

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102151832 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110047568.5

(22) 申请日 2011.02.28

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 刘文胜 马运柱 蔡青山

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

B22F 3/20 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种挤压成形剂及其制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种挤压成形剂及其制备和应用。特别是一种适合钨基合金或硬质合金或陶瓷粉末挤压成形工艺用成形剂及其制备和应用。该成形剂包括固体石蜡+液体石蜡 60~80%，巴西棕榈蜡 3~8%，高密度聚乙烯+乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 10~20%，增塑剂 1~8%，硬脂酸 1~5%，余量为改性剂。本发明克服了挤压坯体，特别是大尺寸挤压坯体脱脂时间长、脱脂保形性差、脱脂缺陷多的不足，且原料价廉易购，制备的成形剂组元相容性好，应用于粉末挤压成形工艺，其微观组织均匀，与粉末有较强的相互作用，成形性好，并能实现厚度达 40mm 坯体的快速无缺陷脱脂，提高了生产效率，同时极大地推动了挤压成形产业的发展。

1. 一种挤压成形剂,其特征在于,是由以下质量百分比的成分制备而成:固体石蜡与液体石蜡的总质量 60 ~ 80%,高密度聚乙烯与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的总质量 10 ~ 20%,增塑剂 1 ~ 8%,硬脂酸 1 ~ 5%,巴西棕榈蜡 3 ~ 8%,余量为改性剂。

2. 根据权利要求 1 所述的挤压成形剂,其特征在于,所述的增塑剂包括:炭酮、双丁基苯二酸、二甲基苯二酸、二辛基癸二酸盐、邻苯二甲酸二辛脂或邻苯二甲酸二丁酯。

3. 根据权利要求 1 所述的挤压成形剂,其特征在于,所述的改性剂为聚乙烯蜡。

4. 权利要求 1 或 2 或 3 所述的挤压成形剂的制备方法,其特征在于,具体如下:

1) 将混炼装置升温至 150 ~ 170℃,并进行保温;

2) 将称量好的高密度聚乙烯放入混炼装置中加热熔融,待完全熔融后,缓慢加入乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,不断搅拌,直至两者形成均一熔融混合物;

3) 将熔融混炼温度降低到 100 ~ 120℃,向步骤 (2) 得到的熔融混合物中加入称量好的改性剂,不断搅拌,使融为一体;

4) 将固体石蜡、液体石蜡和巴西棕榈蜡依次加入步骤 (3) 得到的熔融共混物中,不断搅拌,混炼时间为 20 ~ 60min;

5) 再将增塑剂和硬脂酸加入混炼装置中,搅拌 10 ~ 30min,制得所需成形剂。

5. 权利要求 1 或 2 或 3 所述的挤压成形剂应用于钨基合金或硬质合金或陶瓷粉末挤压成形。

一种挤压成形剂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金成形技术领域,涉及一种挤压成形剂及其制备和在粉末挤压成形工艺中的应用。

背景技术

[0002] 随着社会的发展,对粉末冶金制品的需求不断增加。粉末挤压成形是近年来迅速发展的一种粉末冶金新型成形技术,具有产品长度不受限制、纵向密度比较均匀、效率高等优点,现已成为制备大长径比粉末冶金管、棒、条、带等产品最有效的方法之一。

[0003] 在 PEM 工艺中,制约着大厚度、形状复杂大尺寸、截面变化零部件发展最主要因素是成形剂及其脱除工艺,尤其成形剂的设计和制备决定着挤压制品的质量和 application 情况,是挤压成形技术成败的关键。

[0004] 硬质合金挤压成形工艺中传统的成形剂为两组元或三组元,如国外的 PE(聚乙烯)/SA(硬脂酸),PP(聚丙烯)/SA(硬脂酸);国内的 20/SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物)+75/PW(石蜡)+5/SA(硬脂酸)等,其组元较为单一,成形坯的脱脂保形性较差,且脱脂时间长,脱脂缺陷多。白佳声等在 CN178889A(21,6,2006)公开的一种硬质合金挤压成形剂包括石蜡、高分子聚合物和极性低分子活性物质,存在喂料制备复杂,脱脂时间长(72h)的问题。卢平书等在 CN101372556A(25,2,2009)公开了一种硬质合金挤压成形剂,其组元按重量百分比计为:石蜡 65~80%,丁苯橡胶 10~20%,邻苯二甲酸二丁酯 3~5%,菜籽油 3~5%,硬脂酸 3~5%,余量为有机溶剂,该成形剂制备的喂料装载量较低(成形剂质量百分含量为 8%),且存在一定量的挤压废坯。孙丹在粉末冶金技术(2010,28(4):262-265)上采用新型成形剂制备超细硬质合金棒坯,其成形剂组元按质量百分比计算包括固体石蜡(SPW)+液体石蜡(LPW):60~80%,高密度聚乙烯(HDPE)+乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA):10~30%,硬脂酸(SA):5~10%,所制备的喂料均匀性差,粘结剂易偏析,且在溶剂脱脂过程中棒坯易于产生开裂,产品的成品率较低。T. Jardiel 等在 Ceramics International(2009,35:2329-2335)上报道:采用石蜡-聚烯烃粘结剂制备氧化锆薄壁管,其粘结剂组元按体积百分比计为 46%PW+50%PP+4%SA,制得的大长径比管材壁厚小于 200 μm。范景莲等在粉末冶金技术(2003,3(21):131-134)上报道:采用一种多组元油+蜡塑料体系改性粘结剂,制备了钨棒弹芯材料的注射坯,但该喂料装载量为 51%,只有在 120~180℃才表现出良好的流动性,不适合用于制备大长径比粉末冶金样件的低温(60-80℃)挤压成形工艺。赵红梅等在兵器材料科学与工程(2006,29(5):59-64)上报道:分别采用聚丙烯(PP)-聚苯乙烯(PS)-植物油(Oil)-硬脂酸(SA)和聚丙烯(PP)-石蜡(PW)-植物油(Oil)-硬脂酸(SA)-增塑剂(DOP)两种粘结剂体系,利用粉末注射成形工艺得到了 Φ22.5mm 的易碎钨合金弹芯,其注射温度为 180~200℃,不适合用于制备大长径比粉末冶金样品的低温(60-80℃)挤压成形技术,且该注射坯在溶剂脱脂过程中脱脂率不高。

发明内容

[0005] 本发明旨在开发一种适用于大尺寸、复杂样件的粉末挤压成形用新型成形剂,其性能要求包括成形剂组元相容性好、与粉末粘附性好、粉末装载量高、成形性好,特别是能满足大尺寸坯体的快速无缺陷脱脂。

[0006] 一种挤压成形剂,是由以下质量百分比的成分制备而成:固体石蜡(PW)与液体石蜡(LPW)的总质量60~80%,高密度聚乙烯(HDPE)与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的总质量10~20%,增塑剂(DOP)1~8%,硬脂酸(SA)1~5%,巴西棕榈蜡(CW)3~8%,余量为改性剂(PEW)。

[0007] 所述的增塑剂包括:炭酮、双丁基苯二酸、二甲基苯二酸、二辛基癸二酸盐、邻苯二甲酸二辛脂或邻苯二甲酸二丁酯。

[0008] 所述的改性剂为聚乙烯蜡。

[0009] 所述的挤压成形剂的制备方法如下:

[0010] 1) 将混炼装置升温至150~170℃,并进行保温;

[0011] 2) 将称量好的高密度聚乙烯放入混炼装置中加热熔融,待完全熔融后,缓慢加入乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,不断搅拌,直至两者形成均一熔融混合物;

[0012] 3) 将熔融混炼温度降低到100~120℃,向步骤(2)得到的熔融混合物中加入称量好的改性剂,不断搅拌,使融为一体;

[0013] 4) 将固体石蜡、液体石蜡和巴西棕榈蜡依次加入步骤(3)得到的熔融混合物中,不断搅拌,混炼时间为20~60min;

[0014] 5) 再将增塑剂和硬脂酸加入混炼装置中,搅拌10~30min,制得所需成形剂。

[0015] 所述的挤压成形剂可以应用于钨基合金或硬质合金或陶瓷粉末挤压成形。

[0016] 发明的优点和积极效果

[0017] 一种新型多组元复合成形剂,改善了单一石蜡成形剂脱脂困难、脱脂时间长及脱脂保形性差的缺点。原料价廉,制备工艺简单,改善了成形剂组元间的相容性,增强了成形剂与粉末的相互作用,减少了成形剂偏析缺陷,提高了喂料均匀性。降低了喂料的粘度,改善了喂料的流变性能,提高了粉末装载量。降低了坯体残余应力,脱脂保形性好,可综合采用溶剂脱脂和热脱脂工艺,脱脂效率高,能实现大样件的快速无缺陷脱脂。

[0018] 单一石蜡成形剂在脱脂过程中软化点较集中,极易受热软化变形,而在分解脱除过程中由于分解温度较集中,极易产生开裂和变形等缺陷,脱脂过程很难控制,导致脱脂时间长,而且石蜡基生坯强度低、脱脂时内应力较大、释放较慢,需要在高温下长时间脱脂,脱脂效率低,且在脱脂过程中生坯易出现起泡、开裂、塌陷和变形等,只适合于生产小件的产品。

[0019] 本发明中改性剂的添加改善了成形剂组元间相容性,极性蜡CW、EVA及表面活性剂SA的添加增强了成形剂与粉末的相互作用,减少了成形剂偏析缺陷,提高了喂料均匀性。添加改性剂在改善相容性的同时,降低了整个成形剂的熔点,改善了流动性,还添加有LPW,降低了喂料的粘度,改善了喂料的流变特性,有利于粉末装载量的提高。PW晶粒粗大,冷凝收缩率可高达20%,易在挤压坯中产生较大的内应力而造成成形、脱脂缺陷,采用CW来调配PW,CW颗粒粒度小,韧性好,不易破碎,有良好的可塑性,在压力作用下倾向于流动,降低了坯体内残余应力,提高了坯体脱脂质量。由于添加了易于溶解脱除的LPW,既可实

现成形坯的快速溶剂脱脂,也可保证脱脂无缺陷,且脱脂率高,有利于后续热脱脂的快速进行,适合大样件的脱脂。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 样品照片

[0021] 其中 (a) 成形剂断口 SEM 照片;(b) 成形剂断口偏光显微镜照片;(c) 挤压棒坯照片(Φ 24mm);

[0022] 图 2 为实施例 2 样品照片

[0023] 其中 (a) 成形剂断口 SEM 照片;(b) 成形剂断口偏光显微镜照片;(c) 脱脂后棒坯断口 SEM 照片;(d) 脱脂后棒坯照片(Φ 38mm)。

具体实施方式

[0024] 以下结合实施例旨在进一步说明本发明,而非限制本发明。

[0025] 实施例 1

[0026] (1) 以质量百分比分别称取 60% 固体石蜡,10% 液体石蜡,8% 高密度聚乙烯,8% 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,4% 增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯),1% 硬脂酸,6% 巴西棕榈蜡,3% 改性剂(聚乙烯蜡)。

[0027] (2) 将混炼装置升温至 160℃,并进行保温。

[0028] (3) 将称量好的 8% 高密度聚乙烯放入混炼装置中加热熔融,待完全熔融后,缓慢加入 8% 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,不断搅拌,直至两者形成均一熔融混合物。

[0029] (4) 将熔融混炼温度降低到 100℃,向上述熔融共混物中加入 3% 的改性剂(聚乙烯蜡),不断搅拌,使融为一体。

[0030] (5) 将备好的固体石蜡、液体石蜡和巴西棕榈蜡按顺序一起加入上述熔融共混物中,不断搅拌,混炼时间为 30min。

[0031] (6) 再将备好的增塑剂和硬脂酸加入混炼装置中,搅拌 10min,制得所需成形剂(如图 1a、b)。

[0032] (7) 将所得成形剂与 W-Ni-Fe 球磨粉进行混炼,混炼温度为 160℃,混炼时间为 3h,制得喂料,将挤压料放入挤压机,挤压温度为 70℃,以中等速度,一定压力下挤出 Φ 24mm 大长径比棒坯(如图 1c)。

[0033] 实施例 2

[0034] (1) 以质量百分比分别称取 55% 固体石蜡,15% 液体石蜡,10% 高密度聚乙烯,10% 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,5% 增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯),1% 硬脂酸,3% 巴西棕榈蜡,1% 改性剂(聚乙烯蜡)。

[0035] (2) 将混炼装置升温至 170℃,并进行保温。

[0036] (3) 将称量好的 10% 高密度聚乙烯放入混炼装置中加热熔融,待完全熔融后,缓慢加入 10% 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,不断搅拌,直至两者形成均一熔融混合物。

[0037] (4) 将熔融混炼温度降低到 110℃,向上述熔融共混物中加入 1% 改性剂(聚乙烯蜡),不断搅拌,使融为一体。

[0038] (5) 将备好的固体石蜡、液体石蜡和巴西棕榈蜡按顺序一起加入上述熔融共混物

中,不断搅拌,混炼时间为 60min。

[0039] (6) 再将备好的增塑剂和硬脂酸加入混炼装置中,搅拌 15min,制得所需成形剂(如图 2a、b)。

[0040] (7) 将所得成形剂与钨、镍、铁粉末进行混炼,混炼温度为 160℃,混炼时间为 3h,制得喂料,将挤压料放入挤压机,挤压温度为 75℃,以中等速度,一定压力下挤出 $\Phi 38\text{mm}$ 大长径比棒坯。

[0041] (8) 采用两步脱脂技术对挤压棒坯脱脂处理,在短时间内可得到无缺陷的大尺寸脱脂棒坯(图 2c、d)。

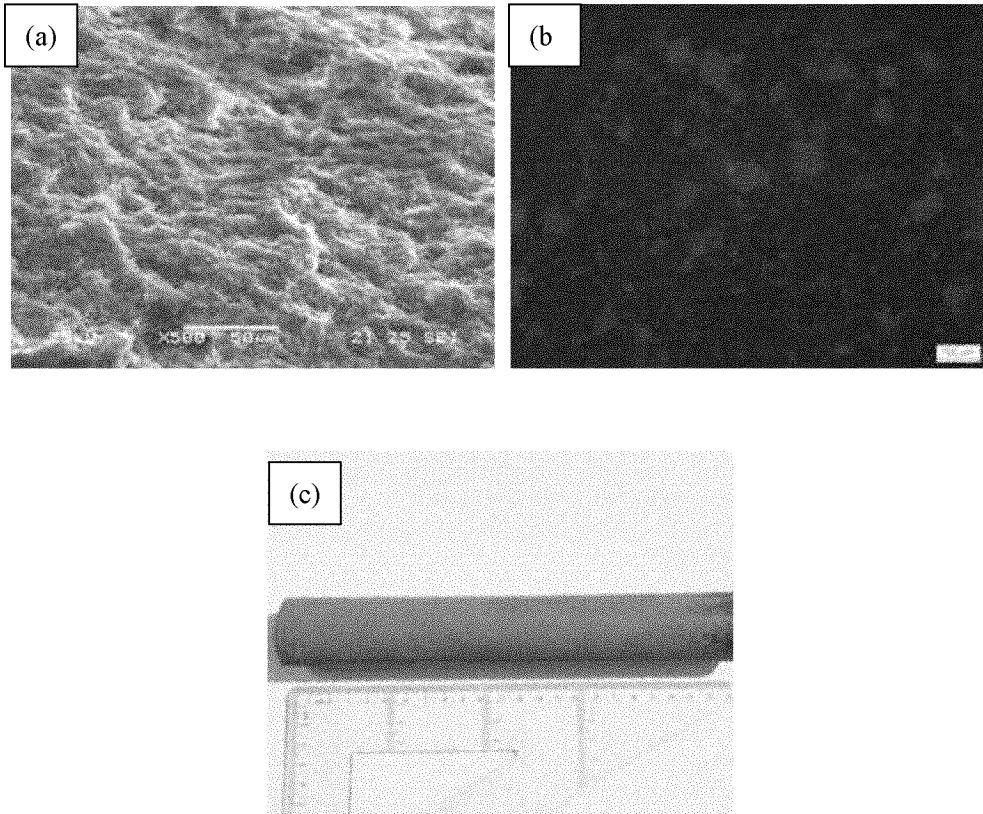


图 1

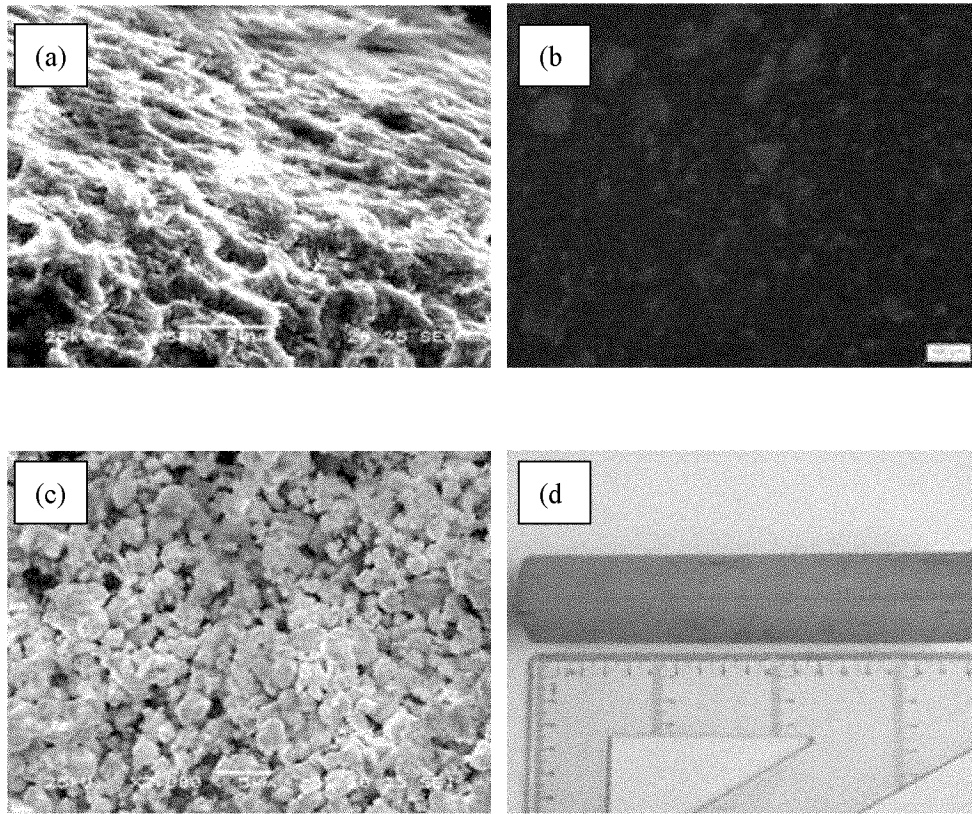


图 2