

高比重钨合金的金属注射成形技术*

李益民 钟孝贤 唐嵘 赵慕岳
(中南工业大学粉末冶金工程研究中心 长沙 410083)

摘要 概述了金属注射成形技术的基本工艺过程及其特点,从几种金属注射成形典型工艺分析入手介绍了金属注射成形技术的发展状况,最后介绍了该技术在高比重钨合金中的应用。

关键词 金属注射成形 高比重钨合金 粉末冶金

0 前言

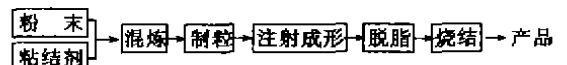
金属注射成形(Metal Injection Molding,简称MIM)是一种从塑料注射成形行业中引伸出来的新型粉末冶金近净形成形技术^[1]。众所周知,塑料注射成形技术能以低廉的价格生产多种复杂形状的制品,但强度不高。为了改善其性能,可以在塑料中添加金属或陶瓷粉以得到较高强度、耐磨性好的制品。近年来,这一想法已发展演变为最大限度地提高固体粒子的含量并且在随后的烧结过程中完全除去粘结剂并使得成形坯致密化,得到金属零部件。这种新的粉末冶金成形方法称为金属注射成形。

金属注射成形技术在制备具有复杂形状、均匀组织结构和高性能的高精度近净形产品方面具有独特的优势。凡可以制成粉末的任何金属或合金均可用此方法制造零件。此外,该技术可以完全实现自动化连续作业,生产效率高,并且材料利用率几乎可达100%。高比重钨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,各应用部门对高比重钨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。且由于传统方法生产的钨粉粒度小,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。本文全面介绍了MIM技术的工艺过程、发展情况和在高比重钨合金中的具体应用。

1 金属注射成形的基本工艺过程

金属粉末注射成形的基本工艺步骤如图1所示。首先是选择符合MIM要求的金属粉



末和粘结剂,然后在一定温度下采用适当的方法将粉末和粘结剂混合成均匀的注射成形喂料,经制粒后在注射成形机上注射成形,获得的成形坯经过脱脂处理和烧结致密化成为最终成品。

1.1 原料粉末

MIM对原料粉末要求较高,要求粉末的选择有利于混炼、注射成形、脱脂和烧结,而这些要求往往是相互矛盾的。对MIM原

*国家“八六三”高技术计划基金和国家教委跨世纪人才计划基金资助项目

表1 最佳原料粉末性质

粒度/ μm	粒度组成	松装密度/%	摇实密度/%	粉末形状	粉末长径比	堆积休止角/ $^{\circ}$
2~8	较宽或较窄	40~45	>50	近球形	1.2~1:5	50~60

料粉末的要求包括:粉末形貌、粒度和粒度组成、比表面等。表1列出最适合于MIM用的原料粉末的性质。

由于MIM原料粉末要求很细,所以MIM原料粉末价格一般较高,约为传统PM粉末价格的1~10倍,这是目前限制MIM技术广泛应用的一个关键因素。目前生产MIM用原料粉末的方法主要有羰基法、超高压水雾化法、高压气体雾化法等^[2]。

1.2 粘结剂

粘结剂在金属注射成形技术中所起作用相当关键。只有在加入一定量的粘结剂后,粉末体才能具有合适流动性能适合于注射成形。成形后粘结剂又起着保持制品形状的作用,直至烧结前被脱脂除掉为止。粘结剂的含量一般体积分数为40%~60%。

对粘结剂的要求一般包括下面几个方面:粘结剂与粉末接触角小,粘附力强,纯粘结剂在注射温度下的粘度应小于 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$,并且不与粉末发生两相分离现象,冷却后粘结剂应有一定的强度和脆性,为了保证注射和脱脂的顺利进行,同时肩负着传递流动和保持形状作用的粘结剂一般采用多组元体系,即由流动性好低熔点组元(石蜡、植物油等)和具有较好保形性和较高熔点的聚合物组元组成,再添加少量表面活性剂。

1.3 混炼

由于喂料的性质决定了最终注射成形产品的性能,所以混炼这一工艺步骤非常重要。这牵涉到粘结剂和粉末加入的方式和顺序,混炼温度,混炼装置特性等多种因素。这一工艺步骤目前一直停留在依靠经验摸索的水平上。最终评价混炼工艺好坏的一个重要的指标就是所得到的喂料的均匀性和一致性。

MIM常用的混料装置有双螺旋挤出机、Z形叶轮混料机、单螺旋挤出机、柱塞式挤出机、双行星混炼机、双凸轮混料机等^[3],这些混炼装置都适合于制备粘度在 $1\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 范围内的混合料。

1.4 注射成形

MIM产品可能的缺陷基本上是在注射成形步骤中形成,如裂纹、孔隙、焊缝、分层、粉末与粘结剂分离现象等,但这些缺陷经常是直至脱脂和烧结后由于注射时产生的应力被释放后才能发现。因此,注射成形工艺的控制对提高产品成品率和材料利用率非常关键。

注射成形时缺陷控制问题基本可以分为两个方面,一是成形温度、压力、时间三者函数关系设定,另一个方面则是填充时喂料在模腔中的流动。因为MIM产品大多数是形状复杂精度要求高的小尺寸零件,喂料在模腔中的流动就牵涉到模具设计的问题,包括进料口的位置、流道的长短、排气孔的设置等,这些都需要对喂料流变性质、模腔内温度和残余应力分布有清楚的了解。计算机模拟技术在金属粉末注射成形模具设计方面将可发挥重要的作用。

1.5 脱脂

脱脂的基本方法有2种,热分解法和溶剂萃取法。在这2种大的分类下,各个工艺的脱脂技术各有特点,现在流行的几个典型MIM工艺的特色之处就是其粘结剂体系和脱脂技术。各种脱脂技术好坏最重要的评价指标就是脱脂时间。对于尺寸较小的零件,目前MIM脱脂时间已由最初的几十个小时甚至几天缩短为几个小时。

1.6 烧结

烧结是MIM工艺中的最后一步工序,烧

结工艺使得 MIM 产品达到全致密或接近全致密化。金属粉末注射成形技术中由于采用大量的粘结剂,所以烧结时收缩非常大,一般达到 13%~25%,这样就存在一个变形控制和尺寸精度控制的问题。由于 MIM 产品大多数是复杂形状的异形件,这个问题显得越发突出。均匀的喂料对于最终烧结产品的尺寸精度和变形控制是一个关键因素。高的粉末摇实密度可以减小烧结收缩,也有利于烧结过程的进行和尺寸精度控制。

2 金属注射成形技术的发展状况

金属注射成形技术的形成以 Wiech^[4]和 Rivers^[5]分别于 1980 年和 1978 年发明的专利为起点,至今已有近 20 年的时间。MIM 技术的发展以几种典型的 MIM 工艺的产生为代表。

2.1 Wiech 工艺

该工艺由 Wiech^[4,6-7]发明,其基本粘结剂体系为石蜡和热塑性树脂。粘结剂与粉末在“Z”或“Σ”型叶片剪切装置上熔化混合。脱脂最初采用两步法,先用溶剂萃取法除去石蜡,再热解除去热塑性树脂,然后烧结,整个工艺过程需 3~5d。后来该工艺改为全部采用热分解除脂,首先在 175℃ 左右在空气中加热 24~28h 除去石蜡,然后将其移至封闭容器中在氩气和氢气气氛下进一步脱除热塑性树脂并进行烧结。

在 MIM 产业的最初发展中,大多数公司都采用 Wiech 工艺,各公司和研究机构都不断对该工艺进行各种改进,脱脂时间已经降至 10h。目前 Wiech 工艺仍是 MIM 产业界所采用的一种重要工艺。但该工艺难于生产尺寸稍大的零件,且变形较严重,尺寸控制困难。

2.2 Rivers 工艺

Rivers 工艺最先由美国 Haynes International 公司的 Rivers 发明,是最早的 MIM 工艺之

一。它的粘结剂体系由甲基纤维素、少量水、甘油和硼酸组成^[5]。工艺过程包括将金属粉末与甲基纤维素在混料机中的干混,然后加入水、甘油和硼酸进一步湿混成油灰状浆料。将浆料在室温下注入一个 80℃ 的模腔中,浆料在模腔中受热后产生凝胶现象,形成具有一定强度的成形坯。脱模后,生坯在 120℃ 下脱除水分,得到连通孔隙结构。这种结构在随后的热分解除脂和烧结过程中有利于有机粘结剂所分解气体产物的逸出,整个工艺过程约为 2~4h。

Rivers 工艺由于脱脂时间短,有可能制备大尺寸零件。但是其生坯强度低、脱模时间长、操作不便、废品率高,因而不适合自动化连续生产。并且其成形坯粘模现象严重,对于形状复杂的薄壁制品尤为突出,这样就失去了 MIM 技术最主要的优势。由于这种原因,Rivers 工艺在工业规模上应用不多,目前只有有限的几家公司采用 Rivers 工艺进行 MIM 生产。

2.3 Injectamax 工艺

Injectamax 工艺,其主要技术特点是采用溶剂萃取法去除粘结剂,是一种快速的 MIM 工艺^[8]。其粘结剂和金属粉末在 150℃ 混炼制粒后注射成形。采用溶剂萃取法脱脂,脱脂时间 1.5~6h,随后在真空烧结炉中进一步脱除残余粘结剂后烧结 6~8h。AMAX 公司采用这种工艺已经成功生产了几种型号的导弹尾翼。

Injectamax 工艺的主要优点是脱脂时间短,因而可以制备大尺寸的 MIM 制品。另外,该工艺避免了热分解除脂时的 MIM 制品表面和内部的氧化问题,且脱脂时能耗仅为热分解除脂的十分之一。

2.4 Metamold 工艺

Metamold 工艺是由德国 BASF 公司的 Bloemacher 于 90 年代初开发的 MIM 新工艺^[9],该工艺的主要技术特点是采用聚醚树脂作为

粘结剂并在酸性气氛中快速催化脱脂。该工艺采用长链聚醚树脂作为粘结剂,利用聚醚树脂的极性连接金属粉末,可以适合于很广泛的粉末种类范围。聚醚树脂在酸性气氛下催化分解为甲醛,这种分解反应在110℃以上快速发生,是一种直接的气—固转变。最初BASF公司采用硝酸作为催化剂,这种催化脱脂在低于聚醚树脂的软化温度下进行,避免了液相的生成,有利于控制生坯变形,保证烧结后的尺寸精度。催化脱脂在气体—粘结剂的表面进行,在生坯内部没有气体存在,反应界面的推进速度为1~4mm/h。

BASF公司后来又开发了用草酸作为催化剂的新方法。采用草酸作为催化剂,扩大了Metamold工艺的应用范围,使之能更好地适用于硬质合金和陶瓷粉末的注射成形。Metamold工艺是在MIM产业中的一个重大突破,它大大缩短了脱脂时间,从而降低了成本,并且应用Metamold工艺能生产较大尺寸的各种MIM零件,使得MIM真正成为一种具有竞争力的PM近净形新技术,它是目前用于工业生产的最先进的MIM工艺之一。

2.5 PPIM工艺

美国ThermalPrecisionTechnology公司的Hens开发了一种称之为精密金属粉末注射成形的新工艺——PPIM工艺^[10]。该公司声称采用该工艺可以将MIM技术推进到一个低成本、高精度、高成品率和有利于环保的新时代。PPIM工艺的主要技术特色体现在两方面,一方面是采用水溶性粘结剂,该水溶性粘结剂由聚乙二醇(PEG)为第一组元,采用交联聚合物如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为第二组元。这样脱脂可以分为两步,首先采用水溶法去除PEG,此时PVB保持为交联固态。另一方面PPIM工艺采用经过调配的宽粒度组成的金属粉末,采用粗粉、细粉搭配,使得喂料中粉末的装载量提高,对于不锈钢粉末可达到74%(体积分数),大大减少了尺寸收缩。

由于这两方面的改进,采用PPIM工艺,产品尺寸精度可达到±0.1%,这是目前所有MIM工艺中尺寸精度最高的一种。

3 金属注射成形技术在高比重钨合金中的应用

高比重钨合金零件只能采用粉末冶金方法生产。由于其强度、硬度高,烧结后机械加工异常困难。且对于长径比较大的产品,压制时会产生密度不均匀,导致烧结后出现变形和尺寸偏差。采用金属注射成形技术一方面可以直接一次成形形状复杂的零部件,另一方面由于是喂料均匀流动充填模腔,成形坯各处密度均匀,消除了压制过程中不可避免的密度梯度现象。MIM技术产生和发展以来,已被应用制备了许多种不同的高比重钨合金零部件,以下产品为中南工业大学粉末冶金工程研究中心所研制的部分产品。

3.1 集束箭弹小箭

集束箭弹是近战突击霰弹枪所用的一种先进弹种,其侵彻、杀伤功能主要由小箭完成。小箭由钨基高比重合金上箭体和低合金钢尾翼组合而成,尺寸小,形状复杂。采用MIM技术制备集束箭弹小箭,首先是制备出W-Ni-Fe上箭体,然后将低合金钢尾翼成形坯热脱脂后在一定温度下预烧结,再将两

表2 集束箭弹小箭主要力学性能

合金	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	σ_b/MPa	$\sigma_0.2/MPa$	$\delta/\%$	硬度
低合金尾翼	7.73	483	340	9	HRB83
钨合金上箭体	18.50	936	649	11.4	HRC31

者装配起来进行组合烧结而得到复合小箭。采用该技术生产的小箭不仅精度高,飞行稳定、穿透能力强,而且其制造成本不到机械加工的三分之一。集束箭弹小箭的主要力学性能指标如表2所示。

3.2 枪弹弹心

高比重合金弹心是枪弹的重要零件,起到侵彻头盔、避弹衣等单兵防护和杀伤人员

的作用。该零件尺寸小、结构复杂,物理机械性能要求高,过去采用机械加工的成型工艺不仅耗时费力,而且浪费了大量的原材料。该零件采用97W-Ni-Fe合金制成及MIM技术,可一次直接成形,材料利用率达100%。制得的弹心主要技术指标:密度 $\rho \geq 18.5\text{g/cm}^3$,抗拉强度 $\sigma_b \geq 900\text{MPa}$,伸长率 $\delta \geq 11\%$ 。

3.3 高比重钨球

高比重钨球(95W-Ni-Fe合金)是导弹武器中重要零件,MIM技术发现以前一直采用粉末冶金压制/烧结或滚丸/烧结后磨削工艺获得。这两种工艺得到的钨球圆形度不好,且存在褶皱,影响钨球的飞行稳定性和方向性。采用MIM工艺制备的高比重钨球可一次成形获得,且得到基本完全球形的产品,其成本仅为原有工艺的20%。其密度接近100%理论密度,综合力学性能水平高。

3.4 配重件

不同形状的高比重合金配重件在小型电器上应用非常广泛。以前均采用压制/烧结后机械加工制得,后续机械加工工艺不仅成本高,且无法保证每一产品重量均匀,需花费大量人工检验,成品率低,采用金属注射成形技术,不仅容易成形产品各种细节,且大批量注射成形保证了件与件之间,批与批之间产品均匀一致,极大的提高了生产效益,降低了工艺成本。平均成本降低70%。

3.5 捕鱼坠子

此产品用于远洋捕鱼鱼网上,以前均采用铅合金产品,但随着全球环境保护意识的增强,逐步在摒弃铅合金坠子。此产品规格多、批量大、形状较复杂,且中部有一垂直小孔,适合用金属注射成形方法生产。

4 结 语

金属注射成形技术由于其在技术和经济方面有巨大的优越性,从70年代末80年代初

问世以来,发展异常迅速,其产品已广泛应用于国防和民用领域。在这众多的应用领域中,高比重钨合金是其中重要的一类产品。国外在此方面已有较成熟的技术,我国在此方面的研究虽然起步较晚,但经广大科技工作者不懈的努力,近年来也有了长足的进步。相信在不久的将来,随着MIM技术的进一步发展,我国高比重钨合金工业中将会应用到越来越多的MIM零件。

参考文献

- 1 German RM, Hens KF. Identification of the Effects of Key Powder Characteristics on Powder Injection Molding. Powder Injection Molding Symposium, Princeton, NJ, MPIF, 1992. 1
- 2 李益民,黄伯云,曲选辉等.金属注射成形技术发展.稀有金属材料与工程,1996,25(1):1-4
- 3 German R. M, Powder Injection Molding. Princeton, NJ, MPIF, 1990. 207
- 4 Wiech RE, Manufacture of Parts from Particulate Material. US patent, 4197118, 1980
- 5 Rivers RD. Method of Injection Molding Powder Metal Parts. US patent, 4113480, 1978
- 6 Wiech RE. Method and Means for Removing Binder from A Green Body. US patent, 4305756, 1981
- 7 Wiech RE. Method of Forming Shaped Metal Alloy Parts from Metal or Compound Particles of the Metal Alloy Components and Compositions. US patent, 4415528, 1983
- 8 Johnson KP. Metal Injection Molding by the Injectamax Process, Metal Injection Molding (II), Princeton, NJ, MPIF, 1989. 17
- 9 Bloemacher M, Weinand, D. Injection Molding of Stainless Steel Powders with A New Binder Technique, Powder Injection Molding Symposium, Princeton, NJ, MPIF, 1992. 99
- 10 Hens KF, Roche T J, Grohowski J A. Themat Sets Up for Precision PIM. Metal Powder Report, 1996, 51 (6):28