

4J42 Invar 合金粉末注射成形工艺研究

Powder Injection Molding of 4J42 Invar Alloys

段柏华, 林冰涛, 曲选辉, 何新波, 程 彤

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

DU AN Bo-hua, LIN Bing-tao ,QU Xuan-hui, HE Xin-bo,

CHENG Tong (School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 以羰基 Fe、Ni 粉为原料, 蜡基聚合物为粘结剂, 采用粉末注射成形技术制备了 4J42 Invar 合金零件。研究了粉末注射成形 Invar 合金的脱脂及烧结工艺。结果显示:“ 溶剂脱脂+ 热脱脂” 工艺能有效快速地实现粘结剂的完全脱除; 经 1350℃ 氢气烧结, 可以获得致密度 98.5%, 30~ 300℃ 内平均热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、漏气率 $< 1.4 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 的 PIM 4J42 Invar 合金。金相显微组织及 XRD 分析表明合金为单一稳定的奥氏体(γ 相) 组织。

关键词: 粉末注射成形; Invar 合金; 热膨胀性; 电子封装材料

中图分类号: TF125.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007) 08-0037-04

Abstract: The parts of 4J42 Invar alloy were fabricated by powder injection molding with the Carbonyl Fe and Ni as powders and a wax-based polymer as binder. The debinding and sintering process in the PIM of Invar alloy were investigated. The results showed that all the binder could be removed rapidly with high efficiency after the solvent debinding and thermal debinding process subsequently. After sintered at 1350℃ under H₂ atmosphere, the PIM Invar alloy with high properties was obtained, which the relative density , the average thermal expansion coefficient over the range of 30 to 300℃ and the leakage rate were 98.5% , $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and lower than $1.4 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The microstructure and X-ray diffraction both showed that the Invar alloy presented with only an austenite phase (γ phase) .

Key words: powder injection molding; Invar alloy; thermal expansion; electronic packaging material

4J42 Invar(因瓦) 合金属于定膨胀合金类, 在一定温度范围内与软玻璃、陶瓷有相近的线膨胀系数。由于不含稀缺元素 Co, 价格相对便宜, 目前已逐渐取代 Kovar 合金广泛应用于电真空元器件如发射管、振荡管、引燃管、磁控管、电子管、晶体管、密封插头、继电器、集成电路的引出线、底盘、外壳、支架等的玻璃封接。实际应用中, 封接件大多呈薄壁、形状复杂状, 因而对生产工艺提出了更高要求。传统的制备方法一般采用先熔炼铸造后压力加工(如冲压、冷轧) 或者机加工, 它不仅工艺复杂、成本较高、材料利用率低, 而且在加工中易产生各向异性, 使得合金的膨胀性能也呈各向异性, 从而影响这些精密元器件的工作稳定性及精确性^[1]。

粉末注射成形(Powder Injection Molding, PIM) 作为一种新型近净成形技术, 不仅可以制造出具有复杂形状、均匀组织结构和高性能的高精度近净形产品, 而且生产效率、材料利用率高, 成本低, 容易实现自动

化连续作业。近年来得到飞速的发展, 现已广泛应用于钨基高比重^[2]、磁性材料^[3]、不锈钢^[4]、硬质合金^[5]、陶瓷^[6]等材料体系的生产。另外, PIM 制品性能呈各向同性, 尤其适于精密元器件的生产, 也慢慢在封接行业得到了认可, 目前在 Kovar 合金^[7]中已得到了应用, 但相关报道较少。本工作对 Invar 合金的注射成形工艺进行了深入的研究, 为最终高效率低成本工业批量生产高性能的 Invar 封接件提供一定的理论基础。

1 实验

1.1 原料

以羰基铁粉及羰基镍粉为原料, 按国家 Invar 合金标准牌号(即 58Fe42Ni) 进行配粉, 并于行星式混料器中以 35r/min 的速度混合均匀, 粉末的主要性质如表 1 所示。

表 1 粉末的性质
Table 1 The properties of powder

Kind of powder	Mean particle size / μm	Tap density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Apparent density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Shape	Purity / %
Carbonyl Fe	3.0-5.0	3.0-4.5	1.8-3.0	Sphere	≥ 97.5
Carbonyl Ni	2.2-2.8	1.0-1.2	0.5-0.75	Near-sphere	≥ 99.5

粘结剂采用多组元蜡基体系,由石蜡 PW、高密度聚乙烯 HDPE、聚丙烯 PP 及硬脂酸 SA 等分别按质量分数 60%, 15%, 15% 及 10% 组成。各组元按一定顺序加入到混料器中熔化,充分混合均匀后,冷却备用。

1.2 实验过程

把混匀好的金属粉末与配制好的粘结剂以 58% (体积分数) 的装载量,于开放式炼塑机上在 155℃ 下混炼均匀,随后再用单螺杆挤出机挤出制粒。在 CJ80E 型注塑机上以 155℃ 注射温度及 100MPa 注射压力下注射,得到的注射坯分别经过脱脂、烧结工序以制得一定尺寸的封装盒体或测试样品。

1.3 测试方法

用分析天平称取注射坯及各阶段脱脂坯的质量,并计算出脱脂率;排水法测定产品密度;采用 S360 型扫描电镜观察脱脂坯断面的状况;采用 DIL420C 膨胀仪、938-41 型氨检漏仪及 D/Max-RB 型衍射仪分别测定烧结体的热膨胀系数、封装盒体的气密性及物相分析。

2 结果及讨论

2.1 Invar 合金的脱脂工艺

脱脂是粉末注射成形工艺的一个关键工序,它不仅决定着整个工艺的周期,而且脱脂的好坏必将影响最终产品的变形。为了减少由单纯热脱脂而引起的产品变形大、脱脂周期长等缺点,根据采用的多组元蜡基粘结剂特性,本工作采取了“溶剂脱脂+热脱脂”工艺。

对注射坯首先进行溶剂脱脂以脱除粘结剂中的大多数石蜡,溶剂为三氯乙烯。图 1 为不同脱脂温度下溶剂脱脂速率与脱脂时间的关系。结果显示:溶剂脱脂率随着脱脂时间的延长起初增加很快,随后增长趋势变慢;而且脱脂率还依赖于脱脂温度,温度越高,脱脂率就越大。因为溶剂脱脂过程实质就是溶剂的扩散过程,温度越高则扩散越快,从而脱脂加快,但脱脂速度太快往往会使产品出现鼓泡、开裂等现象,从而产生缺陷。实验中发现,当脱脂温度高达 65℃ 时,脱脂坯就出现了少许微裂纹,而在 45℃ 时则可以得到完好的脱脂坯,且其脱脂率也仅略低于前者,它在 6h 后即可脱除 55% 左右的粘结剂。图 2 为溶脱后坯件的 SEM

图。从图 2 可知,通过溶剂脱除石蜡后,坯件已形成网络状连通孔洞结构,这为下一步快速热脱脂工艺创造了条件;而残留的 HDPE, PP 等高聚物则以丝状形式粘附于粉末颗粒之上,这也为坯件提供了一定的支附强度,从而避免或减少缺陷的产生。

溶剂脱脂坯烘干后,在分解氨气气氛保护下再进行热脱脂,以脱除残余的粘结剂。热脱脂工艺为:先以 3℃/min 的升温速率升到 350℃ 并保温 1h,然后以 2℃/min 升至 550℃ 保温 1h,最后再升至 750℃ 进行预烧。热脱脂坯断面如图 3 所示,从图 3 可以看到,坯样中的粘结剂已全部去除,留下了大量空洞,而且粉末颗粒之间已初步形成烧结颈,使得坯块获得了一定的强度。

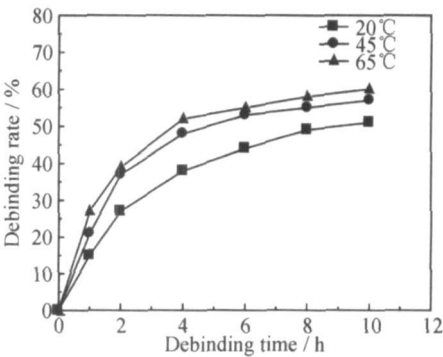


图 1 脱脂率与脱脂时间及温度的关系

Fig. 1 The effect of debinding time and temperature on the debinding rate

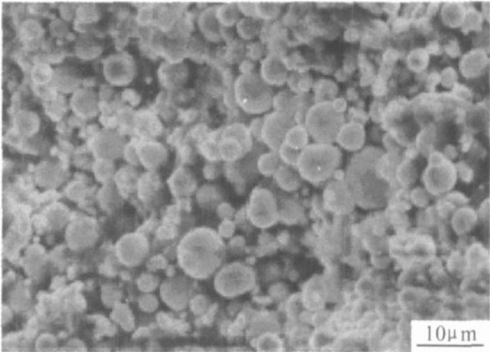


图 2 溶剂脱脂坯的 SEM 图

Fig. 2 SEM photo of green after sovent debinding

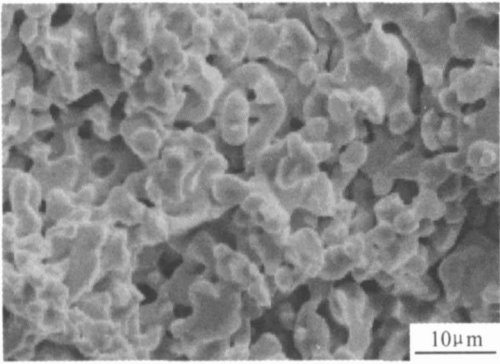


图 3 热脱脂坯样的SEM 图

Fig. 3 SEM photo of green after thermal debinding

2.2 Invar 合金的烧结工艺

脱脂坯在 H₂ 气氛下于各种不同的烧结温度烧结 90min 并测定其性能, 结果如图 4 所示。从图 4 可知, 随着烧结温度的提高, 烧结产品的致密度都有较大的提高, 并在 1350 °C 获得最高致密度, 其值为 98.5%; 其后温度再增加, 致密度基本不变甚至还略有降低。合金表观硬度随烧结温度的变化规律也基本相似, 它在 1300 °C 时达到最大值, 其后随温度增加反而略有降低, 这是因为烧结温度过高, 合金脱碳趋势增加, 会部分损害其力学性能。总体来说, 这种致密度、表观洛氏硬度 HRA 分别达 98.5%, 48 的 PIM Invar 合金已基本上能满足使用要求。图 5 为 PIM Invar 合金显微组织。可见, PIM Invar 合金中晶粒生长完善, 晶粒粗大, 基本为等轴晶, 并以单一的奥氏体(γ 相) 形式存在。这一点还可从图 6 的 PIM Invar 合金 XRD 分析结果中得到进一步的证实。

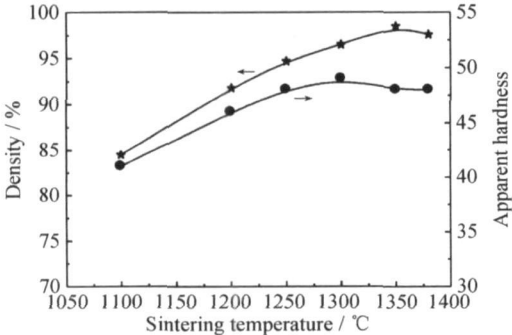


图 4 烧结温度对 PIM Invar 合金性能的影响
Fig. 4 The effect of sintering temperature on properties of PIM Invar alloys

2.3 PIM Invar 合金膨胀性能分析

利用 DIL420C 膨胀仪测定了 PIM Invar 合金的膨胀性能, 结果如图 7 所示。膨胀曲线在 350 °C 左右被分成两个区域。低于 350 °C 时, 随温度的增高, PIM Invar 合金膨胀基本呈

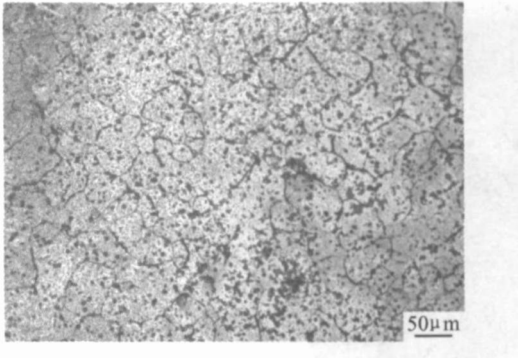


图 5 PIM Invar 合金显微组织

Fig. 5 The microstructure of PIM Invar alloys

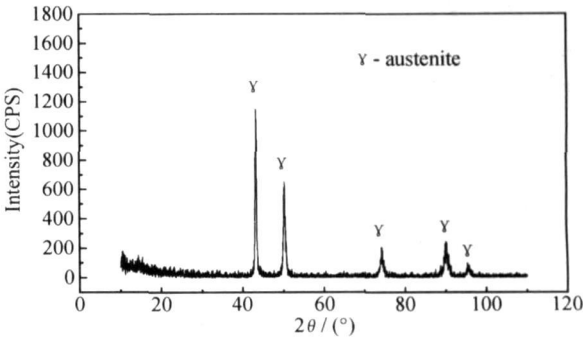


图 6 PIM Invar 合金的 XRD 图

Fig. 6 The XRD pattern of PIM Invar alloys

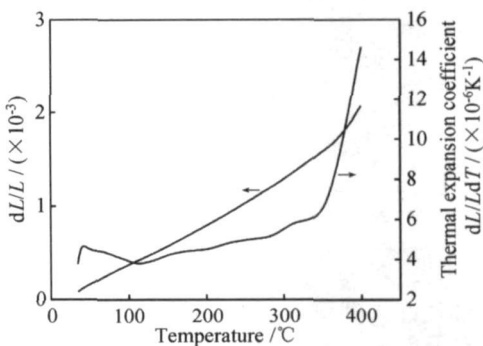


图 7 PIM Invar 合金膨胀曲线

Fig. 7 The expansion curves of PIM Invar alloys

线性缓慢增加; 而高于 350 °C 时, 其膨胀随温度变化显著。相应的膨胀系数曲线显示: 在温度低于 350 °C 时, 合金样品的膨胀系数在 $4 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 内变化, 基本呈相对恒定状态, 而温度高于 350 °C 后, 其膨胀系数则呈直线增加趋势。这说明 4J42 合金的居里温度大约在 350 °C, 低于居里点温度时, 会产生因瓦现象, 即随温度增高所造成的合金铁磁体本征体积磁致收缩效应会抵销部分热膨胀效应, 从而使合金的膨胀系数呈现相对恒定的状态; 而高于居里点温度后, 磁收缩效应将消失, 仅仅只有热膨胀现象, 从而导致其膨胀

系数将随温度的增高而剧烈增加。通过计算还可以得到 PIM 4J42 Invar 合金在 30~ 100℃, 200, 300, 400℃ 的平均热膨胀系数分别为 4.3×10^{-6} , 4.2×10^{-6} , 4.5×10^{-6} 及 $5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 符合国家标准规定的 4J42 的平均线膨胀系数 ($\alpha_{20 \sim 300^\circ\text{C}} = 4 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。

随机选取 4 个 PIM Invar 封装盒体进行气密性测试, 其漏气率分别为 1.4×10^{-9} , 1.1×10^{-9} , 0.9×10^{-9} , $0.8 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 完全满足电子封装所要求的工业气密性标准 ($< 1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。这进一步说明采取 PIM 直接制备 Invar 合金电子封装零件是可行的。

3 结论

(1) 采用“溶剂脱脂+ 热脱脂”工艺, 能有效快速地脱除注射坯中的粘结剂, 大大缩短了 PIM Invar 合金产品的生产周期。

(2) 利用粉末注射成形(PIM) 工艺得到 4J42 Invar 合金性能为: 致密度 98.5%, 在 30~ 300℃ 范围内的平均热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 漏气率 $< 1.4 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) PIM 4J42 Invar 合金显微组织为稳定的单一等轴晶奥氏体(γ 相)。

参考文献

[1] 功能材料及其主应用手册编写组. 功能材料及其应用手册[M].

北京: 机械工业出版社, 1991.

[2] SURIP, ATRES V, GERMAN R M, et al. Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock[J]. Materials Science & Engineering A, 2003, A356(1- 2): 337- 344.

[3] 段柏华, 曲选辉, 邹黎明, 等. 注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(8): 1251- 1254.

[4] EROGLU S, BAKAN H I. Solvent debinding kinetics and sintered properties of injection moulded 316L stainless steel powder[J]. Powder Metallurgy, 2005, 48(4): 329- 332.

[5] QU X H, GAO J X, QIN M L, et al. Application of a wax-based binder in PIM of WG-TiC-Co cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, 23(4- 6): 273- 277.

[6] OLIVEIRA R V B, SOLDI V, FREDEL M C, et al. Ceramic injection moulding: Influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 160(2): 213- 220.

[7] 段柏华, 周晓晖, 曲选辉, 等. Kovar 合金注射成形工艺研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(5): 70- 72.

基金项目: 国家 973 计划(TG2000067203)
收稿日期: 2006-11-20; 修订日期: 2007-01-09
作者简介: 段柏华(1972-), 男, 博士/ 讲师, 主要从事粉末注射成形技术及磁性材料的研究, 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所(100083)。

我国合成首例单晶碲化物纳米带

在国家自然科学基金委、科技部、中国科学院的大力支持下, 中国科学院长春应化所稀土化学与物理院重点实验室张洪杰研究员课题组, 在一维碲化铋纳米材料合成方法的开发方面取得了重大突破。

表面活性剂辅助的水热合成方法在制备一维纳米材料方面展示出了超凡的能力。同时它还具有操作简单, 可控性强, 产物均匀, 结晶性好, 绿色环保等大量优点, 因此, 该方法在纳米材料合成中被广泛采用。

由于碲源的选取和原料与水反应等方面的困难, 这种方法始终未能在碲化物纳米材料合成中获得成功。张洪杰研究员等人克服了上述的困难, 终于得到了世界上首例单晶碲化物纳米带。他们选用在氮气保护的条件下得到的碲氢化钠水溶液作为碲源; 同时还运用酒石酸与水反应的铋盐形成稳定的复合物, 从而确保了其水溶液中含有大量的铋离子。

通过调节加入表面活性剂的浓度实现了对碲化铋产物形貌的控制。这一研究成果为获得其他低维碲化物纳米结构材料提供了一个良好的思路。所获得单晶碲化铋纳米带极有可能会具有更为优良热电性能。

随着纳米科学的迅猛发展, 大量不同材料的纳米带由于其特殊的结构特征与重要的潜在应用价值被相继合成出来。尽管人们非常渴望获得碲化物纳米带, 但由于合成方法的局限, 始终未能达到突破。碲化铋是一种具有较高优值的热电材料。大量理论与实验结果显示将热电材料制成低维纳米结构将会极大地提高其性能。因此, 开发一种合成低维碲化铋纳米材料简单可控的合成方法在功能材料研究领域也具有重大意义。