

# 碳化硼微孔喷嘴的注射成形工艺及其表面质量

Process and Surface Quality of Injection Molded Boron Carbide Nozzle with Micro Multi-holes

王长瑞<sup>1</sup>, 卢 振<sup>1,3</sup>, 张凯锋<sup>1,3</sup>, 王振龙<sup>2,3</sup>

(1 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001;

2 哈尔滨工业大学 机电工程学院, 哈尔滨 150001;

3 哈尔滨工业大学 微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

WANG Chang-rui<sup>1</sup>, LU Zhen<sup>1,3</sup>, ZHANG Kai-feng<sup>1,3</sup>, WANG Zhen-long<sup>2,3</sup>

(1 National Key Laboratory for Precision Heat Processing of Metal,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2 School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology,

Harbin 150001, China; 3 Key Laboratory of Micro-Systems and

Micro-Structures Manufacturing (Ministry of Education),

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**摘要:** 利用粉末注射成形工艺制备碳化硼微孔喷嘴。研究了注射、脱脂和烧结工艺对碳化硼微孔喷嘴的微观形貌和成形质量的影响。结果表明,当模具温度为 60℃、注射压力为 100MPa、注射温度为 175℃的情况下,微孔喷嘴得到良好的填充。脱脂后制品未发现裂纹和翘曲。随着烧结温度的升高,微孔喷嘴的致密度和线性收缩先增加后减小,表面粗糙度先减小后增加,在 1950℃烧结后,微孔喷嘴的烧结性能和力学性能最好,致密度、线性收缩、维氏硬度和表面粗糙度值分别为 97.1%, 18.7%, 3580HV 和 6.17 $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** 微注射成形;微孔喷嘴;碳化硼;维氏硬度

**中图分类号:** TF124 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0084-05

**Abstract:** Boron carbide nozzle with micro multi-holes was fabricated by powder injection molding. The effects of injection molding, debinding, sintering on microstructure and forming quality of boron carbide nozzle were investigated. The results show that boron carbide nozzle can be filled completely with appropriate molding parameters in mold temperature of 60℃, injection pressure of 100 MPa and nozzle temperature of 175℃. Cracks and warps are not found on the surface of debound product. Densities and linear shrinkages of boron carbide nozzle begin to increase and then decrease with the increasing of sintering temperature, however, the values of surface roughness begin to decrease and then increase. Boron carbide nozzle achieves the best forming and mechanical performances after sintering at 1950℃ of which the density, linear shrinkage, Vickers hardness and value of surface roughness are 97.1%, 18.7%, 3580HV and 6.17 $\mu\text{m}$ , respectively.

**Key words:** powder injection molding; nozzle with micro multi-holes; boron carbide; Vickers hardness

碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ )陶瓷具有低密度(2.52g/cm<sup>3</sup>)、高硬度(29.1GPa)、高模量(448GPa)、高熔点(2450℃)、优良的耐磨性等优点,并具有很好的中子吸收性能,较高的抗弯强度和断裂韧性<sup>[1-4]</sup>。可以用来制备核反应堆防辐射部件(如控制棒等),装甲车辆、武装直升机、民航客机以及防弹衣的重要防弹装甲材料,陶瓷喷嘴以及机械密封部件等<sup>[5-7]</sup>,因此在航空航天、化工、民品

领域具有广泛的应用前景。目前, $\text{B}_4\text{C}$ 陶瓷的主要成形方法是热压烧结、无压烧结和热等静压烧结等,这些成形方法难于大批量加工形状复杂的陶瓷零件<sup>[2,8]</sup>。粉末注射成形是一种近净成形技术,具有可制备形状复杂制品、尺寸适应性好、低成本、高效率、可连续化自动化生产等一系列优点<sup>[9-11]</sup>。采用粉末注射成形制备  $\text{B}_4\text{C}$  陶瓷将会加快其在各个领域的应用进程。

由于  $B_4C$  塑性变形差,晶界移动阻力大,原子结构中 共价键占 90% 以上,使得  $B_4C$  难以烧结致密<sup>[12]</sup>。为了降低烧结温度,提高致密度,添加助烧剂是一种有效的方法。目前,国内外学者已对  $C, B, ZrO_2, Al, Al_2O_3, TiC$  等助烧剂对  $B_4C$  烧结的助烧效果进行了研究<sup>[2]</sup>。其他陶瓷材料(如  $ZrO_2, Si_3N_4, SiC$  等)的粉末注射成形的相关研究也比较多。但是国内外对  $B_4C$  陶瓷的粉末注射成形的实验研究鲜见报道。

本研究采用  $SiC-Al_2O_3-Y_2O_3$  助烧剂体系,通过  $B_4C$  微孔喷嘴的粉末注射成形,详细分析注射、脱脂及烧结工艺对  $B_4C$  微孔喷嘴成形质量的影响规律,研究各阶段零件表面粗糙度和表面形貌的变化。

## 1 实验

成形零件为带有 3 个微型喷孔的  $B_4C$  陶瓷喷嘴,微型喷孔直径为 0.4mm。实验用  $B_4C$  粉末为牡丹江金刚钻碳化硼有限公司生产的 W1.5 型粉末。注射成形用黏结剂为石蜡(PW)基黏结剂体系,其他成分包括聚丙烯(PP)及硬脂酸(SA)。首先将质量分数分别为 85%  $B_4C$  + 5%  $SiC$  + 10% ( $Al_2O_3-Y_2O_3$ ) 的混合粉在 QM-BP 行星式球磨机上进行球磨,球料比为 6 : 1,转速 300r/min 球磨时间为 12h。球磨罐为 250mL 的  $Al_2O_3$  陶瓷罐,磨球为直径 10mm 和 5mm(质量比为 1 : 1)的  $Al_2O_3$  陶瓷球。将干燥后的混合粉过 100 目筛后与石蜡基黏结剂在双行星混炼机中于 175℃ 下混炼 1h,混炼机转速 40r/min,然后挤出造粒制得注射成形用喂料,喂料中粉末装载量为 55%(体积分数)。微孔喷嘴在 Babyplast6/10 微注射成形机进行注射成形,然后在管式炉中在 Ar 保护气氛下进行 1200℃ 热脱脂与预烧结,脱脂完毕后,将坯料在 High Multi 10000 型热压烧结炉内进行无压烧结,烧结气氛为 0.1MPa 流动 Ar 气氛,烧结温度区间为 1900 ~ 2160℃ 之间,升温速率为 15℃/min。

通过 OLS3000 激光共聚焦显微镜对不同阶段成形零件的粗糙度进行测量。采用 Archimedes 排水法测量实际密度并计算致密度。通过 S-4700 扫描电镜对各阶段零件的表面形貌以及经研磨抛光后零件组织进行二次电子像(SEM)和背散射(BSE)观察。采用 EDAX 和 XRD 对烧结后零件进行成分和相分析。利用显微硬度计进行硬度测试,测量载荷 3kg,保压 15s,取 6 点硬度的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 喂料制备与注射成形

在进行注射成形喂料的制备时,选择合适的粉末是非常重要的。颗粒越小,颗粒尺寸分散越小,烧结活化能越高,而且颗粒越小越利于成形后表面质量的提高和尺寸精度控制,为此实验中采用平均粒径为  $1.173\mu m$  的细小  $B_4C$  粉末,该粉末的粒径分散值为  $D_3=5.114, D_{50}=1.173, D_{94}=0.541$ 。原始粉末一般都存在大量的团聚,球磨是消除这些团聚比较有效的方法,同时还可以使得几种粉末混合均匀。实验发现,球磨 12h 后,团聚得到很大的削弱,颗粒发生球形化趋势,有利于后续零件的烧结致密, $B_4C$  颗粒形貌还保留了一部分不规则形状,有利于脱脂时零件形状的保持。对微孔喷嘴进行注射成形实验发现,注射压力,模具温度,料筒温度是影响喂料进行良好填充的主要影响因素。注射压力过低( $<50MPa$ )容易造成烧结后组织松散,不均匀,提高注射压力可以消除此现象,改善烧结后零件的组织均匀性。模具温度( $<25^\circ C$ )和料筒温度( $<160^\circ C$ )过低会造成喂料黏度的增加,在注射成形时产生填充不足现象,如图 1(a)所示。料筒温度( $>195^\circ C$ )过高会造成石蜡的大量挥发,使得喂料的流动性受损,注射后的零件中容易产生气孔。增加注射压力和提高模具温度可以提高零件的填充性能以及表面粗糙度的提高,但是过高的注射压力( $>190MPa$ )和模

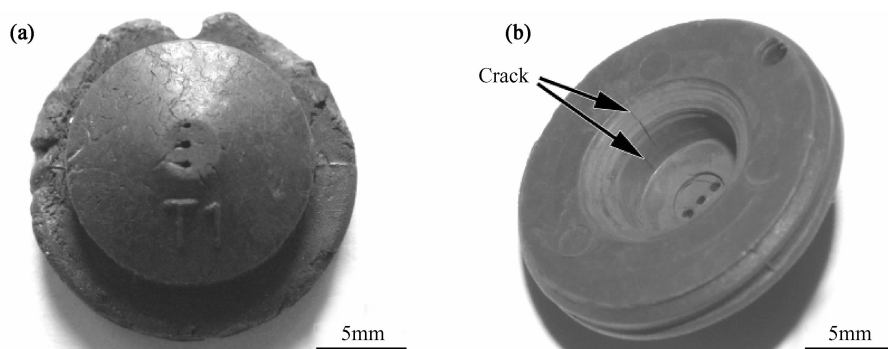


图 1 注射后微孔喷嘴 (a)填充不足;(b)裂纹产生

Fig. 1 Debound micro nozzle (a)underfill;(b)crack

具温度( $>95^{\circ}\text{C}$ ),在脱模时由于模具与喂料的收缩不一致,会使零件产生过大的残余应力导致裂纹出现,如图 1(b)所示。选择合适的注射工艺参数,将会消除上述不利影响,经优化后得到的注射成形工艺参数如表 1 所示。

表 1 注射成形工艺参数

Table 1 Injection molding parameter

Injection molding parameter	Value
Injection pressure/MPa	100
Injection time/s	3
Closing force/kN	50
Holding time/s	5
Load material/mm	25
Nozzle temperature/ $^{\circ}\text{C}$	175
Mold temperature/ $^{\circ}\text{C}$	60

2.2 热脱脂

热脱脂工艺是注射成形工艺的关键工艺之一。此

过程是为了脱出全部的黏结剂,本实验具体脱脂过程是先以  $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到  $180^{\circ}\text{C}$  并保温 2h,此区间主要是脱除石蜡;然后以  $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $380^{\circ}\text{C}$  保温 2h,此区间主要是脱除聚丙烯;再以  $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $500^{\circ}\text{C}$  保温 2h,此区间主要是脱除硬脂酸等残余黏结剂。为了使脱脂后的零件具有足够的强度进行搬运,最后再升至  $1200^{\circ}\text{C}$  保温 2h 进行预烧。实验结果表明,在相应黏结剂成分的剧烈分解温度进行保温是很有必要的,可以有效地控制缺陷的出现。脱脂与预烧后制品中有 1% 的线性收缩,未发现明显裂纹,翘曲和起皮等缺陷,如图 2(a)所示,并具有足够的搬运强度。由图 2(b)的微观组织可以看出,制品中的黏结剂已全部去除,使得脱脂后制品中留下了大量空洞,而且预烧后零件粉末颗粒之间已初步形成烧结颈,表现出一定的烧结性能。

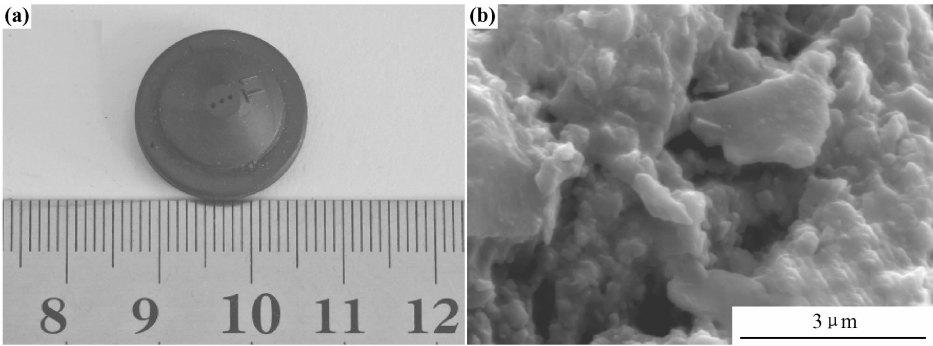


图 2 脱脂后微孔喷嘴 (a)宏观形貌;(b)微观组织(SEM)

Fig. 2 Debound micro nozzle (a)macroscopically morphology;(b)microstructure (SEM)

2.3 烧结

脱脂后零件在流动 Ar 气氛下,在  $1900\sim 2160^{\circ}\text{C}$  温度区间进行烧结,不同烧结温度下得到的零件的致密度和线性收缩如图 3 所示。由图可以看出,微孔喷嘴的致密度和线性收缩具有相似的变化趋势,都是随着烧结温度的增加,先增加后降低,在  $1950^{\circ}\text{C}$  下烧结,致密度和线性收缩达到最高,分别为 97.1% 和 18.7%。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在高温下会形成 3 种低共熔化合物,YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,熔点  $1760^{\circ}\text{C}$ ),YAP( $\text{YAlO}_3$ ,熔点  $1850^{\circ}\text{C}$ ),YAM( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,熔点  $1940^{\circ}\text{C}$ )<sup>[13]</sup>。烧结温度达到  $1900^{\circ}\text{C}$  时已有大量的液相产生,使得固体颗粒周围产生毛细管力,在毛细管力作用下,颗粒向减少气孔的方向进行重排,从而进行烧结致密化。随着温度增加,烧结驱动力增加,使得零件的致密度迅速增加,线性收缩增大,但是随着温度的继续增加,液相开始大量的挥发,使得助烧剂的助烧效果减弱,零件的致密度和线性收缩减小,在  $2160^{\circ}\text{C}$  烧结后得到的零件的致密度和线性收缩分别只有 86.7% 和 13.6%。图 4

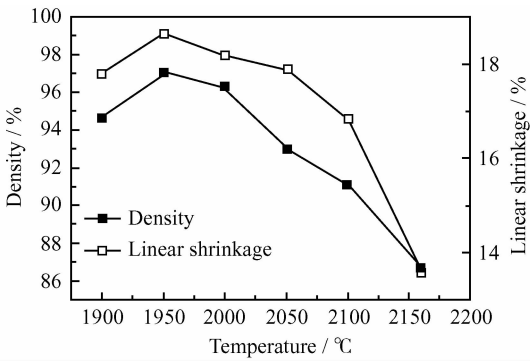


图 3 不同温度下无压烧结微孔喷嘴的致密度和线性收缩  
Fig. 3 Densities and linear shrinkage of micro nozzle pressureless sintered at different temperatures

所示为  $1950^{\circ}\text{C}$  下烧结得到的微孔喷嘴的宏观图和微观组织,经测量其维氏硬度值达 3580HV。由 BSE 微观组织图可见,烧结零件的孔隙率很低,主要白色、浅灰色和深灰色三种不同衬度的相组成,各相分布均匀,相界面清晰可辨,亮白色相形状不规则,灰色相呈有棱

角的球形,通过 EDAX 分析,白色衬度相 Y 含量较高,而灰色相中 Si 含量较高,结合 XRD 分析发现亮白色

为  $B_2YC_2$  相,而浅灰色和深灰色两种不同衬度的相分别为 SiC 和  $B_4C$  相,形成的 YAG 相均匀分布在其他各

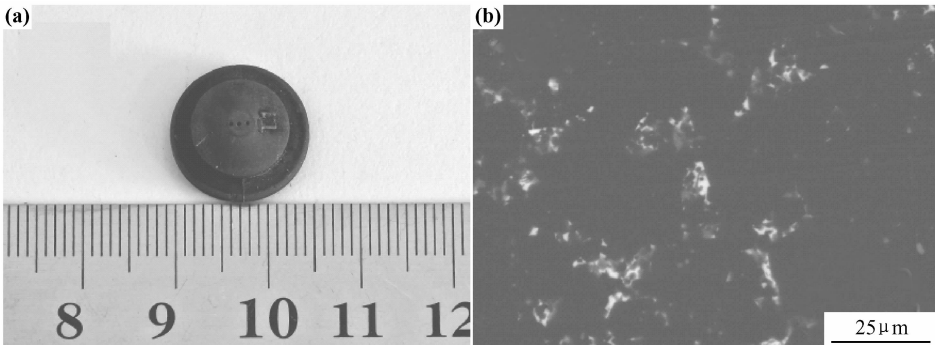


图 4 烧结后微孔喷嘴 (a)宏观形貌;(b)微观组织(BSE)  
Fig. 4 Sintered micro nozzle (a)macroscopical morphology;(b)microstructure(BSE)

相之间。

2.4 表面粗糙度

注射成形零件的表面粗糙度( $R_a$ )是影响零件使用特性的主要影响因素之一。喂料与模具的接触面积随着  $R_a$  的增加而增加。这将对注射成形时的压力分布、摩擦因数和热传导产生很大的影响<sup>[14]</sup>。当零件已经填充完全后,其表面粗糙度不再受注射参数(如注射压力、模具温度、锁模力、保压时间等)的影响,注射成形零件是由模具型芯复制得来,所以其表面粗糙度对模具表面的粗糙度具有很大的依赖性。微孔喷嘴不同阶段的粗糙度值如图 5 所示。模具表面粗糙度为  $0.95\mu m$ ,选择表1中优化的工艺参数,注射后的微孔

喷嘴得到了很好的复制,表面粗糙度为  $1.41\mu m$ ,如图 6(a)中的微观组织图所示,注射后表面整体比较平整。

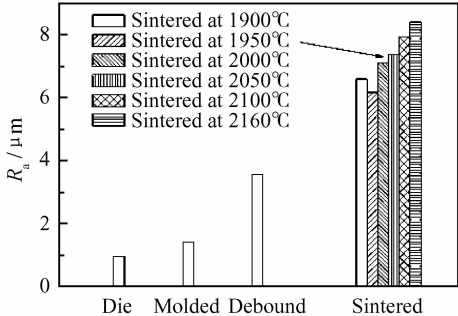


图 5 微孔喷嘴在不同阶段的表面粗糙度  
Fig. 5  $R_a$  of micro nozzles at different processing stages

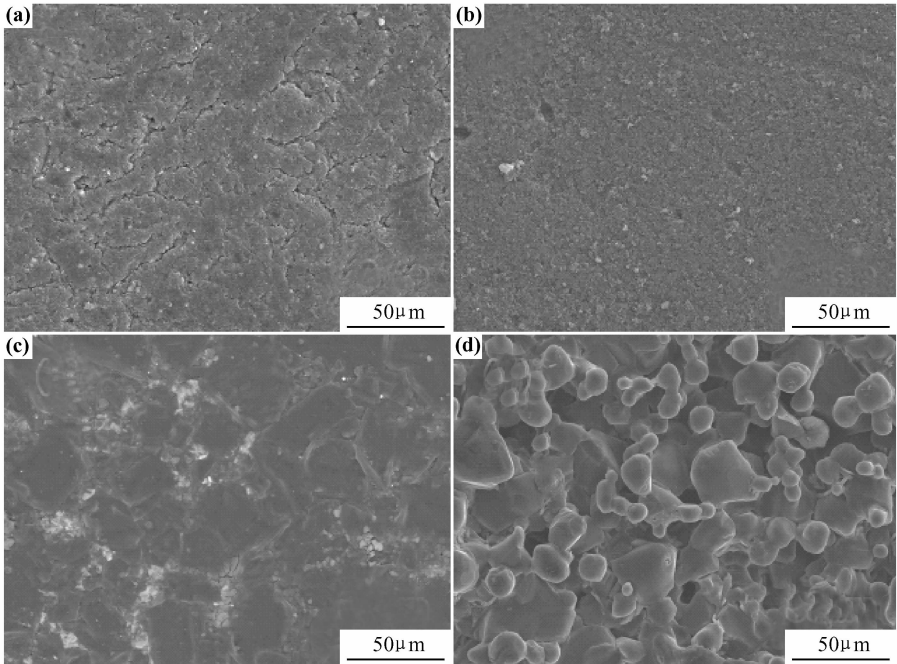


图 6 微孔喷嘴在不同阶段的表面 SEM 形貌图 (a)注射;(b)脱脂;(c)1950℃ 烧结;(d)2100℃ 烧结  
Fig. 6 Surface SEM topography of micro nozzles at different processing stages  
(a)molded;(b)debided;(c)sintered at 1950℃;(d)sintered at 2100℃

脱脂后零件的粗糙度增加到  $3.55\mu\text{m}$  左右,这主要是因为脱脂过程中黏结剂分解、挥发,在陶瓷颗粒间形成大量的空洞(如图 6(b)所示),造成粗糙度的增加。不同烧结温度下得到的零件的表面粗糙度值呈现先减小后增加的趋势,主要是随着烧结温度的增加,零件的致密度增加,形成的液相环绕在固体颗粒周围(如图 6(c)所示),得到较好的表面粗糙度,但是随着温度升高,大量液相挥发,形成了凹凸不平的表面(如图 6(d)所示)。由于脱脂后零件表面粗糙度的增加以及烧结后零件液相的挥发,使得烧结零件的粗糙度值整体要比前面各阶段都大。总之,粉末粒径的减小有利于提高表面质量,助烧剂与基体粉末的反应或者是助烧剂的挥发会造成烧结后试样表面质量的降低。

### 3 总结

(1)采用粉末注射成形技术制得  $\text{B}_4\text{C}$  微孔陶瓷喷嘴,确定了最佳注射(模具温度  $60^\circ\text{C}$ 、注射压力  $100\text{MPa}$ 、注射温度  $175^\circ\text{C}$ )、脱脂和烧结( $1950^\circ\text{C}$ )工艺参数。

(2)在  $1950^\circ\text{C}$  进行烧结得到微孔喷嘴的致密度、线性收缩和维氏硬度达到最佳,分别为  $97.1\%$ 、 $18.7\%$  和  $3580\text{HV}$ 。

(3)在  $1950^\circ\text{C}$  进行烧结后的相组成主要有 YAG,  $\text{B}_2\text{YC}_2$ , SiC 和  $\text{B}_4\text{C}$  相。

(4)注射、脱脂、烧结后零件表面的粗糙度依次增加。在不同烧结温度下, $1950^\circ\text{C}$  烧结后零件表面粗糙度最好,为  $6.17\mu\text{m}$ 。继续增加烧结温度时,由于助烧剂与  $\text{B}_4\text{C}$  反应以及形成液相的挥发,反而使得烧结后试样的表面质量恶化。

### 参考文献

- [1] 吴桢干,顾明元,张国定. 碳化硼的氧化特性研究[J]. 材料工程, 1997, (2): 30—32.
- [2] SURI A K, SUBRAMANIAN C, SONBER J K, et al. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review [J]. International Materials Reviews, 2010, 55(1): 4—40.
- [3] 李国禄,姜信昌,温鸣,等. 碳化硼颗粒增强 Cu 基复合材料的研究[J]. 材料工程, 2001, (8): 32—35.
- [4] WANG C R, LU Z, ZHANG K F. Microstructure, mechanical properties and sintering model of  $\text{B}_4\text{C}$  nozzle with micro holes by powder injection molding[J]. Powder Technology, 2012, 228: 334—338.
- [5] 江东亮,李龙土,欧阳世翥,等. 无机非金属材料手册(上) [M]. 北京:化学工业出版社, 2009. 191—194.
- [6] LU K, ZHU X J. Nickel-boron nanolayer-coated boron carbide pressureless sintering[J]. Journal of American ceramic society, 2009, 92(7): 1500—11505.
- [7] LIU C X, SUN J L. Erosion behaviour of  $\text{B}_4\text{C}$ -based ceramic composites[J]. Ceramics International, 2010, 36(4): 1297—1302.
- [8] LEE H, SPEYER R F. Pressureless sintering of boron carbide [J]. Journal of American ceramic society, 2003, 86(9): 1468—1473.
- [9] 段柏华,林冰涛,曲选辉,等. 4J42 Invar 合金粉末注射成形工艺研究[J]. 材料工程, 2007, (8): 37—40.
- [10] GUO S B, QU X H, HE X B, et al. Powder injection molding of Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 173(3): 310—314.
- [11] PIOTTER V, MUELLER T, PLEWA K, et al. Manufacturing of complex-shaped ceramic components by micropowder injection molding[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 46(1—4): 131—134.
- [12] MASHHADI M, TAHERI-NASSAJ E, SGLAVO V M, et al. Effect of Al addition on pressureless sintering of  $\text{B}_4\text{C}$  [J]. Ceramics International, 2002, 56(2): 522—532.
- [13] MEDRAJ M, HAMMOND R, PARVEZ M A, et al. High temperature neutron diffraction study of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(16): 3515—3524.
- [14] ZHANG H L, ONG N S, LAM Y C. Mold surface roughness effects on cavity filling of polymer[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2008, 37(11—12): 1105—1112.

基金项目: 2010 年度高等学校博士学科点专项科研基金资助(20102302120002); 中国博士后科学基金资助项目(20090460887)

收稿日期: 2011-09-01; 修订日期: 2012-03-16

作者简介: 王长瑞(1983—), 男, 博士生, 主要研究方向: 从事微孔陶瓷零件的注射成形研究与开发, 联系地址: 哈尔滨市一匡街 2 号哈尔滨工业大学科学园 B1 栋 411(150001), E-mail: wchru2016@163.com

通讯作者: 卢振(1979—), 男, 助理研究员, 硕士生导师, 主要研究方向: 从事塑料、金属以及陶瓷零件的注射成形研究, 联系地址: 哈尔滨市一匡街 2 号哈尔滨工业大学科学园 B1 栋 411(150001), E-mail: luzhen-hit@163.com