

W-Ni-Fe 重合金的注射成形工艺^①

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 研究了 97W-2Ni-1Fe 重合金喂料的流变学行为, 测定了该合金注射成形试样的力学性能和烧结收缩率。结果表明: 97W-2Ni-1Fe 重合金喂料的流变行为可用假塑性体来描述, 产品的屈服强度达 649 MPa, 断裂强度达 936 MPa, 延伸率为 11.4%, 硬度为 HRC31, 其力学性能优于传统压制/烧结工艺产品, 且烧结收缩基本各向同性, 产品尺寸偏差范围为 ± 0.02 mm。

关键词 金属注射成形 W-Ni-Fe 重合金 流变性能

中图法分类号 TF124.3

金属注射成形 (Metal Injection Molding, MIM) 技术是近年来国际上发展最迅猛的一项新型粉末冶金近净形成形技术。它的优势在于能够象成形塑料件一样一次直接成形各种复杂形状的金属零部件, 并且由于是流体流动充填模腔成形, 零件各部位密度均匀, 不存在传统粉末冶金压制/烧结工艺中不可避免的密度梯度现象。此外, 由于废料可以重复利用, 材料利用率几乎达 100%^[1,2]。

钨基重合金零件广泛应用于军工、医疗和科学实验器材等方面, 随着技术的进步, 各部门对钨基重合金零件形状的要求越来越复杂, 加工难度越来越大, 生产成本高。而金属注射成形技术则可解决这一问题, 且由于钨粉粒度小, 采用 MIM 工艺不需要增加粉末成本, 较之低合金钢、不锈钢等材料的注射成形又具有独特的原材料成本优势^[3]。本研究利用注射成形方法制备了钨弹心及拉伸试样, 对工艺过程和材料性能进行了分析和测定。

1 实验过程

1.1 原料

金属粉末采用 W 粉、Ni 粉和 Fe 粉, 其中 W, Ni 和 Fe 的质量比为 97: 2: 1, 粘结剂以聚苯乙烯和聚丙烯为主, 另外添加少量活性物质, 原料粉末的性能如表 1 所示。

表 1 金属粉末性质

Table 1 Characteristics of metal powders			
Powder	W	Ni	Fe
Purity/ %	> 99.95	> 99.5	> 96
Fisher number/ μm	2.90	2.60	3.97
Major impurities / 10^{-6}	O(200) C(50)	O(2500) C(1500) S(50)	C(15000) N(3000) O(15000)

1.2 实验过程

本研究采用的工艺路线如下:

Premixed powder
Binder

→ Mixing → Granulation

→ Injection molding → Solvent extraction → Thermal degreasing → Sintering

首先将 W, Ni 和 Fe 粉在 V 型混料器中预混合 8 h, 然后将粉末与粘结剂混炼 4 h, 粉末装载量为 47.8% (体积分数), 喂料经过制粒后在 185 ℃注射; 注射成形坯随后采用三氯乙烷萃取脱除聚苯乙烯, 萃取时间 2~ 3 h, 溶剂温

① 教育部跨世纪优秀人才计划基金和国家“八六三”高技术计划基金资助项目 715- 009- 009
收稿日期: 1997- 08- 08; 修回日期: 1998- 05- 09 曲选辉, 男, 38 岁, 教授, 博士生导师, 博士

度 50 ℃; 然后进行干燥、热脱脂和预烧结, 整个过程约 2~ 3 h; 最后进入钼丝炉中于 1 530 ℃ 烧结 2 h。采用了该工艺制备了两种零件, 即美国金属粉末工业协会 (MPIF) 标准拉伸试样和钨弹心。

2 结果

2.1 喂料流变学性能

采用 Instron 3211 流变仪测定了喂料在不同温度和流变速率下的粘度值^[4- 6], 毛细管直径为 1. 27 mm, 长度为 6. 2 mm, 使压头速率变化以得到不同的负荷值, 再换算成剪切速率和粘度, 实验结果如表 2 所示。

表 2 喂料在不同温度、不同压头速率下的粘度值

Table 2 Viscosity of feedstock at different temperatures and shear rates(Pa•s)

Temperature / ℃	Shear rate/s ^{- 1}					
	3. 5	1. 2	3. 5	118	354	1 181
170	1 761	1 028	605	318	112	48
180	1 588	925	455	247	108	47
190	1 216	903	447	170	101	40

2.2 试样力学性能

将标准拉伸试样在 Instron 材料试验机上进行拉伸试验, 得到的力学性能如表 3 所示。表中同时列出了 Rabin 等^[7]采用传统粉末冶金方法制得的 97W-2. 1Ni-0. 9Fe 试样的力学性能。

表 3 MIM 与 Press/Sinter 工艺所获试样力学性能

Table 3 Comparisons of mechanical properties of heavy alloys made with MIM and press/ sinter process

Process	σ_b /MPa	$\sigma_{0. 2}$ /MPa	δ /%	HRC
MIM	936	649	11. 4	31
Press/ Sinter	888	612	12. 4	-

2.3 注射成形坯密度分布

将图 1 所示的拉伸试样的成形坯分成三

段, I, II 和 III 段的密度分别为 9. 13, 9. 13 和 9. 12 g/cm³。

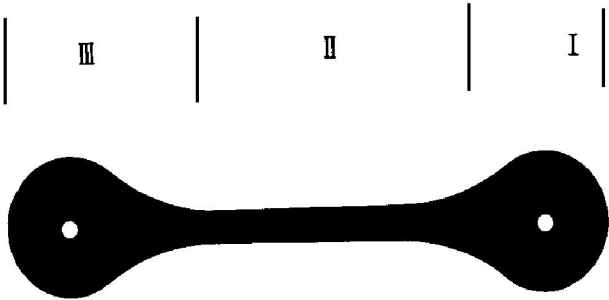


图 1 拉伸试样的注射成形坯示意图及其密度分布

Fig. 1 Injection molded tensile bar and its density distribution

2.4 注射成形坯尺寸变化

图 2 是钨弹心半剖示意图, 其尺寸变化如表 4 所示。

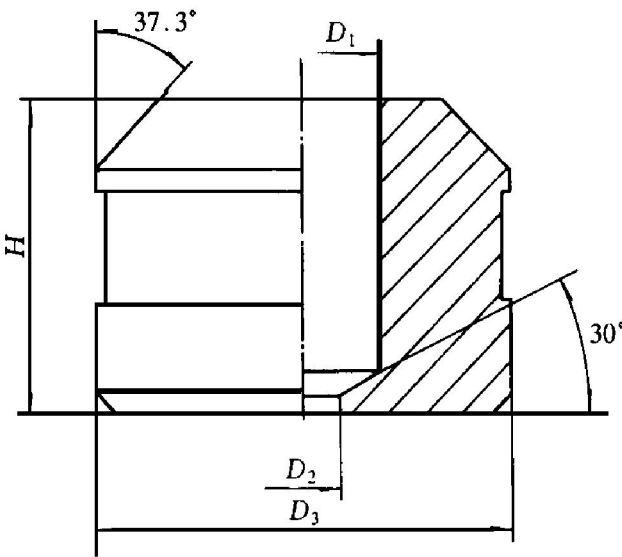


图 2 钨弹心半剖示意图

Fig. 2 Half sectional drawing of tungsten alloy pellet

3 讨论

3.1 喂料流变学行为

假定 MIM 喂料属于假塑性体。假塑性体的粘度—剪切速率关系可以用下式表达^[8]:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$$

即

$$\lg \eta = \lg k + (n - 1) \lg \dot{\gamma} \tag{1}$$

式中 η 为粘度, k 为系数, n 为幂律因子, 且

$n < 1$ 。熔体通过毛细管粘度计的剪切应力和剪切速率可从下式获得^[3]：

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{2(L/R)} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (3)$$

式中 τ_w 为毛细管壁处的剪切应力, Δp 为沿毛细管的压强降, L 和 R 分别为毛细管的长度和半径, $\dot{\gamma}_a$ 为表观剪切速率, Q 为流量, 可由压头推进速度得出。

表4 钨弹心主要尺寸收缩率

Table 4 Shrinkage values of some primary dimensions of tungsten alloy pellet

Position	D_1	D_2	D_3	H
Molded specimen/mm	3.85	1.80	9.70	7.75
Sintered specimen/mm	3.02	1.41	7.60	6.06
Shrinkage value/%	21.56	21.67	21.65	21.80
Deviation/mm	± 0.01	± 0.01	± 0.02	± 0.02

对剪切速率进行 Rabinowitsch 校正^[3], 得

$$\dot{\gamma}_{pa} = \frac{\dot{\gamma}_a}{4} \left[3 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_a}{d \ln \tau_w} \right] \quad (4)$$

式中 $\dot{\gamma}_w$ 为管壁处剪切速率。由于本实验中 $L/R > 40$, 故不需对剪切应力进行校正^[9], 由式(2)~(4)可求得剪切速率和剪切应力值。根据式(5), 即

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (5)$$

求出 η 。作出粘度—剪切速率的对数曲线(图3), 可以看出不同温度条件下的3条曲线光滑并表现出较好的线性关系。通过拟合所得到的 n 值均在 0.5 左右。这既说明把喂料当作假塑性体处理是恰当的, 也表明喂料是均匀的熔体。

由实验结果可以看出, 喂料在剪切速率为 1100 s^{-1} (接近于注射成形机的剪切速率), 温度由 170°C 升至 190°C (注射温度范围) 时, 粘度只由 $47.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降至 $39.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 表现出较

为理想的稳定性, 这对注射成形是有利的。

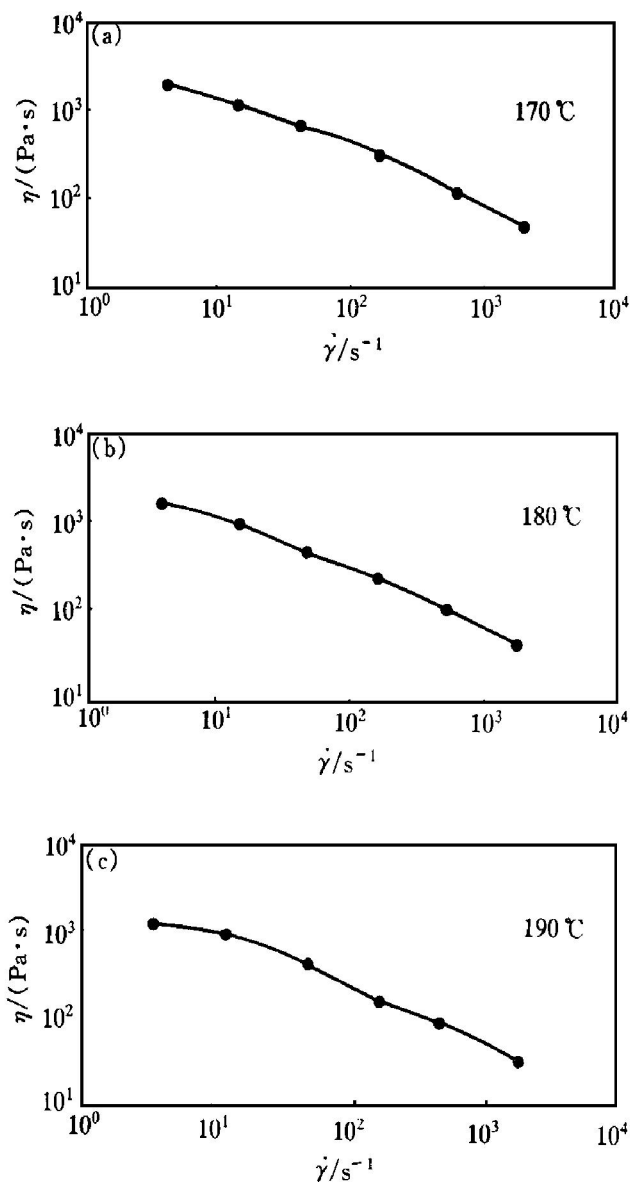


图3 不同温度下喂料粘度与剪切速率的关系

Fig. 3 Relationships between feedstock viscosity and shear rate at different temperatures

3.2 与压制/烧结工艺材料力学性能的比较

尽管 Rabin 和 German 采用了复杂的烧结和热处理工艺, 仅烧结气氛就交替使用了干氢、氩气和湿氢, 其理论密度达到了 99.5% 以上, 但含 W 为 97% 的合金的力学性能除其延性与 MIM 产品相当外, 其强度明显低于 MIM 产品。

钨基重合金的微观组织由粒状钨颗粒和网状分布的粘结相组成。钨颗粒与钨颗粒之间直接接触处是断裂源最易产生的地方^[10]。因此,

使粘结相均匀分布在钨颗粒周围,减少它们之间的直接接触,是提高合金性能的有效途径,特别是对钨含量较高(> 93%)的重合金更是如此。与传统粉末冶金工艺相比,MIM 工艺增加了混炼工艺,由于有机粘结剂和表面活性剂的加入,使得钨粉更加分散,消除了团聚现象。此外,这种混炼过程可消除干混工艺所存在的粉末比重偏聚,这样使粘结相的分布更加均匀(如图4所示),此外,注射成形过程几乎不存在压力梯度,产品密度分布均匀(图1),因此MIM 产品的强度得到显著提高。

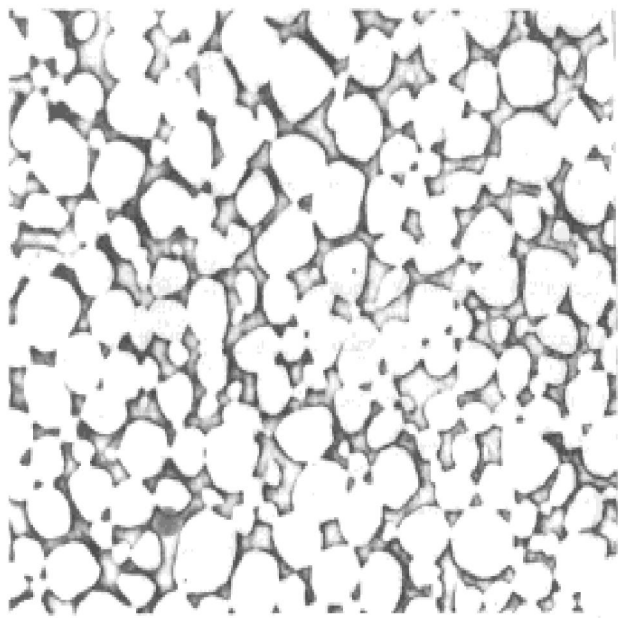


图4 MIM W-Ni-Fe 合金金相照片(×100)

Fig. 4 Optical micrograph of W-Ni-Fe heavy alloy specimen formed by MIM

3.3 产品的尺寸变化和收缩均匀性

由于在粉末中加入大量的粘结剂,使得成形坯烧结时收缩很大。在各向同性的情况下可由下式算出成形坯的收缩率:

$$\delta = \frac{L_{\text{坯}} - L_{\text{产}}}{L_{\text{坯}}} \times 100\% \\ = [1 - (V/\rho_{\text{相对}})^{1/3}] \times 100\% \quad (6)$$

式中 δ 为收缩率, $L_{\text{坯}}$ 为成形坯尺寸, $L_{\text{产}}$ 为烧结产品尺寸, V 为喂料中粉末的装载量, $\rho_{\text{相对}}$ 为烧结产品的相对密度。

如果烧结产品已全致密化,即 $\rho_{\text{相对}} = 1$, 由式(6)可得本实验生坯的收缩率应为21.89%,略大于本实验的测试值。由式(6)可

以推算出本实验烧结试样的相对密度为99.46%,这与本实验测试所得的99.41%相对密度是吻合的。

由上述对比结果和表4可见,注射成形产品烧结收缩基本上是各向同性的,这是由于成形坯中密度梯度小,烧结时各处均匀收缩。

4 结论

(1) MIM 工艺过程中,由于提高了粉末分布的均匀性,消除了成形坯的密度梯度,使得合金表现出较好的力学性能,所达到的性能分别为: $\sigma_b = 936 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 649 \text{ MPa}$, $\delta = 11.4\%$, $\text{HRC} = 31$ 。

(2) MIM 喂料的流变行为可用假塑性体来描述,线性度好的粘度—剪切速率的对数曲线是喂料均匀性的反映。

(3) MIM 工艺制得的重合金产品尺寸烧结收缩,基本上为各向同性,其烧结收缩率约为22%,烧结相对密度为99.4%,产品尺寸偏差范围为 $\pm 0.02 \text{ mm}$ 。

REFERENCES

- 1 Qu Xuanhui(曲选辉), Li Yimin(李益民) and Huang Baiyun(黄伯云). Powder Metall Mater Sci & Technol(粉末冶金材料科学与工程), 1996, 1(1): 65.
- 2 Li Yimin(李益民), Qu Xuanhui(曲选辉), Huang Baiyun(黄伯云) *et al.* Rare Met Mater & Eng(稀有金属材料与工程), 1997, 26(1): 41.
- 3 Qiu Guanghan(邱光汉), Zeng Zhoushan(曾舟山), Li Yimin(李益民) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(4): 119.
- 4 Qu Xuanhui(曲选辉), Yan Hansong(颜寒松) and Huang Baiyun(黄伯云). Powder Metall Technol(粉末冶金技术), 1997, 15(1): 61.
- 5 Li Yimin, Qu Xuanhui, Huang Baiyun *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(3): 103.
- 6 Liang S Q, Huang B Y and Qu X H. Trans Nonfer-

- rous Met Soc China, 1996, 6(2): 72. 1459.
- 7 Rabin B H and German R M. Metall Trans, 1988, 19A(6): 1523. 9 Cao M Y, Rhee R O and Chung C I. Advances in Powder Metall, 1991, 2: 59.
- 8 Rubin I I. Handbook of Plastic Materials and Technology. New York: John Wiley & Sons Inc, 1990: 10 Woodward R L and O' Donnell R G. Tungsten & Tungsten Alloys, 1992: 389.

INJECTION MOLDING PROCESS OF W-Ni-Fe HEAVY ALLOY

Qu Xuanhui, Li Yimin, Li Zhilin and Huang Baiyun

The State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT The rheological behavior of 97W-2Ni-1Fe heavy alloy feedstock was studied. The mechanical properties and shrinkage behaviors of samples formed by injection molding were measured. The results show that the flow of the feedstock is essentially pseudoplastic in behavior and the mechanical properties of MIM alloy are as follows: $\sigma_b = 936 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 649 \text{ MPa}$, $\delta = 11.4\%$ and $\text{HRC} = 31$, which are compared favorably with those values obtained by conventional press/sinter process. In addition, it is determined that the sintering shrinkage is almost isotropic and the dimension deviation is within $\pm 0.2 \text{ mm}$.

Key words metal injection molding heavy alloy W-Ni-Fe rheological behavior

(编辑 彭超群)