

AlN 粉末注射成形喂料的流变性能研究

Rheological Characteristics of Feedstock for AlN

Powder Injection Molding

杜学丽^{1,2}, 秦明礼¹, 冯培忠¹, 曲选辉¹

(1 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300191

DU Xue-li^{1,2}, QIN Ming-li¹, FENG Pei-zhong¹, QU Xuan-hui¹

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China

摘要: 以自蔓延法合成的 AlN 粉末为原料, 加入 5% Y_2O_3 (质量分数, 下同) 为烧结助剂, 选用石蜡(PW)、聚丙烯(PP)和硬脂酸(SA) 粘结剂体系制成注射成形喂料, 使用毛细管流变仪测定喂料的流变参数, 通过线性回归分析, 计算出非牛顿指数和粘流活化能。结果表明: 喂料的粘度随着温度的升高以及剪切速率的增大而减小, 具有较好的充模性, 呈假塑性流体。在三种组分的喂料中, 聚丙烯(35%)、石蜡(60%)和硬脂酸(5%) 粘结剂体系与 AlN 粉末形成的喂料的综合流变性能最好, 在 160 和 $526.02s^{-1}$ 剪切速率条件下, 其粘度, 非牛顿指数 n 和粘流活化能 E 分别为 277.93 Pa·s, 0.5074 和 $24.94kJ \cdot mol^{-1}$ 。

关键词: 粉末注射成形; 氮化铝陶瓷; 流变特性; 粘度

中图分类号: TQ174; TF124 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007-04-0035-04

Abstract: The rheological characteristics of feedstock for AlN powder injection molding were investigated. The AlN powder as a raw material was synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and the polymer-wax binder consist of paraffin wax (PW), polypropylene (PP) and stearic acid (SA). By using capillary rheometer, rheological parameters of the feedstock were determined. The non-newton index and viscous flow activation energy were calculated by means of regression analysis on the computer. The results showed that all feedstock was pseudoplastic fluid for their viscosity decreased with increased temperature and shear speed. Of all feedstock, the comprehensive rheological characteristic of feedstock with PP (35%, mass fraction), PW (60%, mass fraction) and SA (5%, mass fraction) was best. Its viscosity, non-newton index and viscous flow activation energy were 277.93 Pa·s, 0.5074 and $24.94kJ \cdot mol^{-1}$ under the condition of temperature 160 and shear speed $526.02s^{-1}$.

Key words: powder injection molding; AlN ceramic; rheological characteristic; viscosity

粉末注射成形是传统粉末冶金与现代塑料注射成形工艺相结合而形成的一门零部件新型成形技术。该技术的最大特点是可以直接制造出具有最终形状的零部件, 最大限度地减少机加工量和节省原材料, 而且材料适用性广, 凡是可以制成粉末的金属、合金、陶瓷等均可用此技术直接制成零部件^[1-3]。

对于陶瓷注射成形, 混合物料的流变性能是影响成形制品质量的一个关键因素。这种流变特性与混合物料的组成(陶瓷粉以及粘结剂的组成)有关, 对于不同的陶瓷粉体, 不同体系的粘结剂, 其流动行为不同。

在注射成形工艺中, 评价喂料体系的流变性能主要考察喂料的粘度及粘度对剪切速率、温度等因素的敏感性程度。优良的喂料体系应该具备低粘度、高强度和好的温度稳定性^[4]。粘度是描述熔体流变行为最为重要的量度, 它是表征熔体抵抗外力引起流动变形能力的指标。陶瓷注射喂料体系粘度值的大小还体现了喂料本身的混合均匀程度。即在相同混炼条件、相同固体粉末装载量的前提下, 粘度值越小说明陶瓷颗粒与有机物粘结剂体系的相容性、均匀性越好, 也说明在此条件下能获得更高的固体粉末装载量。

本实验以聚丙烯(PP)、石蜡(PW)和硬脂酸(SA)为粘结剂体系,研究喂料的流变性能。

1 实验

1.1 原料

实验用 AlN 粉末为高温自蔓延方法合成,粉末主要性能如表 1 所示,其粒度分布和形貌如图 1 所示。加入 5% Y_2O_3 (质量分数)作为烧结助剂,其纯度为 99.9% (质量分数),粉末装载量为 62% (体积分数)。

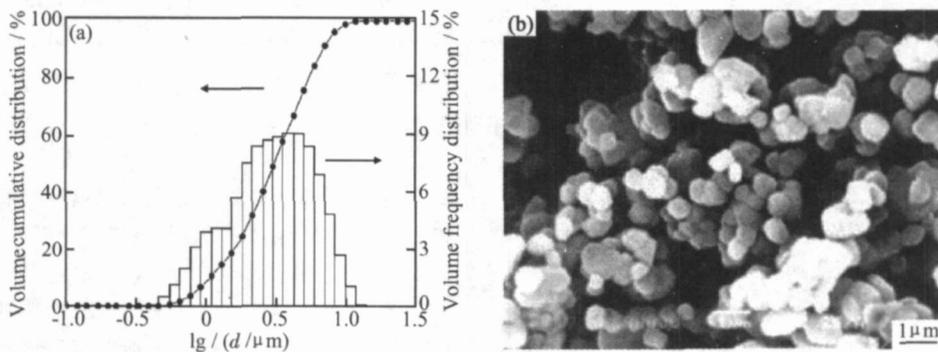


图 1 氮化铝粉末颗粒尺寸分布(a)及形貌(b)

Fig. 1 Particle size distribution (a) and morphology (b) of AlN powder

1.2 实验过程

将 AlN 粉末和 5% Y_2O_3 , 加入 1% (质量分数)的硬脂酸作为分散剂,无水乙醇作为介质,置于塑料球磨筒中,用 Al_2O_3 磨球球磨 6h,烘干筛分得到混合均匀的 AlN + Y_2O_3 复合粉末。然后按表 2 中的配方,在 XNZ- 型转矩流变仪中进行混炼。先加入粘结剂至融化,然后再加入 AlN 粉末,在 150 下以 70r/min 的转速混炼 1h,制成均匀的喂料。

注射喂料的流变学参数的测定使用 Instron-3211 毛细管流变仪。温度分别为 150, 160, 170, 剪切速率为 $10 \sim 10^3 s^{-1}$ 。

注射用粘结剂选用蜡基的热塑性体系,组分主要有 PP, PW 和 SA。

表 1 AlN 粉末的性质

Table 1 Properties of starting AlN powder

Mass fraction/ %			Particle-size distribution/ m			Surface area/
N	O	C	X_{10}	X_{50}	X_{90}	($m^2 g^{-1}$)
33.20	0.98	0.07	1.055	3.069	6.814	4.26

表 2 喂料组成配方

Table 2 Formulation of feedstock

No	Volume fraction of AlN/ %	Mass fraction of binder/ %		
		PW	PP	SA
1#		60	35	5
2#	62	57	38	5
3#		60	30	10

2 结果与讨论

2.1 喂料粘度的测定

表 3 是毛细管流变仪测得的三种喂料在 150, 160, 170 条件下的粘度值。

表 3 不同剪切速率下喂料的粘度 (Pa·s)

Table 3 Viscosity of feedstock under different shearing speeds (Pa·s)

No	Temperature/	Shear speed/ s^{-1}					
		11.30	26.79	66.58	192.70	526.02	1619.41
1#	150	2435.97	1541.09	800.85	526.63	330.25	165.69
	160	1717.90	1151.55	594.12	365.96	277.93	145.51
	170	1413.49	920.44	568.35	357.04	245.24	111.52
2#	150	1568.16	1284.24	1007.53	615.89	349.87	182.68
	160	1370.23	1027.40	775.02	504.31	287.74	148.70
	170	1065.74	834.760	697.52	450.76	276.11	140.01
3#	150	1598.61	1444.77	1033.36	615.89	366.22	196.37
	160	1428.99	1220.03	930.02	580.19	326.98	162.09
	170	1217.99	1059.50	826.69	526.63	297.55	155.51

2.2 剪切速率与喂料粘度的关系

陶瓷注射成形过程中, 剪切速率通常在 $100 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 范围内, 为保证熔体充模性, 要求其粘度小于 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 为宜^[5]。从表 3 中数据可知, 三种喂料均具有较好的充模性, 1# 喂料在剪切速率大于 100 s^{-1} 时, 粘度保持在一个较低的水平上, 同时在高剪切速率变化下, 粘度的温度稳定性亦表现优良。另外, 喂料的粘度随着温度的升高以及剪切速率的增大而减小, 符合假塑性流变行为。对于假塑性流体, 有:

$$\tau = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

式中: τ 为粘度; k 为常数; n 为非牛顿指数。用 \lg 对 \lg 作图(见图 2, 利用 \lg 和 \lg 成线性关系, 通过回

归分析, 计算出不同温度下喂料的 n 值(见表 4)。

n 值的大小说明流体对剪切影响的敏感程度, 对复杂精密零件的注射成形尤为重要。 n 值越大表明分散系粘度随剪切速率的变化速度较慢, 物料流动变形的稳定性较好。但 n 值太大则没有剪切稀化效果, 要取得好的流动性也就成了问题。低 n 值说明喂料流变稳定性相对差, 注射时的剪切速率波动可能引起注射坯内部质量恶化, 较低 n 值亦可表明粉末颗粒随着剪切速率的增加其喂料流动更有方向性和均匀性。对粉末注射成形来说, 一般的观点是在 $n > 0.2$ 的情况下越小越好^[6]。从表 4 可知, 1# 喂料的 n 值要比 2#, 3# 低, 说明 1# 喂料更适合注射成形。

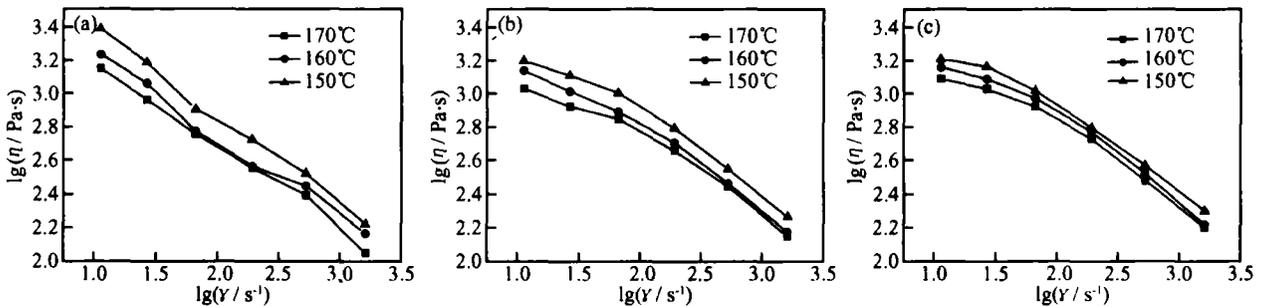


图 2 三种喂料的粘度与剪切速率的关系 (a 1#; (b) 2#; (c) 3#)

Fig. 2 Relationship between feedstock viscosity and shearing speed (a 1#; (b) 2#; (c) 3#)

表 4 三种喂料在不同温度下的 n 值

Table 4 n value of feedstock at different temperatures

Temperature/°C	1#	2#	3#
150	0.4698	0.5620	0.5626
160	0.5074	0.5564	0.5571
170	0.5104	0.5910	0.5785

2.3 温度与喂料粘度的关系

除剪切速率外, 温度也是影响喂料粘度的重要因素之一。由于温度的影响是一个热激活过程, 喂料粘度与温度的依存关系满足 Arrhenius 方程^[1]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (2)$$

式中: E 为粘流活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 是绝对温度, K ; τ_0 为给定剪切速率下与材料性质有关的常数。用剪切速率为 526.02 s^{-1} 时的 \ln 对 $1/T$ 作图(见图 3, 利用 \ln 与 $1/T$ 成直线关系, 通过回归分析, 计算出 E 值和 τ_0 , 三种粘结剂的 E 值和 τ_0 如表 5 所示。

E 值的大小表征了粘度对温度的敏感性, E 值越小表明粘度对温度变化越不敏感。对于注射成形喂料, 这一点很重要, 因为物料进入模腔会产生较大的温度变化, 如果粘度变化太大, 则必然会引起应力集中、

开裂、变形等一系列缺陷, 因此选择较小 E 值的喂料对注射成形有利。另外, 注射成形喂料粘度随温度变

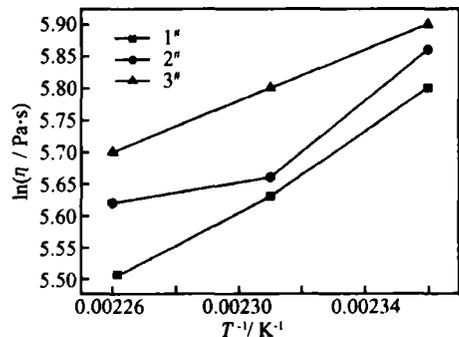


图 3 三种喂料的 \ln 与 $1/T$ 的关系图

Fig 3 Relationship between \ln and $1/T$

表 5 三种喂料在剪切速率为 526.02 s^{-1} 的 E 值

Table 5 E value of feedstock under shearing speed 526.02 s^{-1}

	1#	2#	3#
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	24.94	19.95	16.63
τ_0	0.276	1.185	3.254

化小还可以有另外一个优势: 在注射成形后期, 可以提高保压的压力, 以确保形成无收缩、无缺陷的坯体。压

力的升高必然会引起温度的升高, 如果粘度对温度不敏感, 那么获得制品的质量对温度和压力不敏感, 这对注射成形是非常有利的。1[#] - 3[#] 喂料的 E 值均较小, 表明各组喂料粘度对温度的变化的敏感性较小, 具有相当优良的流变稳定性, 注射时温度的波动对注射成形坯的质量不会产生大的影响^[7,8]。

2.4 喂料的综合流动性

Weir^[4] 提出一塑性指数 STV 用来综合评价喂料的流变性能, 这个指数包括了流体粘度、粘度对温度的敏感性和粘度对剪切速率的敏感性这几个流变学主要参数, 称之为喂料综合流变学因子。 STV 值越大, 流体流变性能越好。

$$STV = \frac{1}{0} \frac{\left| \frac{\lg \eta}{\lg \dot{\gamma}} \right|}{\frac{\lg \eta}{1/T}} = \frac{1}{0} \frac{|n-1|}{E/R} \quad (3)$$

利用表 5 中的数据, 以及温度为 160 的 n 值, 计算三种喂料的 STV 。 $STV_{1.1} = 0.595$; $STV_{2.2} = 0.156$; $STV_{3.3} = 0.068$ 。

从上述数据可知, 1[#] 喂料的 STV 值最大, 进一步说明 1[#] 喂料的综合流变性能最好。因此 PP(35%、PW(60% 和 SA(5% 是 AlN 粉末注射成形较理想的粘结剂体系。

3 结论

(1 AlN 粉末(粉末装载量 62%, 体积分数与蜡基粘结剂体系(聚丙烯、石蜡和硬脂酸的混合喂料呈假塑性流体, 喂料的粘度随着温度的升高以及剪切速率的增大而减小, 具有较好的充模性。

(2 在三种组分的喂料中, PP(35%, PW(60%

和 SA(5% 粘结剂体系与 AlN 粉末形成的喂料的综合流变性能最好, 在 160 和剪切速率 $526.02s^{-1}$ 条件下, 其粘度、非牛顿指数 n 和粘流活化能 E 分别为 $277.93Pa \cdot s$, 0.5074 和 $24.94kJ \cdot mol^{-1}$, 是 AlN 粉末注射成形理想的粘结剂体系。

参考文献

- [1] GERMAN R M. Powder injection molding [M]. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990.
- [2] 曲选辉, 温宏宇. 粉末注射成形技术及应用[R]. 2000 年材料科学与工程新进展(大会特邀报告 [A]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [3] GERMAN R M, HENS K F. Key issues in powder injection molding [J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70(8): 1284-1302.
- [4] 李益民, 曲选辉, 黄伯云. 金属注射成形喂料的流变性能研究[J]. 材料工程, 1999, (1): 32-35.
- [5] 谢志鹏, 王林, 吴建. 氮化硅陶瓷注射成形的流变特性[J]. 硅酸盐通报, 1993, (3): 20-24.
- [6] 梁叔全, 黄伯云. 粉末注射成形流变学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
- [7] 李益民, 曲选辉, 李志林, 等. 粉末装载量对 W-Ni-Fe MIM 合金喂料粘度及力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, (1): 21-23.
- [8] 李益民, 曲选辉, 黄伯云, 等. 金属注射成形喂料的流动行为及粘度参数的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, (1): 41-43.

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50025412; 国家 973 计划资助项目(2006CB605207

收稿日期: 2006-08-16; 修订日期: 2006-11-09

作者简介: 杜学丽(1972-), 女, 博士, 主要从事高性能陶瓷及粉末冶金技术的研究, 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所(100083)。

(上接第 34 页)

参考文献

- [1] KUYAMA M. Preparation and basic properties of ferroelectric thin films and their device application[J]. Ferroelectrics, 1985, 63: 243-252.
- [2] SANG-HO YUN, RONALD N, VALLEJO JUDY, et al. Systematic investigation of the growth of LaNiO₃/PZT/LaNiO₃/Si and LaNiO₃/PZT/LaNiO₃/polymer Si for IR-detector applications[J]. SPIE, 2002, 4721: 75-82.
- [3] POLLA D L, YE CHINA-PING, TAMAGAWA TAKASHI. Surface micromachined PbTiO₃ pyroelectric detectors[J]. App Phys Lett, 1991, 59(27): 3539-3541.
- [4] BONDU RANT DVID. Ferroelectric RAM memory family for critical data storage[J]. Ferroelectrics, 1991, 116: 65-77.
- [5] WHATMORE R W, ZHANG Q, HUANG Z, et al. Ferroelec-

tric thin and thick films for microsystems[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, (5): 65-76.

- [6] BELL A J, MOULSON A J. Effect of grain size on the dielectric properties of barium titanate ceramic[J]. British Ceramic Proceedings Electrical Ceramics, 1985, 36: 57-66.
- [7] MARQUES M I, GONZALO J A. Monte Carlo simulations of grain size effects on the transition temperature of ising systems: Comparison with mean field approximation in ferroelectrics[J]. Ferroelectrics (9th European Meeting on Ferroelectrics), 2000, 241(1): 35-41.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(69671008)

收稿日期: 2006-06-16; 修订日期: 2006-11-09

作者简介: 王茂祥(1967-), 男, 高级工程师, 博士后, 主要从事光电材料、器件及其应用研究, 联系地址: 南京大学工程管理学院(210093)。