



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102248167 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110186273. 6

(22) 申请日 2011. 07. 05

(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 马运柱 刘文胜 蔡青山

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 袁靖

(51) Int. Cl.

*B22F 3/24* (2006. 01)

*B22F 3/20* (2006. 01)

*B22F 3/22* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种大尺寸挤压成形坯的快速无缺陷脱脂方法

(57) 摘要

本发明公开了一种大尺寸挤压成形坯的快速无缺陷脱脂方法。将成形坯放入溶剂脱脂槽中,同时添加脱脂溶剂,液固比为 7 : 1 ~ 15 : 1,在 30 ~ 60℃ 的恒温条件下脱脂 6 ~ 12h,将脱脂坯取出在 30 ~ 50℃ 下恒温干燥 0. 5 ~ 1h ;更换脱脂溶剂脱脂,干燥 ;重复 2-3 次,直至粘结剂失重量达 60 ~ 75% ;将溶剂脱脂坯置于高温脱脂炉中,在真空或者负压气氛下,升至 600 ~ 850℃ 保温,得到无缺陷大尺寸脱脂坯。本发明克服了大尺寸成形坯脱脂时间长、脱脂保形性差、脱脂缺陷多的不足,且所采用的两种脱脂工艺简单、易于控制,在实际生产中得到广泛应用。

1. 一种大尺寸挤压成形坯的快速无缺陷脱脂方法,其特征在于:包括以下步骤:
  - 1) 将成形坯放入溶剂脱脂槽中,同时添加脱脂溶剂,液固体积比为 7 : 1 ~ 15 : 1,在 30 ~ 60℃的恒温条件下脱脂 6 ~ 12h,将脱脂坯取出在 30 ~ 50℃下恒温干燥 0.5 ~ 1h;
  - 2) 更换脱脂溶剂,在上述步骤 1) 相同条件下脱脂、恒温干燥,脱脂时间为 2 ~ 6h ; ;
  - 3) 重复步骤 2) 2-3 次,直至粘结剂失重量达 60 ~ 75% ;
  - 4) 将溶剂脱脂坯置于高温脱脂炉中,在真空  $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa 或者负压 200 ~ 400Pa 下,升至 600 ~ 850℃保温,得到无缺陷大尺寸脱脂坯。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的脱脂溶剂包括正庚烷、二氯乙烯、三氯甲烷或环己烷。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 1) 和 2) 中的恒温均为水浴条件下的恒温。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的粘结剂为石蜡基复合粘结剂。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 4) 中,在高温脱脂炉注入了 5vol. % 的  $N_2$  或 Ar。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 4) 中升温是以 2-5℃ /min 的速率升温。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 4) 中保温时间为 30 ~ 90min。

## 一种大尺寸挤压成形坯的快速无缺陷脱脂方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金技术领域,涉及一种粉末近净成形的脱脂技术。

### 背景技术

[0002] 粉末注射成形(PIM)和粉末挤压成形(PEM)是近年来发展迅速的两种粉末冶金近净成形新技术,适合于各种金属、合金、陶瓷粉末等材料的加工成型,特别是成形诸如硬质合金、铜、钢、钨、高熔点金属间化合物、陶瓷等难以用常规加工成形方法制备的材料,都可以用这两种技术,对新材料及其产品的研究开发提供了新的技术方法。

[0003] PIM和PEM的基本工艺过程为:

[0004] 粉末体+粘结剂→混炼→注射或挤压成形→脱除粘结剂→烧结

[0005] 其中,粘结剂的设计及其脱除技术是PIM和PEM技术成败的关键,尤其是粘结剂的脱除,即脱脂技术是整个工艺过程中限制零部件向大尺寸、大厚度或非常薄的大截面变化方向发展的关键步骤,如粉末挤压成形产品尺寸大会导致脱脂工艺费时长、缺陷多、过程难以控制,制约了PEM产业的发展。而随着社会的发展,对粉末冶金异型制品的需求不断增加,同时对大尺寸零部件和大厚件提出了更高要求。因此,研究并开发出适合制备大尺寸零部件产品的脱脂技术方法至关重要。

[0006] 范景莲等在中国有色金属学报(2001,11(4):651~641)上报道:采用多组元低分子有机溶剂的混合物对大尺寸注射成形样坯进行溶剂脱脂,对于直径为20mm的大棒溶剂脱脂24~30h时,脱脂量为50%~60%,其余粘结剂可采用热脱脂工艺脱除,此脱脂方法耗时长、效率低。Baojun Zhu等在Journal of Materials Processing Technology(2003,142:487-492)上采用冷凝蒸气脱脂新方法对几种粉末注射成形大尺寸试样进行脱脂,脱脂试样包括圆片试样直径为20mm,厚4.2mm;矩形试样尺寸为6mm×6mm×42mm,球形试样直径为9mm,圆棒试样直径为8mm,长68mm。采用此脱脂方法,脱脂效率高,脱脂坯强度大,但存在脱脂装置复杂,溶剂蒸汽对周围环境有较大的污染,及对操作者的健康不利等问题。I. M. Somasundram等在Chemical Engineering Science(2008,63:3802-3809)上报道采用虹吸脱脂方法,方便快速地实现了直径为16mm、长40mm的圆柱试样的脱脂。然而该脱脂方法存在生坯表面与虹吸粉相互粘结致使制品表面污染,并且成本高,在实际生产应用中较少采用。Zhou Jicheng等在Journal of Materials Processing Technology(2003,137:21-24)上通过精心控制热脱脂升温速率,实现了直径达20mm的硬质合金挤压棒的脱脂。T. Jardiel等在Ceramics International(2009,35:2329-2335)上报道综合采用溶剂脱脂和热脱脂工艺,制得了壁厚小于200μm的大长径比管材。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的旨在探索一种粉末近净成形生坯的脱脂技术新方法,以实现成形坯的快速脱脂,同时保证脱脂坯无缺陷,特别是能实现大尺寸成形坯的简单、方便、快速无缺陷脱脂。

[0008] 一种大尺寸挤压成形坯的快速无缺陷脱脂方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 将成形坯放入溶剂脱脂槽中,同时添加脱脂溶剂,液固体积比为 7 : 1 ~ 15 : 1,在 30 ~ 60°C 的恒温条件下脱脂 6 ~ 12h,将脱脂坯取出在 30 ~ 50°C 下恒温干燥 0.5 ~ 1h ;

[0010] 2) 更换脱脂溶剂,在上述步骤 1) 相同条件下脱脂、恒温干燥,脱脂时间为 2 ~ 6h ; ;

[0011] 3) 重复步骤 2) 2-3 次,直至粘结剂失重量达 60 ~ 75% ;

[0012] 4) 将溶剂脱脂坯置于高温脱脂炉中,在真空 ( $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa) 或者负压 (200 ~ 400Pa) 下,升至 600 ~ 850°C 保温,得到无缺陷大尺寸脱脂坯。

[0013] 所述的脱脂溶剂包括正庚烷、二氯乙烯、三氯甲烷或环己烷。

[0014] 步骤 1) 和 2) 中的恒温均为水浴条件下的恒温。

[0015] 所述的粘结剂为石蜡基复合粘结剂。(石蜡基复合粘结剂是属于一类常规的粘结剂,这一类均可用本发明方法脱除,这是由于本发明是对粘结剂进行分步脱除,首先溶剂脱脂脱除粘结剂中主要成分石蜡,后续热脱脂再对粘结剂中少量残余成分进行降解脱除)

[0016] 步骤 4) 中,在高温脱脂炉注入了 5vol. % 的  $N_2$  或 Ar。

[0017] 步骤 4) 中升温是以 2-5°C /min 的速率升温。

[0018] 步骤 4) 中保温时间为 30 ~ 90min。

[0019] 本发明所涉及的脱脂方法能方便快速地实现大尺寸成形坯 (直径或厚度  $\geq 20$ mm) 的脱脂,同时保证脱脂坯无缺陷。

[0020] 发明的优点和积极效果

[0021] 本发明的粉末近净成形脱脂技术,改善了大尺寸成形坯脱脂时间长、脱脂保形性差、脱脂缺陷多的缺点。脱脂工艺简单且易于控制,在溶剂脱脂过程中增加干燥步骤,使脱脂坯中残余应力得到释放,避免了脱脂缺陷的产生,同时进行 2-3 次的循环溶剂脱脂,使得脱脂量高达 70% 以上,提高了脱脂效率。在后续热脱脂过程中采用真空或负压气氛,提高了脱脂坯的保形性。综合采用溶剂脱脂和热脱脂工艺,脱脂效率高,能方便快速地实现大尺寸成形坯的无缺陷脱脂。

## 附图说明

[0022] 图 1 为实施例 1 样品照片

[0023] 其中 (a) 脱脂前棒坯照片 ( $\Phi 24$ mm) ; (b) 脱脂后棒坯照片 ( $\Phi 24$ mm) ; (c) 脱脂前棒坯断口 SEM 照片 ; (d) 脱脂后棒坯断口 SEM 照片

[0024] 图 2 为实施例 2 样品照片

[0025] 其中 (a) 脱脂前棒坯照片 ( $\Phi 38$ mm) ; (b) 脱脂后棒坯照片 ( $\Phi 38$ mm) ; (c) 脱脂前棒坯断口 SEM 照片 ; (d) 脱脂后棒坯断口 SEM 照片。

## 具体实施方式

[0026] 以下结合实施例旨在进一步说明本发明,而非限制本发明。

[0027] 实施例 1 :

[0028] 1. 采用粉末增塑挤压成形技术,制备得  $\Phi 24$ mm 的大长径比钨基合金棒坯,所用粘

结剂为石蜡基复合粘结剂。

[0029] 2. 将挤压棒坯放入溶剂脱脂槽中,同时添加一定量的正庚烷,液固比为 8 : 1(体积比)。

[0030] 2. 采用恒温水浴来调控脱脂溶剂温度,在 40℃的条件下脱脂 8h。

[0031] 3. 将脱脂坯取出置于恒温干燥箱中,在 35℃下保温 0.5h。

[0032] 4. 更换脱脂溶剂,再把脱脂坯浸入正庚烷中,脱脂温度为 40℃,脱脂时间为 4h。

[0033] 5. 再将脱脂坯取出置于恒温干燥箱中干燥,如此反复,经 2 次浸溶剂脱脂,干燥,粘结剂失重量可达 70%。

[0034] 6. 将溶剂脱脂坯置于高温脱脂炉中,在真空气氛下,以 5℃ /min 升温速度升至 650℃、并保温 1 小时进行后续热脱脂,得到无缺陷大长径比  $\Phi 24\text{mm}$  的脱脂棒坯。

[0035] 7. 用本发明的脱脂技术方法,改善了挤压棒坯在溶剂脱脂过程中极易产生开裂等缺陷的不足,实现了大长径比挤压棒坯的快速无缺陷脱脂。

[0036] 实施例 2 :

[0037] 1. 采用粉末增塑挤压成形技术,制备得  $\Phi 38\text{mm}$  的大长径比钨基合金棒坯,所用粘结剂为石蜡基复合粘结剂。

[0038] 2. 将挤压棒坯放入溶剂脱脂槽中,同时添加一定量的正庚烷,液固比为 12 : 1(体积比)。

[0039] 2. 采用恒温水浴来调控脱脂溶剂温度,在 45℃的条件下脱脂 10h。

[0040] 3. 将脱脂坯取出置于恒温干燥箱中,在 40℃下保温 1h。

[0041] 4. 更换脱脂溶剂,再把脱脂坯浸入正庚烷中,脱脂温度为 45℃,脱脂时间为 6h。

[0042] 5. 再将脱脂坯取出置于恒温干燥箱中干燥,经 2 次浸溶剂脱脂,干燥,粘结剂失重量为 62%。

[0043] 6. 将溶剂脱脂坯置于高温脱脂炉中,在真空气氛下,以 3℃ /min 升温速度升至 800℃、并保温 1 小时进行后续热脱脂,得到无缺陷大长径比  $\Phi 38\text{mm}$  的脱脂棒坯。

[0044] 7. 用本发明的脱脂技术方法,方便快速地实现了大厚度挤压棒坯的脱脂,同时得到的脱脂棒坯无缺陷。

[0045] 实施例 3 :

[0046] 对比使用传统的脱脂方法和本发明的脱脂方法。

[0047] 传统的脱脂方法为 :热脱脂或者简易的溶剂脱脂 + 热脱脂两步脱脂工艺。

[0048] 实验采用粉末增塑挤压成形技术,制备得  $\Phi 24\text{mm}$  的大长径比钨基合金棒坯,所用粘结剂为石蜡基复合粘结剂。同时采用传统热脱脂、传统的简易热脱脂 + 热脱脂两步工艺和本发明的脱脂方法(分别记为 M、N、F),实验结果如表 1。

[0049] 表 1  $\Phi 24\text{mm}$  棒坯不同脱脂方法的实验结果

[0050]

型号	脱脂方法	实验结果
Φ24mm×180mm	M	脱脂棒坯均产生开裂、变形等缺陷
Φ24mm×180mm	N	脱脂时间长 (≥48h), 且延长脱脂时间, 无法避免棒坯开裂等脱脂缺陷的产生, 废品率≥10%
Φ24mm×180mm	F	脱脂时间短 (≤24h), 脱脂棒坯废品率低 (≤1%)

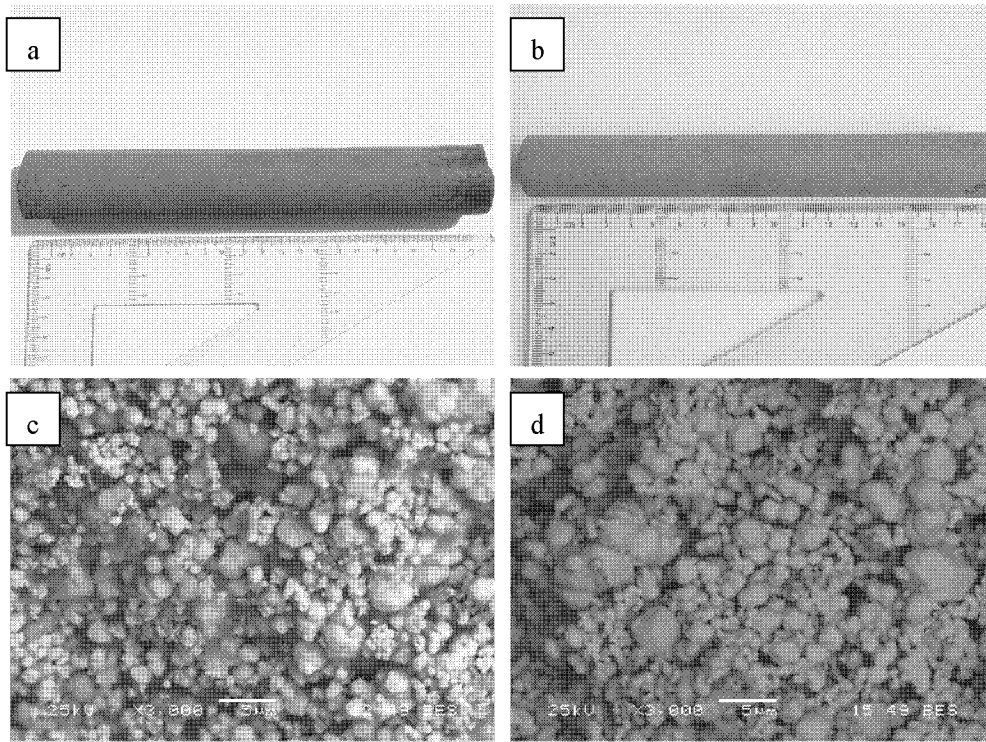


图 1

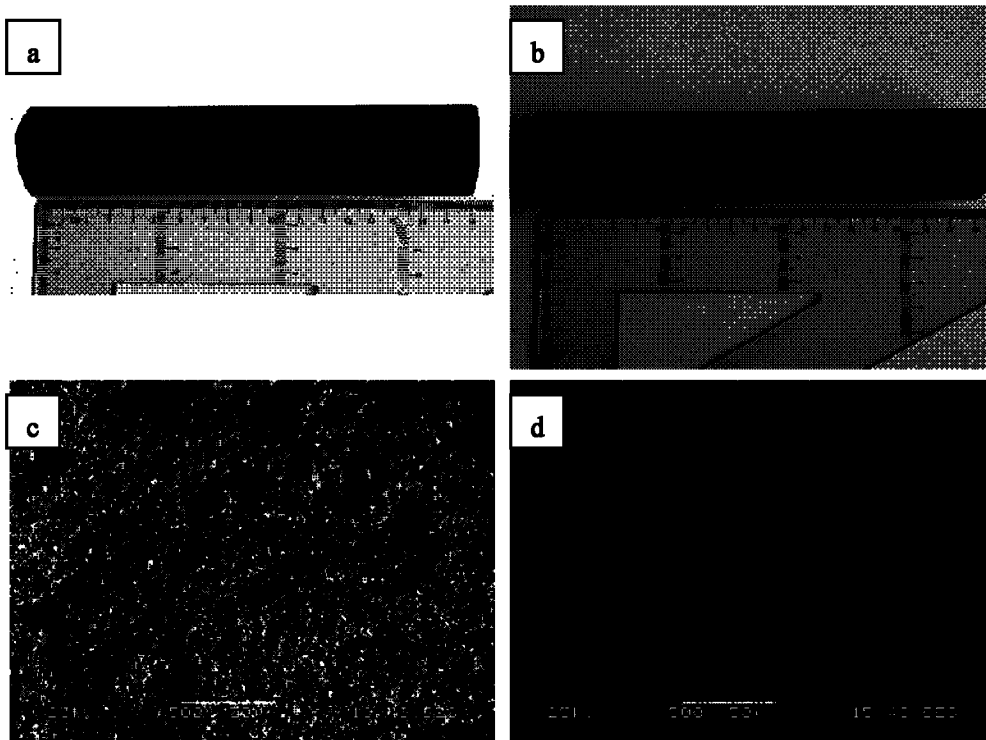


图 2