



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108393485 A

(43)申请公布日 2018.08.14

(21)申请号 201810174498.1

(22)申请日 2018.03.02

(71)申请人 厦门钨业股份有限公司

地址 361015 福建省厦门市湖里区安岭路
1005号

(72)发明人 赖程玉 王威 宋久鹏 颜彬游

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种用于粉末注射成形的钨合金喂料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于粉末注射成形的钨合金喂料及其制备方法,按照重量百分比,所述喂料由包括90wt.%~97wt.%的钨合金粉末和3wt.%~10wt.%的粘结剂颗粒的原料制成,所制成喂料的相对真密度为99.0%~99.5%。本发明工艺可连续生产均匀性好、稳定性好、性能优良的喂料,有效解决了传统密炼工艺存在的稳定性差和无法连续生产的问题。

1. 一种用于粉末注射成形的钨合金喂料,其特征在于,按照重量百分比,所述喂料由包括90wt.%~97wt.%的钨合金粉末和3wt.%~10wt.%的粘结剂颗粒的原料制成,所制成喂料的相对真密度为99.0%~99.5%。

2. 根据权利要求1所述用于粉末注射成形的钨合金喂料,其特征在于,按照重量百分比,所述粘结剂包括石蜡40%~60%、聚丙烯3%~10%、聚乙烯10%~20%、改性聚丙烯20%~30%和表面活性剂0.1%~1%。

3. 根据权利要求2所述用于粉末注射成形的钨合金喂料,其特征在于,所述表面活性剂选自硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、聚丙烯酰胺、氯丙基甲基二甲氧基硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、3-【2,3-环氧丙氧】丙基三甲氧基硅烷或3-氨丙基三乙氧基硅烷中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述用于粉末注射成形的钨合金喂料,其特征在于,所述钨合金选自钨镍铁合金、钨镍铜合金、钨镍钴合金、钨铜合金、钨钼合金、钨镧合金、钨铈合金或纯钨中的至少一种,粉末粒度为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 。

5. 权利要求1、2、3或4所述用于粉末注射成形的钨合金喂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A) 配料:按照权利要求1、2、3或4中的成分配比,精确称量钨合金粉末和颗粒状粘结剂,均匀混合,获得混合物;

B) 挤出预炼:将所述混合物加入螺杆挤出机挤出,挤出温度为 115°C ~ 130°C ,获得熔融态混合物;

C) 混炼:所述熔融态混合物进入混炼机中,在 115°C ~ 150°C 下,混炼均匀,获得混炼物;

D) 切粒:切割所述混炼物,得到所述用于粉末注射成形的钨合金喂料。

6. 根据权利要求5所述用于粉末注射成形的钨合金喂料的制备方法,其特征在于,所述混炼机中设置为四个温区,第一到第四温区温度分别设置为 130°C ~ 140°C 、 130°C ~ 150°C 、 120°C ~ 135°C 、 115°C ~ 125°C ,所述熔融态混合物依序经过第一和第二温区、第三和第四温区。

7. 根据权利要求5所述用于粉末注射成形的钨合金喂料的制备方法,其特征在于,所述混炼机为剪切辊混炼机。

一种用于粉末注射成形的钨合金喂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于粉末注射成形的钨合金喂料及其制备方法,属于粉末冶金技术领域。

背景技术

[0002] 随着钨精密零件在电子行业的广泛应用,钨材料的注射成形技术在国内受到了越来越多的关注。注射成形所用喂料是决定注射成形零件产品质量、成本和稳定性的关键因素,而喂料中必须加入一定体积比的粘结剂(通常含有硬脂酸成分)以作为金属粉末流动的载体,并增加金属粉末的流动性,以利于注射过程中填充复杂模腔。故粘结剂的选择和制备,对于避免喂料形成孔洞、缺陷,同时保持密度的一致性,具有重要作用。

[0003] 目前国内钨合金喂料的传统制备方法如下:首先通过将金属粉末和粘结剂加入密炼机加热炼制,再将密炼机的出料加入双螺杆挤出机,挤出机挤出的物料为最终的喂料。该工艺存在批次稳定性较差、无法连续生产等弊端。

[0004] 国内厂家使用的喂料基本上是直接从国外供应商(如巴斯夫等)购买,但其价格高、生产周期长,且钨喂料产品性能仍具有一定缺陷,不能适应批量生产的要求。因此,开发新的成本低廉、性能优良、批次稳定、可批量生产的钨合金喂料及制备工艺具有重大意义。

发明内容

[0005] 鉴于上述情况,本发明提供一种用于粉末注射成形的钨合金喂料及其制备方法,可有效提高喂料均匀性,降低成本与能耗,具有可连续生产、批次稳定性好等优点。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种用于粉末注射成形的钨合金喂料,按照重量百分比,所述喂料由包括90wt.%~97wt.%的钨合金粉末和3wt.%~10wt.%的粘结剂颗粒的原料制成,所制成喂料的相对真密度为99.0%~99.5%。

[0008] 相对真密度为材料真密度与理论密度的相对比值,能表征喂料的挥发情况。本发明通过选用合理热特性的粘结剂,大大减少加热时的挥发,避免喂料微观形貌产生气泡、孔洞、空隙等缺陷,以致在后续的注射工艺影响产品性能。同时喂料性能更稳定,有助于提高喂料生坯强度与流变性,注射尾料循环再利用次数更多。

[0009] 本发明的另一目的在于提供一种用于粉末注射成形的钨合金喂料的制备方法。

[0010] 一种用于粉末注射成形的钨合金喂料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] A) 配料:按照一定的成分配比,精确称量钨合金粉末和颗粒状粘结剂,均匀混合,获得混合物;

[0012] B) 挤出预炼:将所述混合物加入螺杆挤出机挤出,挤出温度为115℃~130℃,获得熔融态混合物;

[0013] C) 混炼:所述熔融态混合物进入混炼机中,在115℃~150℃下,混炼均匀,获得混炼物;

[0014] D) 切粒:切割所述混炼物,得到所述用于粉末注射成形的钨合金喂料。

[0015] 本发明工艺上先通过螺杆挤出机挤出钨合金粉末与粘结剂颗粒的混合物,再加入混炼机混炼,由于经挤出的物料为高温熔融状态,具有一定粘性,可直接粘附于混炼机双辊,混炼时物料的剪切、挤压和捏合效果更好,使得混炼所需的时间缩短、混炼所需的温度降低,可以明显减少混炼过程中粘结剂的挥发。同时,解决了传统混炼时,金属粉末或者粘结剂颗粒容易从辊间隙中漏出造成偏析的问题,大大提高了喂料的均匀性。螺杆挤出机的出料口直接与混炼机的入料口对接,形成一套连续的系统,可以实现连续生产。

[0016] 相应地,由于粘结剂中排除硬脂酸等易挥发成分的加入,进一步减少了工艺过程中的受热挥发情况,所制成喂料的相对真密度为99.0%~99.5%,明显高于现有包括硬脂酸成分的蜡基喂料。喂料的循环次数(指在不加入新料的情况下,喂料多遍重复注射,在压力波动值不超过初始压力8%时能达到的有效循环次数)能达到20遍以上,大大提高了实用性。本发明所述螺杆挤出机优选为双螺杆挤出机,本发明所述混炼机优选为剪切辊混炼机。

[0017] 本发明中所述wt.%为重量百分比。

[0018] 本发明公布的数字范围包括这个范围的所有点值。

具体实施方式

[0019] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合具体实施方式对本发明做进一步详细的说明,但本发明的保护范围不限于下述的实施例,下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件进行。

[0020] 在推荐的实施方式中,按照重量百分比,所述粘结剂包括石蜡40%~60%、聚丙烯3%~10%、聚乙烯10%~20%、改性聚丙烯20%~30%和表面活性剂0.1%~1%。

[0021] 在推荐的实施方式中,所述表面活性剂选自硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、聚丙烯酰胺、氯丙基甲基二甲氧基硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、3-【2,3-环氧丙氧】丙基三甲氧基硅烷或3-氨丙基三乙氧基硅烷中的至少一种。

[0022] 在推荐的实施方式中,所述钨合金选自钨镍铁合金、钨镍铜合金、钨镍钴合金、钨铜合金、钨钼合金、钨钨合金、钨铼合金或纯钨中的至少一种,粉末粒度为0.5 μm ~40 μm 。

[0023] 需要说明的是,本发明中,粉末粒度为0.5 μm ~40 μm 的范围是本行业的常规选择,因此,在实施例中,没有对粉末粒度的范围加以试验和验证。

[0024] 在推荐的实施方式中,所述混炼机中设置为四个温区,第一到第四温区温度分别设置为130 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ ~135 $^{\circ}\text{C}$ 、115 $^{\circ}\text{C}$ ~125 $^{\circ}\text{C}$,所述熔融态混合物依序经过第一和第二温区、第三和第四温区。

[0025] 在推荐的实施方式中,所述混炼机为剪切辊混炼机。

[0026] 下面将结合具体实施例,对本发明作进一步描述,在此本发明的示意性实施例以及说明用来解释本发明,但不作为对本发明的限定。

[0027] 实施例1:

[0028] A) 配料:如表一所示,按重量百分比精确称量钨铜合金粉末和颗粒状粘结剂。将粘结剂各组分加入高速混合机,加热至150 $^{\circ}\text{C}$,均匀混合,混合结束后出料冷却,并破碎,获得颗粒状粘结剂。将钨铜合金粉末在搅拌机中混合12小时后,加入颗粒状粘结剂,继续均匀混合24小时,获得混合物;

[0029] 表一、成分配比表 (wt.%)

[0030]	序号	钨铜合金粉末 (wt.%)	粘结剂 (wt.%)
	实施例 1.1	97	3 (石蜡 60%、聚丙烯 8%、聚乙烯 11%、改性聚丙烯 20%、硬脂酸钙 1%)
	实施例 1.2	94	6 (石蜡 60%、聚丙烯 8%、聚乙烯 11%、改性聚丙烯 20%、硬脂酸钙 1%)
	实施例 1.3	90	10 (石蜡 60%、聚丙烯 8%、聚乙烯 11%、改性聚丙烯 20%、硬脂酸钙 1%)
[0031]	对比例 1.1	97.4	2.6 (石蜡 60%、聚丙烯 8%、聚乙烯 11%、改性聚丙烯 20%、硬脂酸钙 1%)
	对比例 1.2	88	12 (石蜡 60%、聚丙烯 8%、聚乙烯 11%、改性聚丙烯 20%、硬脂酸钙 1%)
	对比例 1.3	97	3 (石蜡 60%、聚丙烯 8%、聚乙烯 11%、改性聚丙烯 20%、硬脂酸钙 0.5%、硬脂酸 0.5%)

[0032] B) 挤出预炼: 将混合均匀的所述钨铜合金粉末与粘结剂颗粒混合物加入双螺杆挤出机挤出, 挤出温度为 130℃, 挤出的物料为高温熔融状态, 双螺杆挤出机的出料口直接与剪切辊混炼机的入料口对接, 形成一套连续的系统, 可以实现连续生产;

[0033] C) 混炼: 将经双螺杆挤出机挤出获得的所述钨铜合金粉末与粘结剂颗粒的熔融态混合物加入剪切辊混炼机中, 混炼机一到四区温度设置分别为 130℃、130℃、120℃、115℃, 前后辊的转速分别为 60RPM 和 30RPM, 获得混炼物;

[0034] D) 切粒: 混炼机出料口带有切粒刀, 自动切割所述混炼物得到用于粉末注射成形的钨合金喂料。对所制成喂料的相对真密度测试如表二所示。对得到的钨合金喂料性能进行测验, 其中, 熔融指数的试验负荷为 21.6kg, 试验温度为 170℃。测试结果如表三所示:

[0035] 表二、喂料相对真密度测试

	序号	理论值	实测值
[0036]	实施例 1.1	100%	99.5%
	实施例 1.2	100%	99.4%

[0037]	实施例 1.3	100%	99.0%
	对比例 1.1	100%	98.4%
	对比例 1.2	100%	98.5%
	对比例 1.3	100%	98.7%

[0038] 表三、钨合金喂料性能

序号	熔 融 指 数	循环次数 (次)	真密度相对波动百分比
	(g/10min)		
实施例 1.1	1080.4	25	0.7%
实施例 1.2	1060.7	24	0.6%
实施例 1.3	1001.8	22	0.7%
对比例 1.1	872.3	7	3.3%
对比例 1.2	901.9	14	1.9%
对比例 1.3	1051.5	8	2%

[0040] 作为结论我们可以得出：

[0041] 合理控制喂料制作过程中的钨合金粉末和粘结剂的含量以及相对真密度，可以增加喂料的循环遍数，稳定性更好。

[0042] 对于组分中钨合金粉末含量低于90wt.%、粘结剂含量高于10wt.%，或者是钨合金粉末含量高于97wt.%、粘结剂含量低于3wt.%的喂料来说，其循环次数、稳定性、流动性等性能的其中一项或多项不符合要求，而对于钨合金粉末含量90wt.%~97wt.%、粘结剂颗粒含量3wt.%~10wt.%组分所制备的喂料来说，性能改善显著。

[0043] 实施例2：

[0044] A) 配料：精确称量9.65kg钨镍铁合金粉末和0.35kg颗粒状粘结剂，其中，粘结剂各组分重量百分比按照表四所示的成分配比；将粘结剂各组分加入高速混合机，加热至145℃，均匀混合，混合结束后出料冷却，并破碎成颗粒状；将钨镍铁合金粉末在搅拌机中混合10小时后，加入所述颗粒状粘结剂，继续混合25小时，获得混合物；

[0045] 表四、成分配比表 (wt.%)

[0046]

序号	石蜡	聚丙烯	聚乙烯	改性聚丙烯	硬脂酸锌	硬脂酸镁	硬脂酸钙	氯丙基三甲氧基硅烷	氯丙基二甲氧基硅烷
实施例 2.1	40	10	20	29.9	0.1	0	0	0	0
实施例 2.2	50	4.9	15	30	0	0	0	0	0.1
实施例 2.3	60	9.5	10	20	0	0	0.5	0	0
实施例 2.4	50	3	20	26	0	0	0	1	0
实施例 2.5	30	9.2	25	35	0	0	0.8	0	0
实施例 2.6	70	2.7	12	15	0	0.3	0	0	0

[0047] B) 挤出预炼:将混合均匀的所述钨镍铁合金粉末与粘结剂颗粒混合物加入双螺杆挤出机挤出,挤出温度为115℃;挤出的物料为高温熔融状态,双螺杆挤出机的出料口直接与剪切辊混炼机的入料口对接,形成一套连续的系统,可以实现连续生产;

[0048] C) 混炼:将经双螺杆挤出机挤出获得的所述钨镍铁合金粉末与粘结剂颗粒的熔融态混合物加入剪切辊混炼机中,混炼机一到四区温度设置分别为140℃、150℃、135℃、125℃,前后辊的转速分别为50RPM和40RPM,获得混炼物;

[0049] D) 切粒:混炼机出料口带有切粒刀,可自动切割所述混炼物得到用于粉末注射成形的钨合金喂料。对所制成喂料的相对真密度测试如表五所示。对得到的钨合金喂料性能进行测验。其中,熔融指数的试验负荷为21.6kg,试验温度为170℃。测试结果如表六所示:

[0050] 表五、喂料相对真密度测试

序号	理论值	实测值
实施例 2.1	100%	99.5%
实施例 2.2	100%	99.4%
实施例 2.3	100%	99.2%
实施例 2.4	100%	99.4%
实施例 2.5	100%	99.5%
实施例 2.6	100%	99.1%

[0053] 表六、钨合金喂料性能

[0054]

序号	熔融指数 (g/10min)	循环次数(次)	真密度相对波动百分比
实施例 2.1	1095.8	25	0.7%
实施例 2.2	1127.3	24	0.6%
实施例 2.3	1137.5	22	0.7%
实施例 2.4	1128.6	25	0.6%
实施例 2.5	903.4	12	2.3%
实施例 2.6	1164.7	8	2.1%

[0055] 作为结论我们可以得出：

[0056] 粘结剂中，在石蜡40%~60%、聚丙烯3%~10%、聚乙烯10%~20%、改性聚丙烯20%~30%和表面活性剂0.1%~1%下，可以获得更优的循环次数、稳定性、流动性综合性能。

[0057] 实施例3：

[0058] A) 配料：精确称量9.62kg钨钼合金粉末和0.38kg颗粒状粘结剂，将粘结剂各组分加入高速混合机，加热至140℃，均匀混合，混合结束后出料冷却，并破碎成颗粒状；将钨钼合金粉末在搅拌机中混合14小时后，加入所述颗粒状粘结剂，继续混合20小时，获得混合物；

[0059] B) 挤出预炼：将混合均匀的所述钨钼合金粉末与粘结剂颗粒混合物加入双螺杆挤出机挤出，挤出温度为125℃；挤出的物料为高温熔融状态，双螺杆挤出机的出料口直接与剪切辊混炼机的入料口对接，形成一套连续的系统，可以实现连续生产；

[0060] C) 混炼：将经双螺杆挤出机挤出获得的所述钨钼合金粉末与粘结剂颗粒的熔融态混合物加入剪切辊混炼机中，混炼均匀，剪切辊混炼机前后辊的转速分别为70RPM和45RPM。混炼机分为四个温区，各温区的温度设置如表七所示。

[0061] D) 切粒：混炼机出料口带有切粒刀，可自动切割所述混炼物得到用于粉末注射成形的钨合金喂料。对所制成喂料的相对真密度测试如表七所示。对得到的钨合金喂料性能进行测验。其中，熔融指数的试验负荷为21.6kg，试验温度为170℃。测试结果如表八所示：

[0062] 表七、混炼温度及喂料相对真密度测试

[0063]

类别	混炼机各温区温度	理论值	实测值
实施例 3.1	一到四区温度设置分别为 140℃、150℃、135℃、125℃	100%	99.2%
实施例 3.2	一到四区温度设置分别为 130℃、140℃、135℃、120℃	100%	99.5%
实施例 3.3	一到四区温度设置分别为 137℃、148℃、120℃、115℃	100%	99.3%
实施例 3.4	一到四区温度设置分别为 135℃、145℃、135℃、125℃	100%	99.4%
实施例 3.5	一到四区温度设置分别为 120℃、140℃、135℃、120℃	100%	98.9%
实施例 3.6	一到四区温度设置分别为 150℃、145℃、132℃、120℃	100%	98.7%

[0064] 表八、钨合金喂料性能

[0065]

序号	熔 融 指 数 (g/10min)	循环次数 (次)	真密度相对波 动百分比
实施例 3.1	1155.4	23	0.7%
实施例 3.2	1168.5	25	0.8%
实施例 3.3	1160.7	26	0.6%

[0066]

实施例 3.4	1162.3	26	0.6%
实施例 3.5	1024.5	17	1.8%
实施例 3.6	1102.3	16	2.1%

[0067] 作为结论我们可以得出：

[0068] 在剪切辊混炼机中混炼时，一到四温区合理的温度设置范围分别为：130℃～140

℃、130℃~150℃、120℃~135℃、115℃~125℃,可以获得更高的循环次数、稳定性、流动性,温度太高或者太低都会影响喂料性能。

[0069] 上述实施例仅用于对本发明所提供的技术方案进行解释,并不能对本发明进行限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均落入本发明技术方案的保护范围内。