熔融掉。

由喂料质量平衡关系可得下列方程式:

$$-\rho_s v_{sz} \frac{d(HX)}{dZ} = \omega \tag{8}$$

式(8)说明了固体床宽度 X 的减小引起了熔融, 而这些熔融物质被拖曳汇入熔池, 从而使得熔池变宽, 固体床宽度变窄。 ρ_s 为固体床平均密度, v_{sz} 为固体床沿螺槽 Z 方向的速度分量, H 为螺槽深度, ω 为固体床的熔融速率。由热量平衡方程、动量方程、能量方程与本构方程可联立求得^[17]:

$$\omega = \Psi X^{1/2} \tag{9}$$

对牛顿模型, Ψ 的表达式为:

$$\Psi =$$

$$\left[\frac{v_{bx} \rho_m \left[\lambda_m (T_b - T_m) + \frac{\mu_w^2}{2} \right]}{2 \left[K + c_s (T_m - T_s) + c_m \bar{\theta} (T_b - T_m) \right]} \right]^{1/2} \tag{10}$$

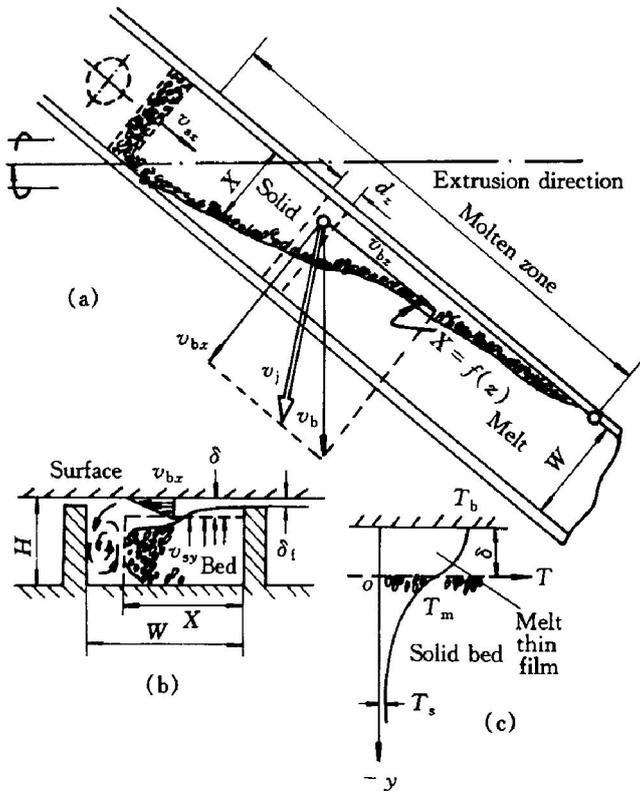


图3 熔融过程简图

Fig. 3 Sketch of melting process

(a) —Developed view; (b) —Cross section;
(c) —Temperature distribution

对非牛顿模型, Ψ 的表达式为:

$$\Psi = \left\{ \frac{v_{bx} \rho_m u_2 [\lambda_m (T_b - T_m) + \frac{u_1}{2}]}{2[\kappa + c_s (T_m - T_s) + c_m \bar{\theta} (T_b - T_m)]} \right\}^{1/2} \quad (11)$$

式(10)和(11)中 T_b , T_m 和 T_s 分别为机筒内表面温度, 粘结剂熔化温度及入口处喂料温度; ρ_m 为喂料熔体的密度; λ_m 为熔体的导热系数; κ 为粘结剂的熔化潜热; c_s 与 c_m 分别为固体及熔体的比热容; $\bar{\theta}$ 为无量纲平衡温度。 v_{bx} 代表机筒表面处沿 X 方向的速度; v_j 为熔-固界面处 j 方向的熔膜运动速度; u_1 和 u_2 分别为材料函数与几何参数的函数。

由式(10)和(11)求得固体床宽度的表达式^[20]:

$$X = X_0 \left[1 - \frac{(Z - Z_0) \Psi}{2H} \right]^2 \quad (\text{等深螺槽}) \quad (12)$$

$$X = X_0 \left[\frac{\Psi}{A} - \left(\frac{\Psi}{A} - 1 \right) \left(\frac{H_0}{H} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (\text{非等深螺槽}) \quad (13)$$

可根据式(12)或(13)调控挤压工艺参数, 优化挤压

条件。

粉末喂料熔体在圆型口模内的流动历程经设定和建模, 可求得流动速度 v_z , 剪切应力 τ , 粘度 η_a 和牛顿指数 n 等材料函数的表达式^[20]:

$$\tau_{rz} = \frac{\Delta p r}{L} \quad (14)$$

$$v_z(r) = \left(\frac{\Delta p}{2\kappa L} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{(n+1)/n} \cdot [1 - (r/R)^{(n+1)/n}] \quad (15)$$

$$n = \frac{d \ln \tau_b}{d \ln \dot{\gamma}_b} \quad (16)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_b}{\dot{\gamma}_b} \quad (17)$$

$$\dot{\gamma}_b = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}'_b \quad (18)$$

$$T - T_b = (T_0 - T_b) [1 - (r/R)^{(3n+1)/n}] \quad (19)$$

$$T_0 - T_b = \frac{1}{2\lambda} \left(\frac{\kappa}{2} \right)^{1/n} \left(\frac{n}{3n+1} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta p}{L} \right)^{(n+1)/n} R^{(3n+1)/n} \quad (20)$$

以上理论分析为粘结剂设计与挤压成形工艺参数的制定提供了具有实际指导意义的依据, 同时从理论上找出了大直径棒难以挤压成形的根本原因^[20]。

3.2 增塑粉末挤压成形流变实验研究

实验研究了粘结剂与喂料的流变行为, 测量了剪切应力及粘度与剪切速率的关系, 给出了温度对加工工艺的影响程度^[20]。喂料的实验测量结果如图4和5所示。

图4所示是 $\dot{\gamma}'_b$ 与 τ_b 在不同温度下的实验曲线。由图4可知, 喂料在各种条件下(温度、剪切速率)均表现为非牛顿型假塑性流体, 非牛顿指数 $n < 1$ 。当牛顿剪切速率 ($\dot{\gamma}'_b$) 处于 $4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 附近时, bpr22, bpr24, bpr25, bpr26 的剪应力 τ_b 随 $\dot{\gamma}'_b$ 的改变而变化较小。在这样的 $\dot{\gamma}'_b$ 下进行挤压, 产品质量将比较稳定^[20]。

通常 $\eta_a - \dot{\gamma}'_b$ 曲线比 $\tau_b - \dot{\gamma}'_b$ 曲线能更加敏感地反映物料的非牛顿性。由图5分析发现: 提高剪切速率可以大大降低喂料的粘度, 增加其流动性, 降低功率消耗, 提高生产率。剪切速率达到一定值以后, 粘度下降不多, 并且逐渐趋于不变。过高的牛顿剪切速率并不能进一步降低喂料的粘度, 它只能使功率消耗增加, 从而导致挤压毛坯表面不光滑, 产生波纹、竹节等不良现象, 对挤压工序控制更加不利。

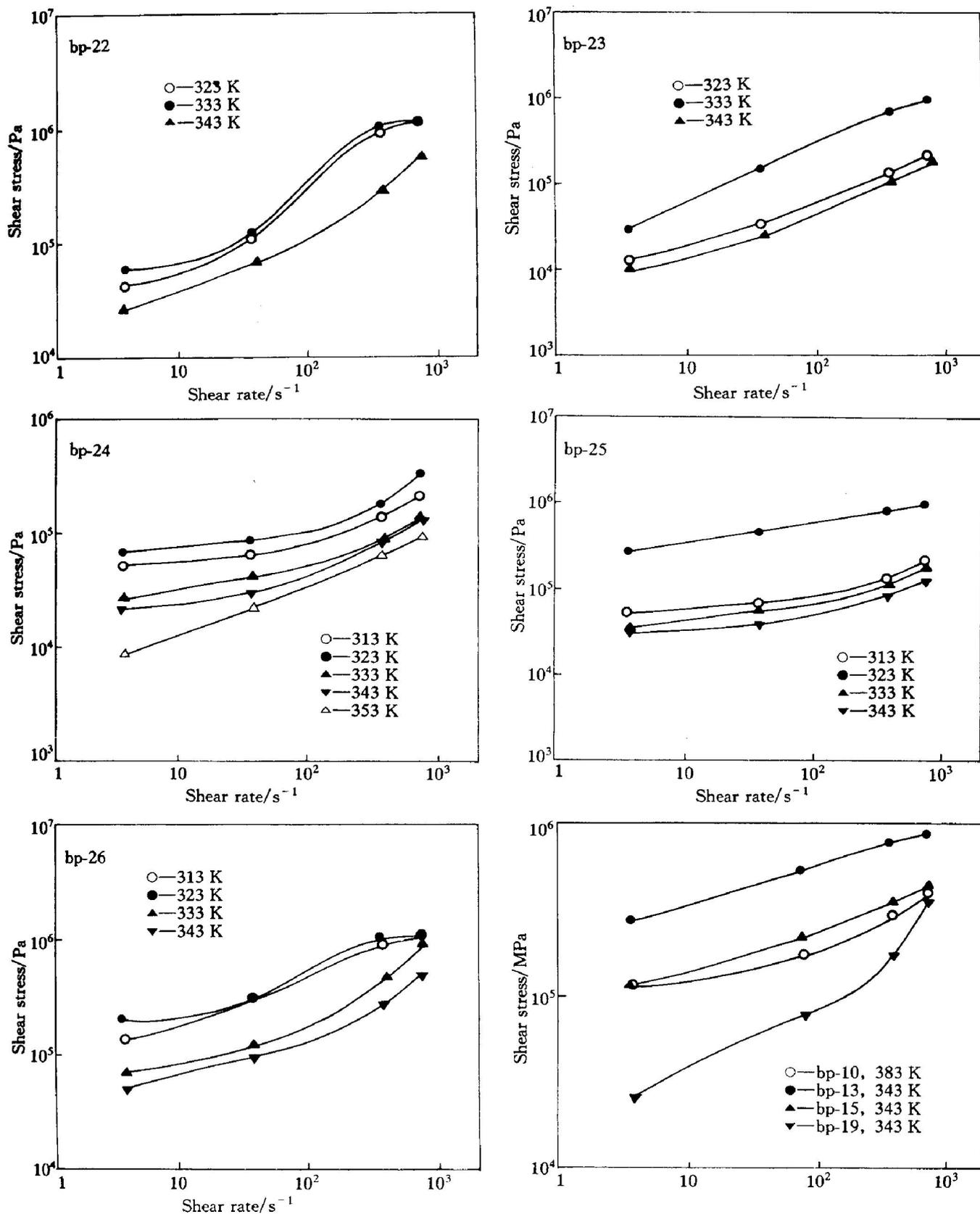


图 4 喂料剪切应力与剪切速率关系曲线

Fig. 4 $\tau_b - \dot{\gamma}_b$ curves of feedstocks

4 试样断口形貌组织观察与分析

对粘结剂与喂料、挤压毛坯及经不同条件脱脂后的坯块的断口形貌进行了扫描电子显微镜观察。

从图 6 的 SEM 断口形貌可看出, 各粘结剂微观结构上存在较大差异。对于 b-7 与 b-8, 由于低相对分子质量组元主要由固体石蜡组成, 其粘附力较小, 故断口形貌上反映出了层、片状微观结构; 高分子聚合物组元分布于各石蜡层之间, 微观上存在交叠

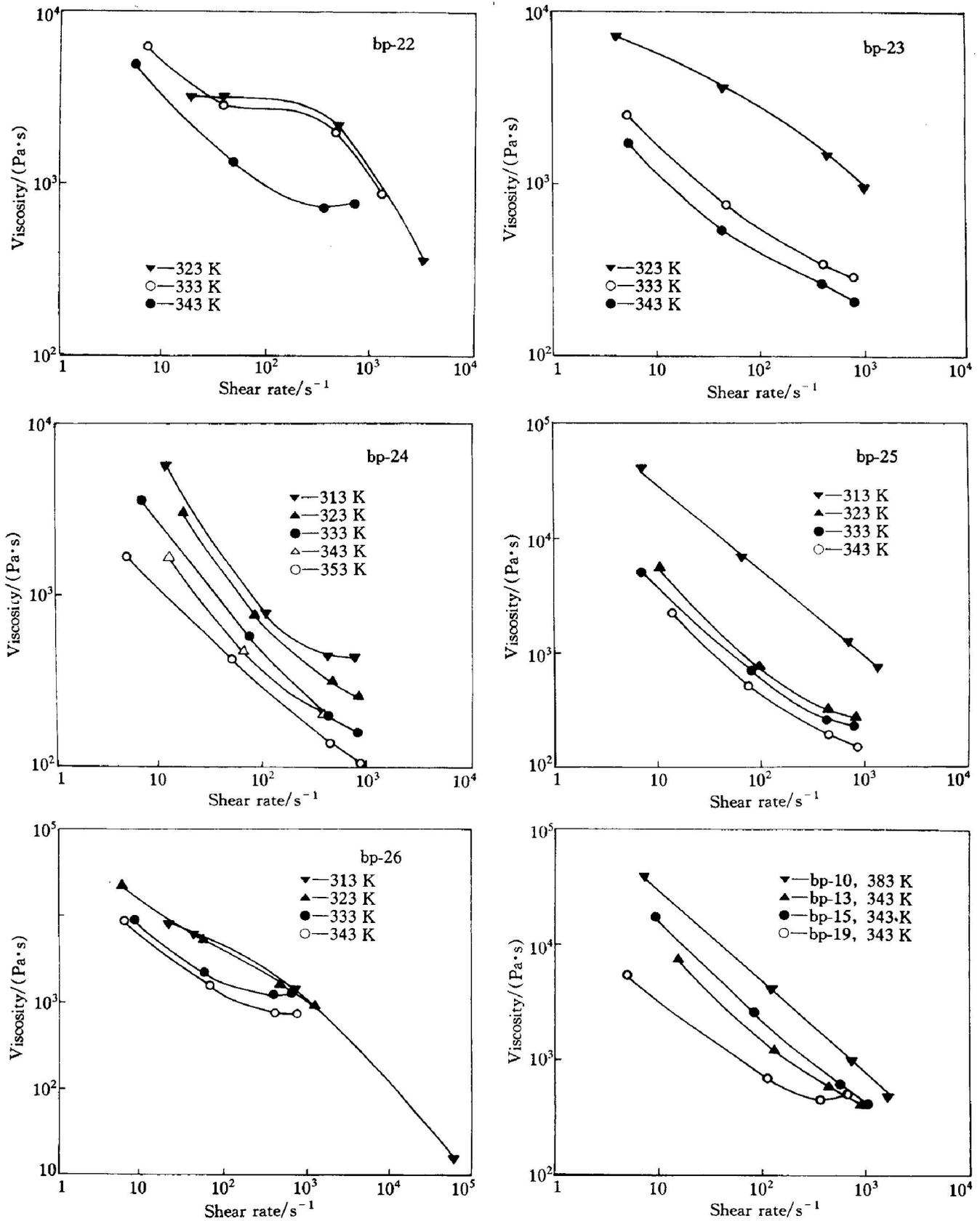


图5 喂料表观粘度与剪切速率关系曲线

Fig. 5 $\eta_a - \dot{\gamma}_b$ curves of feedstocks

的石蜡与高聚物两个分离相。而对于 b-9 到 b-13 的几组配方，因加入了增加粘附力的组元，低相对分子质量组元与高聚物组元之间形成韧窝状结构，从图上较难分辨出分离的两相结构。但结合前面的 TG 分析结果仍可以认为微观上除部分低相对分子

质量组元溶入了高聚物组元之中外，剩余的大多数低相对分子质量组元以微小的颗粒分布于高聚物网孔之内。对于 b-12，由于使用的高聚物组元的相对分子质量相对于其它配方的要高出一倍多，故其高分子网状结构十分明显，这主要由于相对分子质量

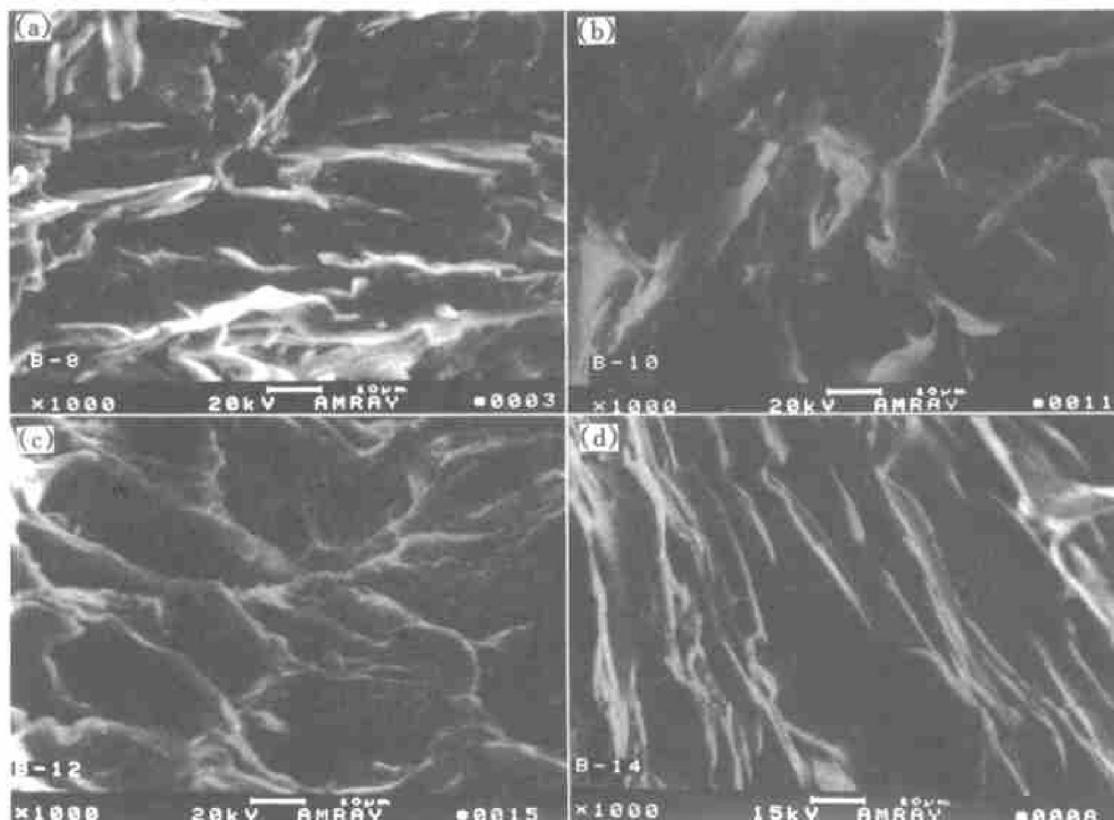


图 6 粘结剂断口 SEM 形貌相

Fig. 6 Binder fracture sectional SEM photographs of different samples

(a) —b 8; (b) —b 10; (c) —b 12; (d) —b 14

大使得分子间缠绕现象十分严重, 网状结构连续性而且牢固, 低温下碎断而获得的断口上只留下高分子网状结构, 而分布于高分子网孔内的低相对分子质量组元颗粒在制样过程中剥落。至于 b-14 试样, 其高聚物组元结构呈星状, 因其相对分子质量也较小, 故其混合物熔体的粘度相对较小, 从而导致试样断口上高分子分布显得顺直, 其 SEM 断口形貌显现出梳状结构。

通过上述观察与分析, 认为粘结剂断口形貌上的这种差异主要由高聚物组元结构及相对分子质量、制备时有无使用溶剂以及是否加入了增加粘附力组元等引起。当然这与制备时的工艺条件有着十分密切的关联, 制备时升高温度和加长时间都可使得粘结剂各组分分布更趋均匀, 外力搅拌可大大加快这种均匀化过程。

图 7 所示是一组挤压圆棒断口 SEM 形貌相。很显然, 当喂料是用与硬质合金手工掺胶相类似的手工方式混合制得时(如图 7(a)和(b)所示), 不管是小直径还是大直径挤压圆棒, 其横向断口的 SEM 照片都显示出大的裂纹、孔洞缺陷。这说明粘结剂与粉末混合时如果剪切作用太弱, 会造成局部粘结剂偏少, 混合不均匀, 粘结剂就不能有效包住

金属颗粒, 这种状况的喂料在挤压收敛区内流变困难, 挤压毛坯内留下大的孔洞、裂纹等致命缺陷。而当喂料是用具有较强剪切力的混捏机混合制得时, 挤压毛坯横向断口 SEM 照片上就看不到裂纹、孔洞等缺陷(如图 7(c)和(d)所示), 其断口形貌呈现理想分布, 粘结剂将金属颗粒包覆, 且分布十分均匀。

图 8 所示是不同状态断口 SEM 形貌。图中十分清楚地反映出了各种状态间的不同与变化。图 8(a)所示是未脱脂状态下的断口形貌相, 可见粘结剂与粉末分布均匀, 粉末颗粒被粘结剂有效包覆。图 8(b)所示是预脱脂状态下的断口形貌相, 经 0~300 °C 的热脱脂后, 粘结剂中低相对分子质量组分基本已挥发去除, 留下一定数量均匀分布的小孔洞, 但粉末颗粒仍被剩余的高聚物组元包覆, 此时可更加清楚地分辨出高分子链的网状结构。经进一步的高温脱脂与预烧结后, 粘结剂已全部脱除(如图 8(c)所示), 粉末颗粒被部分烧结, 挤压毛坯具有了一定的强度, 但断口形貌上仍均布相当数量的小孔洞。经进一步的烧结后, 其断口上各种孔洞基本消失(如图 8(d)所示), 获得了均匀致密的烧结

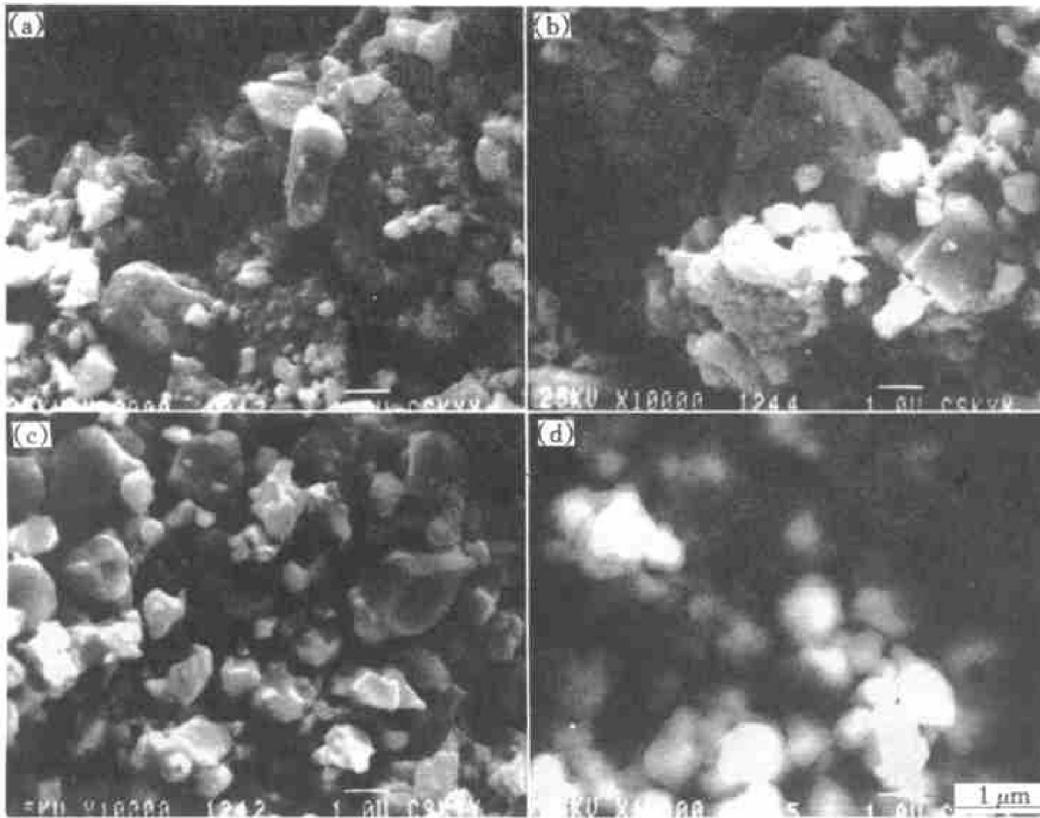


图7 挤压毛坯断口 SEM 形貌相

Fig. 7 SEM photographs of extrusion green-body fracture section

(a) -YG8, *d* 13 mm; (b) -YG8, *d* 6 mm; (c) -YG15, *d* 13 mm; (d) -YG6, *d* 6 mm

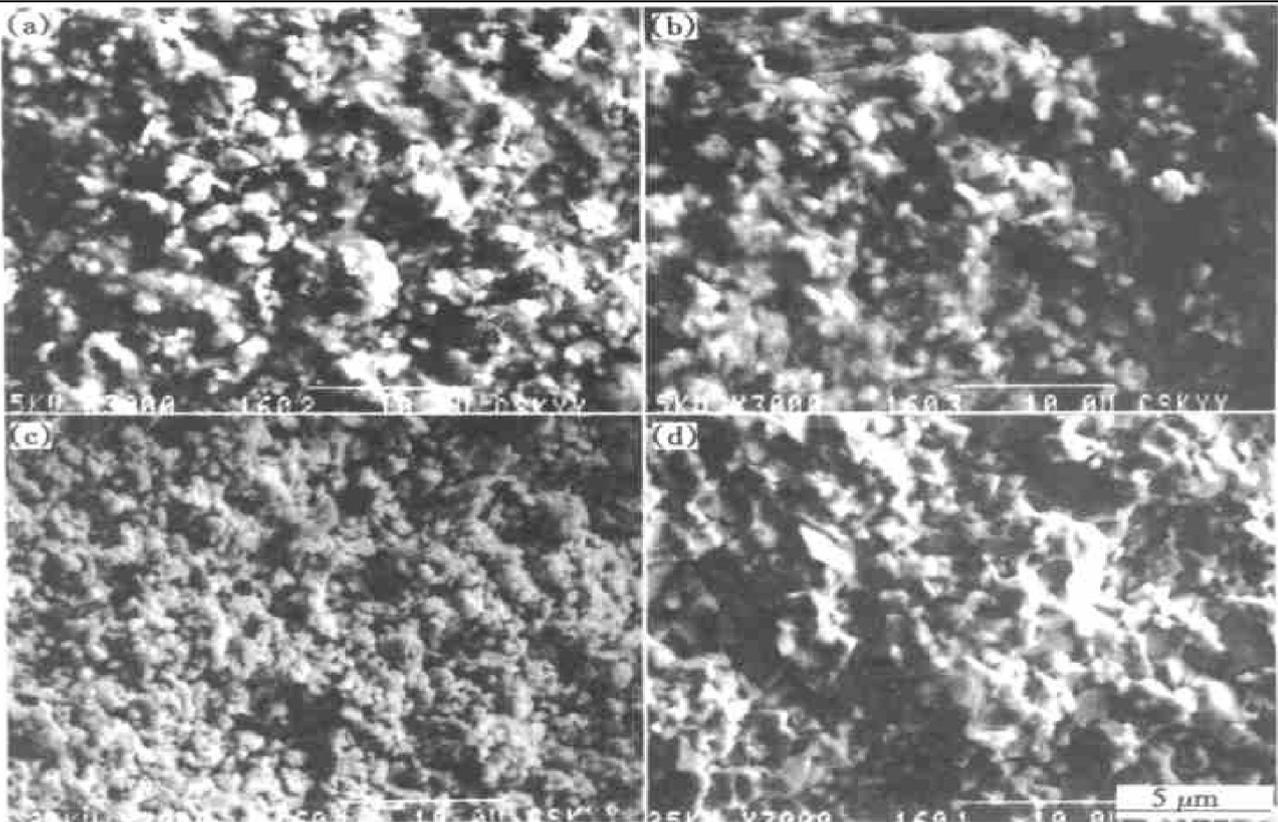


图8 不同状态断口 SEM 形貌相片

Fig. 8 Fracture sectional SEM photographs under different states

(a) -Before debinding; (b) -After pre-debinding; (c) -After debinding; (d) -After sintering

体, 晶粒也有所长大。

5 大直径挤压棒制备工艺

宏观尺度上喂料的均匀性对挤压毛坯的质量及挤压过程的影响很大。成形剂分布不均会导致在脱脂过程中发生收缩不均与制品开裂现象。采用加热脱除成形剂的办法对喂料宏观均匀性进行了检验。对 3 批成形剂质量分数为 4.98% 的喂料进行的热脱除试验结果如表 5 所示。很显然, 第 1, 2 批喂料混合较均匀, 第 3 批喂料均匀性相对较差, 需要进一步混合均匀。

表 5 喂料中成形剂热脱除实验结果

Table 5 Thermal debinding results of binder in feedstock

No.	$w(\text{binder})/\%$	Error/ %
1	4.976	-0.005
2	4.953	-0.028
3	5.026	0.045
4	5.033	0.052
5	5.017	0.036
1	4.942	-0.039
2	5.027	0.046
3	4.957	-0.024
4	4.923	-0.058
5	5.012	0.031
1	4.865	-0.116
2	4.774	-0.207
3	4.736	-0.245
4	5.148	0.167
5	5.203	0.222

Mass fraction of binder in feedstock is 4.981%

对一定配方的喂料, 影响挤压能否顺利进行的关键因素是挤压时喂料温度与挤压压力。对于 Dorst 真空螺杆挤压机, 其可调工艺参数是螺杆转速、料筒温度及真空度。抽真空可以排除料筒内的气体, 避免挤压过程中气泡的形成及挤出物鼓泡等不良现象的发生。Dorst 挤压机采用的是间接升温方式, 通过调节水温或油温来调节与控制料筒温度, 以达到对喂料温度场的控制与调节。依目前工艺条件, 最佳料筒温度为 40 °C 左右。精心调控温度与螺杆转速, 并协调控制温度与转速这两个重要参数, 经反复实验摸索出最佳工作区方可挤出质量合格的挤压毛坯。在 Dorst 挤压机上进行的大直径产

品 ($d > 10 \text{ mm}$) 挤压实验表明, 喂料呈现出一定的临界剪切应力 τ_c 。其本构方程表现为非线性的宾哈流体, 即 $\tau - \tau_c = K \dot{\gamma}^n$ 。 τ_c 与喂料配方、挤压温度密切相关。

对大直径硬质合金挤压棒的热脱脂工艺研究证明, 低温段内对各种配方的喂料加热至 300 °C 时, 低相对分子质量组元已基本挥发完毕, 此温区内必须严格控制升温速率; 高温区 (300~550 °C) 的进一步热脱脂可使成形剂中高聚物组元全部脱除。为了使脱脂后的挤压坯料具有一定的强度以利于搬运等后续工序的进行, 必须进一步升温至 750 °C 左右并保温约 20 min, 实现预烧的目的。

对硬质合金脱脂预烧试样采用真空烧结法进行烧结实验, 工艺条件参照合金牌号基本工艺制度制定。对样品性能检测后发现, 制品内部残存微量孔隙。鉴于此, 对部分试样进行了热等静压 (HIP) 烧结实验, 性能测试表明, HIP 能有效地减少挤压制品内部的微量孔隙。

对经历真空烧结或 HIP 烧结后的 $d 20 \text{ mm}$ 硬质合金挤压棒试样, 进行显微组织结构观察 (如图 9 所示), 并检测了试样物理和力学性能 (见表 6)。

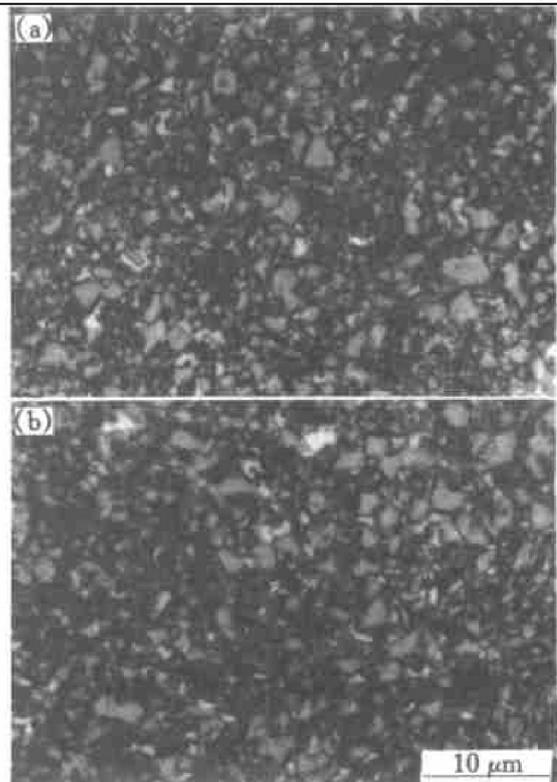


图 9 烧结试样显微组织

Fig. 9 Microstructure of sintered samples

(a) —Vacuum sintered ($d 16 \text{ mm}$);

(b) —HIP sintered ($d 16 \text{ mm}$)

通过大量工艺实验研究, 已开发出了一种制备大直径硬质合金 (以及钨基高比重合金) 挤压棒的新

表6 YG8 挤压棒(*d*20 mm) 的物理和力学性能

Table 6 Physical and mechanical properties of YG8 extrusion rods

Density <i>f</i> /(g·cm ⁻³)	Hardness (HRA)	Bending strength <i>f</i> /(MN·m ⁻²)	Compressive strength <i>f</i> /(MN·m ⁻²)	Magnetic coercive force <i>H_c</i> /(kA·m ⁻¹)
14.78	89.5	2 100	4 450	12.5

技术, 并制备出了性能优良的挤压制品。其显微组织与结构合理, 合金的密度、硬度、强度等都与常规模压成形制品的相当。

6 结语

从理论上分析了粘结剂设计应遵循的基本原则; 分析了粘结剂与粉末的混合, 喂料螺杆输送过程以及挤出口模内喂料的流变学行为, 从理论上探求了大直径棒难以挤压成形的根本原因; 分析了粘结剂热脱脂行为, 发现了多组元新粘结剂热脱脂规律, 弄清了其脱脂动力学机制, 为制定合理的热脱脂工艺提供了充分的理论依据。以此为基础, 开发出了一种多组元新粘结剂设计与制备技术, 进行了一系列流变测量与挤压工艺实验, 确立了最佳挤压工艺条件, 优化出了大直径挤压棒的生产工艺, 制备出了性能优良的大直径硬质合金挤压棒。

我国增塑粉末挤压成形技术的发展与先进发达国家相比还存在着较大差距。该技术的开发与应用是国家“九五”期间新材料加工技术研究的重点之一。开展粘结剂设计与制备、粘结剂脱除机理方面的研究可以大大推动和促进挤压制品品种的增加、质量的提高。有关喂料流变学方面的理论与实验研究也是一个有重大实际意义的问题。围绕粘结剂技术与挤压流变学问题的攻关与开发必将有力地推动增塑粉末挤压成形新技术的研究与应用。

[REFERENCES]

[1] ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun, WU En-xi, et al. Thermal debinding of a new binder [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1997, 7(4): 107- 110.

[2] ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun, WU En-xi. Rheological properties of feedstocks for powder extrusion moulding [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(5): 639- 641.

[3] Friedrichs K A. New technology for the production of carbide rods with helical twisted coolant holds [A]. *Proc of 13th Plansee Seminar [C]*. Rutte, Triol, Austria, 1993, 2: 468.

[4] Friedrichs I A. New plastification agent for the extrusion molding of sintered carbide rods with cooling channel borings [A]. *Proc of 14th Plansee Seminar [C]*. Rutte, Triol, Austria, 1995, 1: 321.

[5] Shaw H M, Edirisihghe M J. A model for the diffusion of organic additives during thermoanalysis of a ceramic body [J]. *Philosophical Magazine A*, 1995, 72(1): 267 - 280.

[6] Friedman G. Properties of extruded metal powders [J]. *Int J P/M*, 1980, 16(1): 29- 35.

[7] Berghaus D G, McCue J M, Peacock H B. Comparison of extrusion strains produced by cosine and conical dies [J]. *J Materials Eng and Performance*, 1995, 4(1): 25 - 31.

[8] Greasley A, Shi H Y. Computerized model of temperature changes during metal extrusion [J]. *Materials Sci and Tech*, 1993, 9: 42- 47.

[9] Kimura K, Ishii M, Yoshimura H. An analysis of deformation, temperature, and microstructure for hot extruded titanium ally [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1993, 24B: 139- 144.

[10] Roberts P R, Ferguson B L. Extrusion of metal powders [J]. *Int Materials Reviews*, 1991, 36(2): 62- 79.

[11] Evans J R G, Edirisinghe M J. Interfacial factors affecting the incidence of defects in ceramic mouldings [J]. *J Materials Sci*, 1991, 26: 2081- 2088.

[12] Pinwill I E. Development of temperature-heating rate diagrams for the pyrolytic removal of binder [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 4381- 4388.

[13] Angermann H H, Biest O V. Low temperature debinding kinetics of two component model systems [J]. *Int J Powder Metall*, 1993, 29(3): 239- 250.

[14] German R M. Theory of thermal debinding [J]. *Int J Powder Metall*, 1987, 23(4): 237- 245.

[15] Moller J C, Lee D. Constitutive behavior of a powder/binder system: molding and thermal debinding [J]. *Int J Poder Metall*, 1994, 30(1): 103- 114.

[16] Calvert P, Cima M J. Theoretical models for binder burnout [J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(3): 575- 579.

[17] Angermann H H, Biest O V. Removal of low molecular weight components in thermal debinding of MIM compacts [J]. *Int J P/M*, 1994, 30(4): 445- 452.

[18] Koldewitz M, Ruder A. Influence of binder content and particle size on green strength of WPI parts [J]. *Powder Metall*, 1995, 38(1): 55- 58.

[19] Cima M J, Lewis J A, Devol A D. Binder distribution in ceramic greenware during thermoanalysis [J]. *J Am*

- Ceram Soc, 1989, 72(7): 1192– 1199.
- [20] 周继承. 增塑粉末挤压成形原理与工艺研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1999. 1– 121.
ZHOU Ji-cheng. Study on principle and technology of plasticizing powder extrusion molding [D]. Changsha: Central South University, 1999. 1– 121.
- [21] Martyn M T, James P J. The processing of hardmetal components by powder injection molding [J]. Int J of Refractory Metals & Hard Materials, 1993, 12: 61– 69.
- [22] Sheppard T, Greasley A. Densification and pressure requirements during the extrusion of air-atomized tin bronze powders [J]. Powder Metall, 1997, 1: 26– 35.
- [23] Sheppard T. Extrusion of AA 2024 alloy [J]. Materials Sci and Tech, 1993, 9: 430– 440.
- [24] 周继承, 黄伯云, 吴恩熙. 粉末挤压成形新进展 [J]. 材料导报, 1997, 11(6): 13– 15.
ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun, WU En-xi. Development of powder extrusion molding [J]. Materials Review, 1997, 11(6): 13– 15.
- [25] 黄伯云, 周继承, 吴恩熙. 硬质合金的挤压成形和注射成形技术 [J]. 高技术通讯, 1998, 8(3): 54– 57.
HUANG Bai-yun, ZHOU Ji-cheng, WU En-xi. Powder extrusion moulding and injection molding technology of cemented carbides [J]. High Technology Letters, 1998, 8(3): 54– 57.
- [26] 周继承, 黄伯云, 吴恩熙. 新成形剂中低相对分子质量组分的热脱脂研究 [J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(2): 97– 100.
ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun, WU En-xi. Thermal debinding of low molecular weight components in extruding WC-Co compacts [J]. Powder Metallurgy Technology, 1998, 16(2): 97– 100.
- [27] 周继承, 黄伯云, 吴恩熙. 新成形剂流变学及热脱脂特性 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 647– 651.
ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun, WU En-xi. Rheological and thermal degreasing characteristics of novel formative agent [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(4): 647– 651.
- [28] ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun. Thermal debinding dynamics of novel binder system [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(4): 517– 520.
- [29] Madhusudanan P M, Krishnan K, Ninan K N. New approximation for the p(x) function in the evaluation of non-isothermal kinetic data [J]. Thermochemica Acta, 1986, 97: 189– 201.
- [30] 周继承, 黄伯云. 粉末挤压成形流变学研究(I) [J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(4): 202– 205.
ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun. Study of the rheology of powder extrusion(I) [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(4): 202– 205.
- [31] 周继承, 黄伯云. 粉末挤压成形流变学研究(II) [J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(5): 267– 270.
ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun. Study of the rheology of powder extrusion (II) [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(5): 267– 270.

Novel technology for plasticizing powder extrusion molding

ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] For vacuum worm type extrusion press, the physics essence of plasticizing powder extrusion molding (PEM) process based on a novel binder system, and using cemented carbide powder as a test material, has been analyzed. The material functions have been deduced by rheological method. The non-isothermal debinding mechanism and dynamics of binder and extrusion molding bodies was studied by thermogravimetric analysis method. Combined with theoretical analyses and experimental results, a novel multi-component binder has been developed successfully, and the PEM processes parameters and condition were optimized. The cemented carbides PEM rods, with diameters up to 20 mm are manufactured.

[Key words] novel technology for PEM; binder; rheology; thermal debinding; cemented carbides

(编辑 杨 兵)