

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.05.003

石蜡接枝马来酸酐对碳化钨粉末注射 成形专用料性能的影响

章 诚, 史安康, 曹 峥, 吴 盾

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过熔融法制备石蜡(PW)接枝马来酸酐(MAH)的共聚物,并分别用石蜡与石蜡接枝马来酸酐(PW-g-MAH)作为粘结剂制备碳化钨(WC)粉末注射成形专用料。利用红外光谱仪、旋转流变仪、热重分析仪等研究了MAH的引入对专用料性能的影响。结果表明:马来酸酐成功接枝到石蜡上;PW-g-MAH制备的专用料弯曲强度远高于PW制备的专用料强度,但MAH的引入并不影响专用料的复数黏度;MAH的引入提高了专用料在中温区的活化能,因此设计碳化钨粉末注射成形专用料的一步热脱脂工艺时,要适当延长PW-g-MAH制备的专用料在中温区脱脂的升温速率和保温时间。

关键词:石蜡;马来酸酐;复数黏度;热脱脂;碳化钨

中图分类号:TF 124.39

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)05-0017-06

Effect of Maleic Anhydride on Performance of Paraffin Based Tungsten Carbide Powder Injection Molding Special Materials

ZHANG Cheng, SHI Ankang, CAO Zheng, WU Dun

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Paraffin(PW) grafted maleic anhydride(MAH) was prepared by melt method. MAH grafted with PW and pure paraffin were used to prepare tungsten carbide(WC) powder injection molding compound, respectively. The properties of special materials prepared from paraffin and paraffin grafted maleic anhydride were studied by infrared spectroscopy, rotational rheometer and thermogravimetric analyzer, respectively. The results showed that maleic anhydride was successfully grafted onto paraffin wax. The powder loading of special material for the injection molding of tungsten carbide powder was 57%. The bending strength of the special material prepared by paraffin wax grafted MAH was much higher than that of paraffin wax. However, compared with paraffin, PW grafted with MAH did not affect the complex viscosity of specialty materials. Compared with the special material prepared

收稿日期:2018-04-12。

作者简介:章诚(1977—),男,江苏常州人,实验员。通信联系人:吴盾(1984—),E-mail:wudun@cczu.edu.cn

引用本文:章诚,史安康,曹峥,等.石蜡接枝马来酸酐对碳化钨粉末注射成形专用料性能的影响[J].常州大学学报(自然科学版),2018,30(5):17-22,41.

from paraffin, the PW grafted with MAH increased the activation energy of the special material in the mid-temperature zone. Therefore, when designing an one-step hot degreasing process for the injection molding of tungsten carbide powder, degreasing heating rate and holding time in the medium temperature zone should be properly extended.

Key words: paraffin; maleic anhydride; complex viscosity; thermal degreasing; tungsten carbide

粉末注射成形技术(PIM)是一种新型的金属与陶瓷零件成形技术,该技术采用了塑料注射成形与粉末冶金的技术原理,综合其他科学技术领域的(化工、机械、电子、自动控制、材料)的成果发展而成^[1-4]。它的主要过程是将粘结剂加热到熔融状态,加入一定比例金属或陶瓷粉末,混合均匀,并制成粒状喂料,然后利用粘结剂的流动性,用注塑机将喂料注塑成各种形状的零部件,然后用化学或热分解的方法将成形坯中的粘结剂脱除^[5-6]。

其工艺流程如图 1 所示。

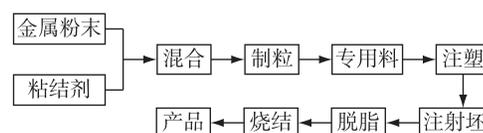


图 1 粉末注射成形工艺流程图

本工作选用石蜡基粘结剂体系制备碳化钨粉末注射成形专用料。石蜡基粘结剂体系是目前工业生产中最成熟的一种粘结剂体系,其特别适合制造厚度小于 3 mm 的零部件^[7-9]。由于石蜡的分子质量小,且石蜡与聚烯烃组分之间的相容性较好,流动性好,因此由石蜡基粘结剂制备的专用料在粉末装载量较高的情况下仍保持较好的流动性能。粉末注射成形专用料的性能主要通过专用料的流动性、注射坯的强度以及脱脂坯的完好性等指标进行评价,具体指标包括专用料在成形温度下的可使用黏度小于 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,注射坯强度大于 10 MPa,以符合后续脱脂与烧结的要求。但石蜡基粘结剂体系也存在一些问题,如坯体的强度不高,较高的注射压力下容易出现相分离等缺点^[10]。本文通过对石蜡进行改性得到石蜡接枝马来酸酐的共聚物,以增强碳化钨粉末与粘结剂的结合力,解决坯体强度不高、容易出现相分离的问题;通过专用料的流变和力学性能测试来验证专用料是否符合注射成形的要求,并通过专用料的热失重分析来评价专用料的脱脂性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

碳化钨(WC,表观密度 7.768 g/cm^3 ,平均粒径 $1.38 \mu\text{m}$),市售;石蜡(PW,密度 $0.86 \sim 0.89 \text{ g/cm}^3$),市售;马来酸酐(MAH),过氧化二苯甲酰(BPO),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;高密度聚乙烯(HDPE),8008,新疆独山子石化有限公司;聚丙烯(PP),F401,中国石化扬子石油化工有限公司;润滑剂,2006T,常州可赛成功塑胶材料公司。

1.2 仪器与设备

数显集热式磁力搅拌器,DF-II,金坛市杰瑞尔电器有限公司;转矩流变仪,PPT-3/ZZL-40,常州苏研有限公司;平板硫化机,XLB-D $350 \times 350 \times 2$,常州第一橡塑设备有限公司;差热分析仪,TG 209 F3,德国耐驰公司;旋转流变仪,MCR 301,德国安东帕公司;傅里叶变换红外光谱仪,VATA370,赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 石蜡接枝马来酸酐(PW-g-MAH)的制备

将 $m(\text{PW}):m(\text{MAH}):m(\text{BPO})=100:2:0.4$ 按照比例称量,反应温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,在通入氮气的三口烧瓶中进行反应。先加入 PW 熔融,再加入 MAH 及 BPO 持续搅拌反应 1 h,在常温下冷凝成固体并收集样品。

1.3.2 碳化钨粉末注射成形专用料的制备

按照表 1 配方,将 WC 粉末与 PW,PP,HDPE 和润滑剂在密炼机中混合。密炼温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速 20 r/min ,时间 20 min 。为了混合均匀,需要二次混合,混合 10 min 后得到碳化钨粉末注射成形专用料。按上述方法将石蜡替换成石蜡接枝马来酸酐,其他成分不变制备石蜡接枝马来酸酐的碳化钨粉末注射成形专用料。

表 1 利用石蜡与石蜡接枝马来酸酐制备的专用料配方(体积分数)

%

编号	WC	黏结剂成分				
		PP	HDPE	PW	PW-g-MAH	润滑剂
配方 1	57	23	29	47	—	1
配方 2	57	23	29	—	47	1

1.4 分析表征

1.4.1 红外光谱测定

以二甲苯为溶剂加热溶解 PW-g-MAH 样品,再用丙酮层析,过滤,并洗涤 3 次,取上层固体放入表面皿中,真空干燥 24 h 至恒重,取少量用 KBr 压片,进行红外光谱分析。

1.4.2 热失重分析(TGA)

采用热失重分析仪对石蜡、石蜡接枝马来酸酐的碳化钨粉末注射成形专用料进行 TGA 分析,研究石蜡和专用料在连续加热过程中重量损失随温度的变化。实验条件:起始温度为室温,升温速率为 $5, 10, 15, 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,终止温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, N_2 作为保护气氛。

1.4.3 流变性能测试

取适量粒料放在平板硫化机上压成 1 mm 的薄片,裁剪成 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的正方形,用旋转流变仪做动态流变性能测试,实验全过程在 N_2 保护下进行,温度设定为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,循环冷却水控制温度。实验前将取出的薄片在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 24 h ,首先作应变扫描确定角频率范围,而后进行动态扫描。应变值设定为 5% ,固定间隙 0.5 mm ,得到 ω 与复数黏度之间的关系。

1.4.4 力学性能

将专用料注射成标准样条,按照 GB/T 9341—2000 进行测试,速率为 2 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 石蜡接枝马来酸酐的红外表征

图 2 为 PW 接枝 MAH 前后的红外光谱图。由图可见,相比 PW,PW-g-MAH 在 $1500\sim 2000$

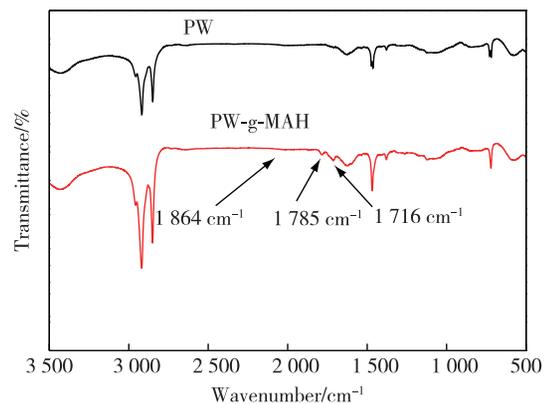


图 2 石蜡与石蜡接枝马来酸酐的红外光谱图

cm^{-1} 处出现较为明显的羰基对称伸缩振动吸收峰,这是由 MAH 所带的羰基产生的,表明 MAH 已经接枝到石蜡上。进一步分析,接枝物在 $1\ 785\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 864\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 2 个新吸收峰。两峰相对强度一强一弱,正好与 MAH 羰基伸缩振动峰的特征相吻合,即低波数峰强,高波数峰弱。由此可以断定, $1\ 785\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 864\ \text{cm}^{-1}$ 两处的吸收峰应为 MAH 中的酸酐基团的特征吸收峰;此外, $1\ 716\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为环状酸酐上的羰基吸收峰。以上结果证明已经成功制备 PW-g-MAH。

2.2 碳化钨粉末注射成形专用料的流变性能分析

粉末注射成形专用料流变性能的优劣是决定注塑成功与否的关键。从图 3 中可以看出, PW 和 PW-g-MAH 的碳化钨粉末注射成形专用料的复数粘度均随着剪切速率的增大而减小,呈现明显的假塑性流体特性。在低剪切速率范围时,表现黏度随剪切速率的变化剧烈。而在高剪切速率范围内,专用料的黏度随剪切速率的变化趋缓。在注射过程中碳化钨粉末注射成形专用料表现出假塑性流体的行为是很有必要的,更容易填充模腔和改善坯体的保型性。一般粉末注射成形使用蜡系粘结剂,流动性主要靠石蜡来提供。而 PW 与 PW-g-MAH 的专用料的复数黏度几乎无差别, MAH 的引入并不影响专用料的流变性能。

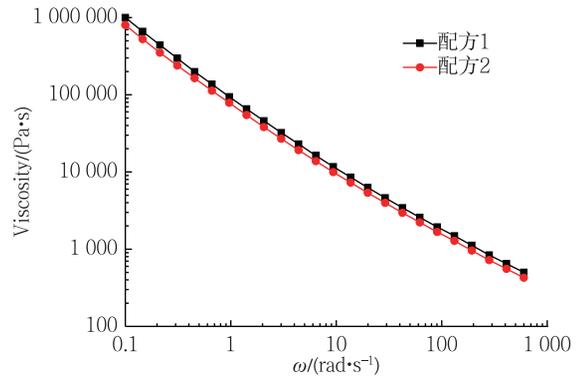


图 3 配方 1 和配方 2 专用料的流变性能

2.3 碳化钨粉末注射成形专用料力学性能分析

评价粉末注射成形专用料优劣的一个重要因素是专用料注射坯的强度。从图 4 可知,使用 PW-g-MAH 制备的碳化钨粉末注射成形生坯强度 ($31.9\ \text{MPa}$) 要远大于使用石蜡制备的生坯强度 ($17.1\ \text{MPa}$),几乎提高了 1 倍。这是因为接枝的马来酸酐赋予石蜡表面更多的极性基团,可与碳化钨粉末表面的羟基进行反应,增加了树脂和碳化钨粉末的表面结合力,从而导致弯曲强度升高。

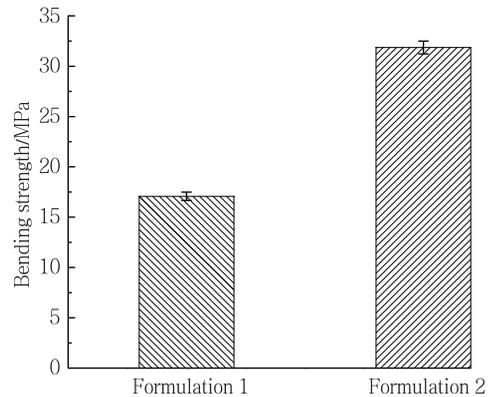


图 4 配方 1 和配方 2 的弯曲强度对比

2.4 碳化钨粉末注射成形专用料的 TG 与 DTG 分析

图 5 是 PW 制备的专用料和 PW-g-MAH 制备的专用料的 TG 曲线。由图可见,随着温度升高,两种专用料的质量损失都在增加。在不同的升温速率下,样品初始失重温度不同,并随着升温速率的增加而增加。实验结果表明,提高升温速率, TG 曲线向高温方向移动,存在明显滞后现象。由图 6 可以看出,这 2 种专用料的 DTG 曲线随着升温速率的提高都向高温方向移动,并且最大的失重速率随着升温速率的提高而提高。配方 1 和配方 2 制备的专用料 DTG 曲线出现 2 个峰。第 1 个峰是对应 PW 和 PW-g-MAH 的气化,第 2 个峰则主要是保形聚合物的分解峰。两峰存在部分重叠,说明 PW 及 PW-g-MAH 与保形聚合物之间存在协同作用,重叠程度的大小与热解条件、混合比例及样品的种类有关。

从图 7 中看出在低温区中配方 1 的第 1 个峰相对配方 2 缓和很多,是因为接枝的马来酸酐增强了

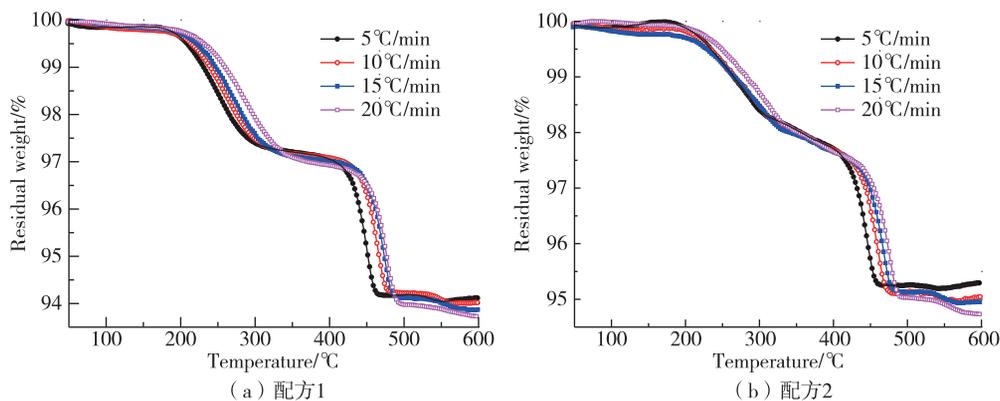


图 5 在 N₂ 氛围下专用料的 TG 图

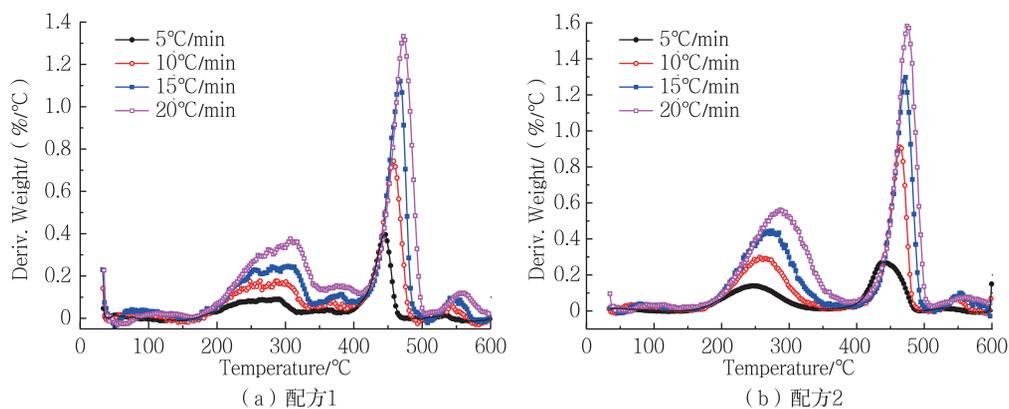


图 6 在 N₂ 氛围下专用料的 DTG 图

碳化钨粉末与黏结剂的结合力。而在高温段最大分解速率却没什么变化,主要是在高温段 PW 和 PW-g-MAH 大部分已从专用料中脱除,剩余的是保形聚合物。因此在设计碳化钨粉末专用料的一步热脱脂工艺时,应在 PW 与 PW-g-MAH 脱除段分别设置升温速率。

2.6 碳化钨粉末注射成形专用料的一步热脱脂动力学分析

Flynn-Wall-OZAWA 法是研究动力学的方法,是根据不同升温速率曲线上相同失重率 α 所对应的温度不同来计算相应体系的活化能。该方法不考虑反应机理,避免了由于反应机理的不同假设所带来的误差。具体公式为

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{Rt}$$

式中: t 是在相等质量损失率时与升温速率 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ 相对应的温度 t_1, t_2, t_3, t_4 。通过 $\lg\beta$ 与 $1/t$ 成线性关系来确定 E 值。

本实验的计算中 α 分别选取 0.1, 0.3, ..., 0.9, 根据直线斜率求出不同失重率下的活化能 E , 不同

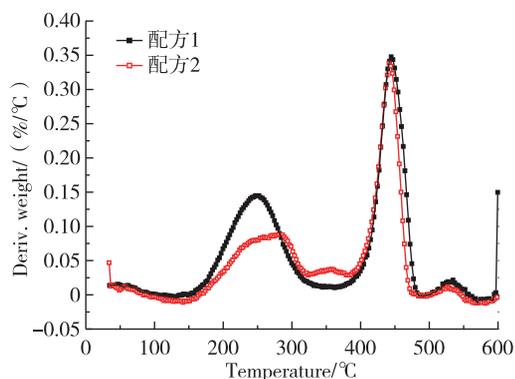


图 7 在 N₂ 氛围下以 5 °C/min 的升温速率得到的 DTG 图

失重率与表观活化能 E 的关系见表 2。

根据失重率与活化能的关系作图 8。专用料的热解主要对应石蜡的气化和保形聚合物的热解过程。因此,碳化钨粉末注射成形一步热脱脂应分成低温区(20~190 °C)、中温区(190~340 °C)和高温区(340~550 °C)。从图中明显看出配方 1 和配方 2 制备专用料的活化能都有一个上升的趋势,表明专用料的热解是由石蜡气化到保形聚合物分解的转变过程,在这一过程中,热分解活化能变化较大,容易造成样品的破裂和鼓泡等缺陷,因此需在 340 °C 设置保温点以保证绝大部分石蜡被脱除。配方 1 制备的专用料热分解活化能在 90~220 kJ/mol,配方 2 制备的专用料热分解活化能在 130~210 kJ/mol,并且配方 1 专用料的热分解活化能的波动程度总体高于配方 2,因此配方 2 制备的专用料稳定性比较好。在中温区,配方 2 的活化能明显高于配方 1,因此在这个温度区,配方 2 的升温速率可以适当比配方 1 要低点,并且在 340 °C 的保温时间也需延长。在低温区和高温区,配方 1 和配方 2 的升温速率基本可以一致。

表 2 通过 Flynn-Wall-OZAWA 法计算碳化钨粉末注射成形专用料的热分解活化能

失重率/%	$E_a/(kJ/mol)$	
	配方 1	配方 2
10	103.73	151.98
20	98.40	132.82
30	97.25	146.72
40	93.49	195.81
50	144.96	199.33
60	219.93	192.03
70	199.76	197.14
80	203.74	196.10
90	193.66	205.83

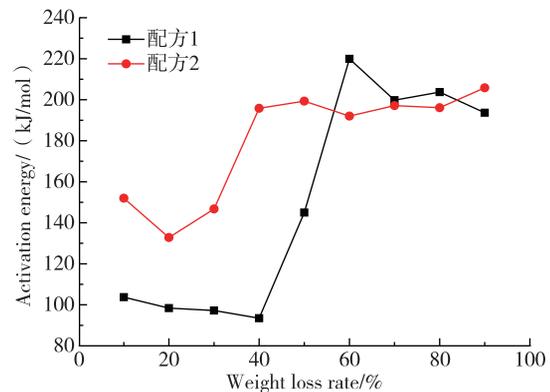


图 8 在 N_2 气氛中热分解过程中失重率与活化能的关系

3 结 论

通过熔融法制备石蜡接枝马来酸酐,经过红外光谱分析,产物有明显的羰基振动吸收峰,表明马来酸酐成功接枝在石蜡上。PW-g-MAH 制备碳化钨粉末注射成形的专用料复数黏度随着剪切速率的增大而下降,体现出明显的剪切变稀特征,专用料呈现明显的假塑性。同等剪切速率下,与 PW 制备的专用料相比,PW-g-MAH 制备的专用料复数黏度略低。PW-g-MAH 的极性基团与碳化钨粉末表面的羟基进行了反应,增加了树脂和碳化钨粉末的表面结合力,大幅度提高了专用料的强度。PW-g-MAH 制备的碳化钨专用料稳定性优于石蜡制备的碳化钨专用料。

参考文献:

[1] 骆接文,陈强,蔡一湘.粉末微注射技术的研究现状及其在钛合金零件制备领域的应用[J].中国有色金属学报,2010,22(6):10-11.

[2] LI Y,WANG X,HAN Y.Technique of debinding wax-based binder for powder injection molding[J].Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy,2011,16(1):150-154.

[3] PIOTTER V,BAUER W,KNITTER R.Powder injection moulding of metallic and ceramic micro parts[J].Microsystem Technologies,2011,17(2):251-263.

[4] 贺毅强,陈振华,陈志钢.金属粉末注射成形的原理与发展趋势[J].材料科学与工程学报,2013,2(1):34.

[5] LI Z,GUO S Y,SONG W T,et al. Effect of interfacial interaction on morphology and mechanical properties of PP/POE/BaSO₄ ternary composites[J].Journal of Materials Science,2003,38(8):1793-2923.

【下转第 41 页】

参考文献:

- [1]刘骐,钟月华,肖泽仪.废热锅炉挠性薄管板设计研究进展[J].工业设计,2012(3):243-245.
- [2]邵虎跃,贺小华,陈楠.甲醇合成塔管板结构改进设计[J].压力容器,2011,28(12):59-62.
- [3]凌翔韡,裴峰,丁勤.转化器蒸汽发生器挠性薄管板的设计及制造[J].压力容器,2013(8):69-74.
- [4]焦凤,邓先和,孙大力,等.管束排列及管间距对换热器传热性能的影响[J].石油学报(石油加工),2013,29(5):836-843.
- [5]江小志,董金善,吕冬祥.基于 ANSYS 的挠性薄管板设计方法与结构尺寸研究[J].机械强度,2015(1):109-113.
- [6]2017 ASME boiler and pressure vessel code section VIII division 1 rules for construction pressure vessels :BPVC.VIII.1-2017[S/OL].[2017-07-16].http://asmedigitalcollection.asme.org/index.aspx.
- [7]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.压力容器设计标准:GB/T150-2011[S/OL].www.doc88.com/p-7117458004239.html.
- [8]王小俊.挠性管板换热器的设计和制造控制要点[J].化工设备与管道,2017,54(6):31-33.
- [9]黄莉.管壳式废热锅炉挠性管板强度设计分析[J].化工设计,2016,26(2):1,22-24,50.
- [10]夏宁,聂涛.立式尾气加热器挠性管板的有限元分析[J].石油和化工设备,2015,(9):38-40.
- [11]郭华军.废热锅炉挠性管板的有限元分析[J].石油和化工设备,2017,20(8):30-31,43.
- [12]王建军,董金善,翟晓晨,等.基于 ANSYS 的异型挠性管板强度分析及优化[J].轻工机械,2017,35(3):87-90.
- [13]童昕宏,夏永明,叶云岳,等.基于 VB 的 ANSYS 参数化设计及其在电机磁场分析中的应用[J].微电机,2006(8):31-33.
- [14]张型波,孙昊,赵明明,等.一种反向扳边挠性管板的应力分析[J].压力容器,2016,33(7):25-31.
- [15]张守伟,于鸿洲.非对称管壳式换热器结构分析及改进中的问题[J].现代制造技术与装备,2016(12):93-93.
- [16]王建军.非对称布管的挠性管板结构优化及二次开发[D].南京:南京工业大学,2017.

(责任编辑:李艳)

【上接第 22 页】

- [6]LIM S H,DASARI A,YU Z Z,et al. Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites[J].Composites Science and Technology,2007,67(14):2914-2923.
- [7]罗铁钢,曲选辉,秦明礼.注射成形 Kovar 合金蜡基粘结剂的优化[J].矿业研究与开发,2005,25(1):37-40.
- [8]QU X H,GAO J X,QIN M L,et al. Application of a wax-based binder in PIM of WC-TiC-Co cemented carbides[J].International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,2005,23(4/5/6):273-277.
- [9]FAN P,FANG Z,GUO J.A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide[J].International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Hard Mater,2013,36(1):2-9.
- [10]余永明,胡萍,黄樟华,等.石蜡接枝马来酸酐的研究[J].武汉理工大学学报,2016,38(11):26-32.

(责任编辑:李艳)