

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22F 3/22

B22F 3/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99812761.2

[43]公开日 2001年12月5日

[11]公开号 CN 1325331A

[22]申请日 1999.8.19 [21]申请号 99812761.2

[30]优先权

[32]1998.8.27 [33]US [31]09/141444

[86]国际申请 PCT/US99/18753 1999.8.19

[87]国际公布 WO00/12247 英 2000.3.9

[85]进入国家阶段日期 2001.4.27

[71]申请人 联合讯号公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 J·C·拉萨勒 B·C·舍尔曼

M·S·泽达利斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 周慧敏

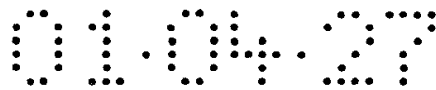
权利要求书2页 说明书9页 附图页数4页

[54]发明名称 对用水性粘结剂制造的金属注塑零件进行脱粘结剂和烧结的方法

[57]摘要

按照脱粘结剂和烧结的方法使用琼脂基水性粘结剂,由包括17-4PH不锈钢合金的金属粉末,通过金属注塑制造出固结的最终形状的制品。此脱粘结剂和烧结步骤可以结合为一个操作过程,以经济地制造出消费者和航天工业用的零部件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 对用注塑的方法由金属粉末和水性粘结剂制造的制品进行脱
粘结剂和烧结的方法，该方法包括如下的步骤：

5 a) 在空气气氛下升温至足够的值，让水性粘结剂中的多糖分解；
以及

b) 在氢气气氛下高温烧结，使脱粘结剂步骤中在制品上形成的
氧化物还原。

2. 如权利要求 1 的方法，其中的金属粉末是 17-4PH 不锈钢。

10 3. 如权利要求 1 的方法，其中的金属粉末是 316L 不锈钢。

4. 如权利要求 1 的方法，其中的金属粉末是 410L 不锈钢。

5. 如权利要求 2 的方法，其中空气气氛的温度升至低于 350℃ 的
值。

15 6. 如权利要求 5 的方法，其中氢气气氛的温度为大约 1329 ~ 大约
1360℃。

7. 金属粉末的注塑方法，该方法包括如下的步骤：

a) 将包括如下成分的混合物注入到模具中，混合物在注塑步骤
前的温度保持在粘结剂凝胶点以上的第一温度，

1) 粉末状金属，以及

20 2) 成凝胶水性粘结剂；

b) 在模具中将混合物冷却到低于粘结剂凝胶点的第二温度，形
成自支撑制件，

c) 通过升温到足够使水性粘结剂中的多糖分解的温度，在空气
气氛中脱除制品中的粘结剂，以及

25 d) 在高温的氢气气氛中烧结制件，使在脱粘结剂步骤中在制品上
形成的任何氧化物还原。

8. 如权利要求 7 的方法，其中的金属粉末是 17-4PH 不锈钢。

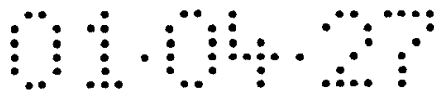
9. 如权利要求 7 的方法，其中的金属粉末是 316L 不锈钢。

10. 如权利要求 7 的方法，其中的金属粉末是 410L 不锈钢。

30 11. 如权利要求 7 的方法，其中水性粘结剂是多糖材料。

12. 如权利要求 8 的方法，其中脱粘结剂步骤中的温度保持低于
350℃。

13. 用权利要求 12 的方法制造的制品。
14. 如权利要求 13 的制品，其中制品的密度大于 98%。
15. 如权利要求 13 的制品，其中制品的碳含量低于 0.07%
16. 如权利要求 13 的制品，其中制品的优选碳含量为 0.02 ~
5 0.05%。



说明书

对用水性粘结剂制造的金属注塑零件 进行脱粘结剂和烧结的方法

5 发明领域

本发明涉及 17-4PH 不锈钢的脱粘结剂 (debinding) 和烧结的方法以及由金属注塑粉末得到的不锈钢零部件。更具体说, 本发明涉及脱粘结剂和烧结的工艺过程, 该过程得到的机械性能可以与用于航天或其它结构应用的铸造和锻造的 17-4PH 零部件相当。这样的零部件
10 是通过金属注塑的最终成型方法, 使用了水基原料粘结剂而制造的。

发明背景

先有技术的叙述

沉淀硬化类 (PH) 不锈钢合金, 由于其很宽范围的机械性能而在航天和其它高技术产业中找到普遍的应用。其屈服强度为 75 ~
15 205ksi, 极限强度为 125 ~ 220ksi, 而伸长率为 1 ~ 25%。普通的合金包括马氏体 15-5PH、半奥氏体 17-7PH 和奥氏体 A-286。马氏体合金 17-4PH 的名义组成是 17Cr-4Ni-4Cu-2Si-Fe (其余量), 广泛地用于航天应用中。

不锈钢一般是以铸造或锻造的形式得到的, 但也可以以粉末冶金
20 (PM) 产品的形式得到。通常不锈钢的 PM 加工包括压制和烧结以及金属注塑 (MIM)。压制和烧结在烧结条件下导致仅 80 ~ 85% 的致密, 而且限制在简单的几何形状, 比如圆柱形。附加的加工比如等压热压 (HIP) 可以使密度达到接近 100% 的理论密度。

对于复杂的形状, 金属注塑被认为是首要的成型方法, 由于其能
25 够大量快速制造最终形状的复杂零件, 比其它成型方法具有很大的优势。最初 MIM 包括将金属粉末与分散剂和组成可变的热塑性有机粘结剂混合。在注塑的过程中熔融的粉末/粘结剂混合物加热, 并注入到比较冷的模具中。在固化以后, 以类似于塑料零件注塑的方法弹出零件。以后, 除去粘结剂, 用高温热处理使零件致密化。在此方法中有许多关键的步骤, 包括初始混合粉末和粘结剂、将混合物注入模具和
30 除去基质有机材料。原先的 MIM 方法的主要缺点之一就是要除去有机载体。现在, 在使用有机粘结剂的 MIM 方法中, 对于细粒度零件的截

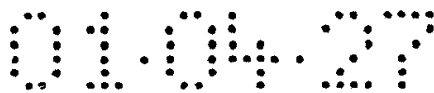


面限度一般为小于 1/4in. 如果零件的截面超过了这个限度, 除去粘
结剂的工艺将导致缺陷、针孔、开裂和起泡等。除去粘结剂通过缓慢
的热处理来进行, 这可能持续几个星期。在高温下脱粘结剂时, 粘
结剂变成液体, 这可能导致由于毛细管作用力而使未烧结零件变形。原
来的 MIM 方法的其它缺点是有一种趋势, 即, 比较高分子量的有机物
5 分解而通过未烧结的零件, 引起内部或外部的缺陷。使用有机或超临
界液体除去一部分有机物的溶剂萃取方法, 往往会降低缺陷的形成。
但由于剩下的物质仍然须要在高温下除去, 导致在要求除去残留有机
物的整个零件中形成孔隙, 使溶剂萃取引起了困难。在除去粘结剂的
10 过程中, 零件的塌陷可能引起问题, 特别是如果未烧结的密度/强度
不是足够高而粒度又比较大时。

在大批量自动生产线制造最终形状的复杂零件时, MIM 具有一定的
优点。但是, 对零件尺寸的限制和过长的脱粘结剂的时间, 再加上
在脱粘结剂的过程中由脱除有机粘结剂而导致的对环境负面影响, 都
15 抑制了此技术使用的预期增长。

对原来的 MIM 方法进行过某些改进, 比如使用水基粘结剂系统。
如在 US No 5, 332, 537 中所述, Hens 等人开发了可用水浸提的粘
结剂系统。用定制的粒度分布(以控制流变性能)、PVA 基的主粘结剂
和在每个粘结剂颗粒上的涂层制造注塑原料。在模塑的过程中, 这些
20 涂层形成了赋予零件刚度的颈状物。在注塑以后, 用水来脱粘结剂,
此过程要持续几个小时。在残留的粘结剂被紫外线或化学方法交联以
后, 将零件进行热脱粘结剂, 对于象高尔夫球棍头这样的零件, 这需
要 8~12hr. 其它的水基粘结剂可以含有聚乙二醇、PVA 共聚物, 或
者含有含 COOH 的聚合物。BASF 公司开发了一种基于聚缩醛的系统,
25 该系统在适中的高温下模塑, 在模塑后用气体的甲酸或硝酸进行热处
理脱粘结剂。这种酸处理保持脱粘结剂的温度较低, 不会形成液相,
因此不会有由于粘性流动造成的未烧结件的变形。此气相催化剂没有
透入聚合物, 仅仅在气体和粘结剂的界面上发生分解, 因此避免形成
内部缺陷。根据零件尺寸的不同, 需要单独的粘结剂脱除炉子和不同
30 脱除时间, 这些都限制了此项改进。还有要以危险的火焰形式除去大
量的蜡/聚合物和挥发性有机化合物排放都造成环境问题。

如在 US No 4, 734, 237 中所述, Fanelli 等人开发了用琼脂作为



水性粘结剂的注塑方法。此粘结剂系统用于陶瓷和金属粉末。这还包括使用琼脂糖或多糖水凝胶衍生物。这比目前水平的蜡基粘结剂技术好的地方是与蜡相比用水作为流体介质。在按照这种技术制备的原料中，水的作用是在水性注塑的方法中作为流体介质，水占了组合物体积的大约 50%，而琼脂给模塑的零件提供了“硬化”功能。琼脂以开放的通道在零件中使凝胶网络硬化，使得靠蒸发容易除去水。对比起来，Hens 等人的系统则要求溶剂脱粘结剂，以在零件中得到类似的开放通道。最后用热除去琼脂，然而它占总结构的 5 个体积百分数以下，而脱粘结剂的时间和蜡/聚合物脱粘结剂系统一样快。这是与 Hens 系统相比的优点。

此琼脂基的水性粘结剂特别可用于使用 MIM 制造不锈钢零部件。由于水基粘结剂容易除去，且其含碳量比蜡或聚合物粘结剂系统低，因此可以开发出赋予不锈钢合金如 316L、410L 和 17-4PH 很少或者根本不增加碳的烧结工艺。过多的碳，特别是比如对 17-4PH 来说，一般高于约 0.07 wt% 的碳含量会严重地危害不锈钢的机械性能和耐腐蚀性能。再有，琼脂基粘结剂及其结合的碳在简单的一个步骤，即空气脱粘结剂方法中除去，该方法的脱粘结剂时间比较短，大约为 1/2 ~ 2hr。反之，蜡或聚合物基粘结剂则要求好几步的脱粘结剂方法，其中每一个脱粘结剂步骤经常需要较多个小时。因此，琼脂基 17-4PH 合金的空气脱粘结剂时间短在经济上是有优势的。

发明概述

本发明涉及由金属粉末和水性粘结剂以注塑方法制造的制品脱粘结剂和烧结的方法，该方法包括将空气气氛升温到足以使水性粘结剂中的多糖分解的温度，然后在氢气气氛中高温烧结使在脱粘结剂步骤中在制品上形成的氧化物还原这几个步骤。

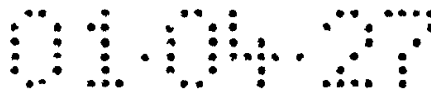
本发明还涉及金属粉末的注塑方法，该方法包括如下步骤：

a) 将包括如下成分的混合物注入到模具中，混合物在注塑前的温度保持在粘结剂凝胶点以上的第一温度水平，

1) 粉末状金属，以及

2) 成凝胶水性粘结剂；

b) 在模具中将混合物冷却到低于粘结剂凝胶点的第二温度，形成自支撑制件，



c) 通过升温到足够使水性粘结剂中的多糖分解的温度，在空气气氛中脱除制品中的粘结剂，以及

d) 在高温的氢气气氛中烧结制件，使在脱粘结剂步骤中在制品上形成的任何氧化物还原。

5 本发明进一步在导致高度致密化和尽可能减少 17-4PH 不锈钢合金中碳含量的烧结步骤之前提供一个关键的空气脱粘结剂步骤。然而空气脱粘结剂步骤并不限于 17-4PH 或其它不锈钢。而是它适合应用于使用琼脂基水性粘结剂系统的所有金属粉末。除了此关键的空气脱
10 粘结剂步骤以外，本发明还公开了其它烧结参数，如峰值烧结温度和保持时间，这些参数与空气脱粘结剂步骤一起使用，在制造机械性能和铸造或锻造法加工材料相当的注塑 17-4PH 合金零部件时是很重要的。

附图简述

图 1 是由统计软件包 MINITAB 得到的巴列特图和主效应图，这些
15 图显示 5 个测试因素，在空气气氛中脱粘结剂是尽可能减少碳的一个最重要因素。

图 2 是一个类似的图，它显示，在尽可能增加密度超过 99% 时，空气脱粘结剂是很重要的。

图 3 是一个类似的图，它显示使热处理到 H1025 条件下的、未经
20 等压热压的 (unHIPed) 17-4PH 不锈钢合金的拉伸伸长率最大化时，在空气气氛中脱粘结剂是很重要的。

图 4 是在 17-4PH 不锈钢合金里使用琼脂基原料制造的 507 喷气发动机扩散器叶轮的照片。

发明详述

25 现介绍下面的实施例以提供对本发明更完全的理解。用特殊的技术、条件、材料、含量和报道的数据来说明本发明的原理，实施本发明是举例说明的，不应该对本发明的范围构成限制。

实施例 1

30 此实施例说明在烧结前空气脱粘结剂步骤的临界状态，以便防止 17-4PH 不锈钢合金中碳过量。使用用氢气雾化的从 Ultrafine Metals 公司购买的颗粒度 $< 20 \mu\text{m}$ 的 17-4PH 不锈钢粉末配合成 17-4PH 原料。将 17-4PH 粉末与琼脂 (S-100, Frutarom Meer 公司)、水和硼酸钙

混合，得到组成 (wt%) 为 17-4PH 为 92.5%、琼脂为 1.7%、水为 5.7% 而硼酸钙是 0.1% 的组合物。在 Sigma 混合器中进行混料，混合器的温度加热到 88℃，混合 45min，然后将温度降至 77℃，再继续混合 45min。在让材料冷却到室温以后，用食品加工器 (Kitchen Aid KSM90) 将其切碎，用 5# 筛过筛，除去任何大的和细的碎片。在进行模塑之前，通过将松散的物料床在大气中暴露，使切碎的原料干燥到所需的固体含量。用测湿天平 (moisture balance) (Ohaus 公司) 确定固体加料量。接着进行将原料注塑为拉伸试样。这在 85℃ 的 55t Cincinnati Milacron 注塑机上进行，使用的充填压力为 200psi，模压 100psi，将原料在环氧树脂拉伸条模具中成型。这种在注塑以后但在烧结以前的零件称之为“未烧结 (green)”零件。

然后将这些拉伸条分成 16 批，进行 5 因素 2 个级别的因子设计实验 (DOE)，用 MINITAB 统计软件进行分析。用作输入的 5 个因素及其级别汇总在表 1 中。分析的输出值是碳含量，低水平是所需的结果。在实验室管式炉中进行全部 16 个实验的脱粘结剂/烧结过程。全部烧结好的拉伸条进行规定的热处理，即，在 1,038℃ 进行 1hr 的奥氏体化，然后在室温下进行空气淬火。在 552℃ 下加热 4hr 进行陈化达到 H1025 回火热处理。然后使用 MINITAB 统计软件，确定各个因素对在琼脂基水性 17-4PH 未烧结拉伸条的脱粘结剂和烧结操作时尽可能降低碳和氧含量的重要性。

表 1

因素	低值	高值
脱粘结剂气氛	氢	空气
在 450℃ 下保持	0hr	2hr
在 1010℃ 下保持	0hr	2hr
烧结温度	1329℃	1360℃
烧结时间	30min	90min

图 1 显示了由 MINITAB 统计软件得到的主效应图和巴列特图。在巴列特图上，出现在点划线右边的因素被认为按统计说是重要的，而左边按统计说是不重要的。此巴列特图明显地指出，在空气气氛中脱粘结剂与在氢气气氛中相反，会导致碳含量奇迹般地减少。此巴列特图指出，对碳含量降低，烧结时间也是有作用的。在图 1 的主效应图



上显示了效果的大小，该图显示出，空气脱粘结剂可以导致碳含量低至 0.06%，而在氢气气氛中脱粘结剂导致碳含量在 0.14%的水平，高了一倍。

实施例 2

5 此实施例叙述了在进行 17-4PH 不锈钢合金烧结之前进行空气脱粘结剂步骤的临界状态，以使在烧结后达到超过 99%的密度。用 MINITAB 如实施例 1 进行试样制备和分析。图 2 显示的是以最终密度作为输出的巴列特图和主效应图。此巴列特图指出，在此 16 次实验所分析的因素和水平内，为了得到最大密度，脱粘结剂气氛是唯一的重要因素。检查主效应图表明，空气脱粘结剂得到的最大密度是
10 >98%，而氢气脱粘结剂仅显示 90%的密度。

实施例 3

此实施例显示了在烧结前进行空气脱粘结剂步骤的临界状态，以使在 H1025 条件下热处理的 17-4PH 不锈钢合金在烧结后得到拉伸伸
15 长率达 9%。使用 MINITAB 如实施例 1 制备试样和进行分析。在图 3 上显示的是用拉伸伸长率作为输出的巴列特图和主效应图。此巴列特图指出，在此 16 次实验所分析的因素和水平内，为了得到最大拉伸伸长率，脱粘结剂气氛是唯一的重要因素。检查主效应图表明，空气脱粘结剂得到的最大拉伸伸长率 >10%，而氢气气氛脱粘结剂仅显示 2%
20 的伸长率。

实施例 4

此实施例显示出，采用自在实施例 1 中所述的 16 水平 DOE 中最优化参数进行的烧结，将在烧结时导致的 H1025 处理的 MIM 17-4PH 材料，其拉伸性能可以与通常用铸造或锻造加工得到的 H1025 处理的
25 17-4PH 相比拟。用这三种方法制造的材料，其拉伸性能汇总在表 II 中。此实施例的 MIM 17-4PH 合金测试条具有 3 次测试的平均值。在表 II 中列出的铸造和锻造最小值来自《航天结构金属手册》。

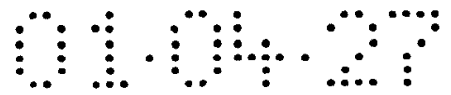


表 II

	YS	St Dev	UTS	St Dev	El	St Dev
琼脂基 MIN H1025	131.5	2.6	159.6	2.1	11.7	0.9
锻造 AMS5604C H1025	145		155		5	
蜡膜铸造测试条 H1025	130		150		10	

实施例 5

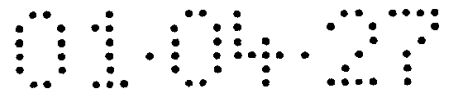
此实施例显示出在烧结之后，但在奥氏体化和陈化之前使用 HIP 处理的有益效果。如实施例 4 制备的 9 个测试条进行 HIP 处理，使用在烧结后于 1162℃ 下、15ksi 氩气压力 4hr 的标准工业 HIP 操作过程。然后将试样奥氏体化并给予如前面所述的 H1025 处理。拉伸结果在表 III 中与在 H1025 条件下铸造和锻造加工的 17-4PH 的参阅数据一起列出。表 III 包括了平均值减 3σ 的值，这是试样与试样之间在性能上可变化性的表示。对于航天的应用，用平均值减 3σ 的值来赋予资格。对于 HIP 处理的 MIM 试样，拉伸伸长率的平均值减 3σ 值明显比铸造试样要高。

表 III

	YS(ksi)	UTS(ksi)	EL(%)	
总平均 MIM 17-4PH	132.1	151.2	11.1	
标准偏差	2.2	1.2	0.6	
平均值- 3σ	125.6	147.7	9.3	
锻造 17-4PH	159	164	13	参阅数据
平均值- 3σ	144	149	10	参阅数据
铸造 17-4PH	153	160	11	参阅数据
平均值- 3σ	142	147	3.6	参阅数据

实施例 6

此实施例说明用 MIM 法生产在 17-4PH 合金中用琼脂基水溶粘剂制造的航天零部件。图 4 显示的照片是用于 Allied Signal 喷气发



动机的 507 扩散器叶轮。用类似于实施例 1 拉伸条的方法制造此叶轮。然而使用的环氧树脂模具是扩散器叶轮的模具，而不是拉伸条的模具。

实施例 7

5 此实施例说明，在具有不同截面厚度的试样中可以达到低的碳含量。如实施例 1 所述制备 17-4PH 合金，只是模塑 5 阶试样而不是拉伸条。这些 5 阶试样的设计旨在进行相对于厚度而造成性能变化的测试，设计试样由 5 段组成，每段的厚度比前一段要厚。表 IV 列出的 5 阶试样得到的碳、氧和氮的值，随试样的厚度在 0.882 - 0.048in 范
10 围的变化。此表显示，即使截面最厚的试样，其碳含量也低于 0.04wt%。

表 IV

	碳 (wt%)	氧	氮	阶宽 (in)
13A	0.0339	0.0230	0.074	0.882
13B	0.0340	0.0170	0.051	0.355
13C	0.0255	0.0092	0.028	0.184
13D	0.0080	0.0029	0.030	0.060
13E	0.0102	0.0022	0.022	0.048

实施例 8

15 此实施例说明，空气脱粘剂法也可以用于不锈钢合金 316L，使其碳含量降至最低和使理论密度最大化。如实施例 1 制备试样，用 316L 合金代替 17-4PH 合金。脱粘剂和烧结温度分别是 450℃ 和 1375℃，这都反映此合金化学的优化条件。试样被分成两批。第一批在空气中脱粘剂，然后在氢气气氛下烧结；第二批的脱粘剂和烧结都
20 在氢气下进行。统计测定 10 个试样。在空气中脱粘剂的试样具有理论密度的大约 $99.5 \pm 0.22\%$ ，而碳值为大约 $0.006 \pm 0.003\%$ 。在氢气中脱粘剂的试样，其密度较低，大约 $98.7 \pm 0.45\%$ ，而高得多的碳含量为大约 $0.09 \pm 0.02\text{wt}\%$ 。要注意到，对于 316L 合金碳含量的规范是低于 0.07%。氢脱粘剂得到的材料高于 0.07% 的值，比如说
25 0.09%，将导致不良的耐腐蚀性。

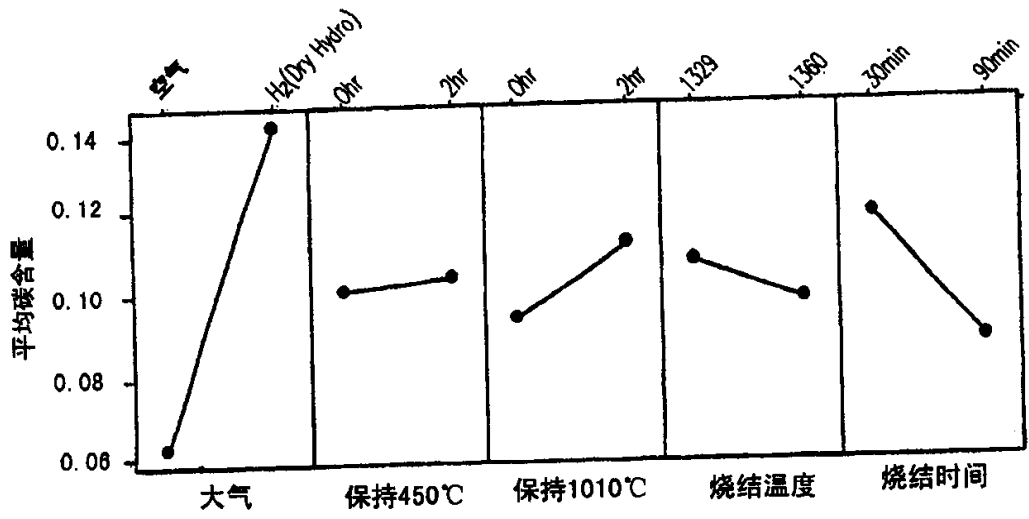
实施例 9

此实施例说明，空气脱粘结剂也可以用于不锈钢合金 410L，使其碳含量降至最低和使理论密度最大化。如实施例 1 制备试样，用 410L 合金代替 17-4PH 合金。脱粘结剂和烧结温度分别是 225℃ 和 1343℃，这都反映此合金化学的优化条件。试样被分成两批。第一批在空气中脱粘结剂，然后在氢气气氛下烧结；第二批的脱粘结剂和烧结都在氢气下进行。统计测定 76 个试样。在空气中脱粘结剂的试样具有理论密度大约 $99.12 \pm 0.14\%$ ，而在氢气中脱粘结剂的试样，其密度较低，大约 $96.2 \pm 0.32\%$ 。

5 要注意到，本发明不限于使用琼脂基水性粘结剂，在零件中形成开放通道网络以后，也可以使用任何其它的水基粘结剂。

上文充分地详细叙述了本发明，应该理解，这样的细节并不需严格坚持，先有技术的专业人员本身可以提出各种变更和变化，这些都在后面的权利要求所界定的本发明范围之内。

说明书附图



效果巴列特图

(应答为平均碳含量, $\alpha = 10$)

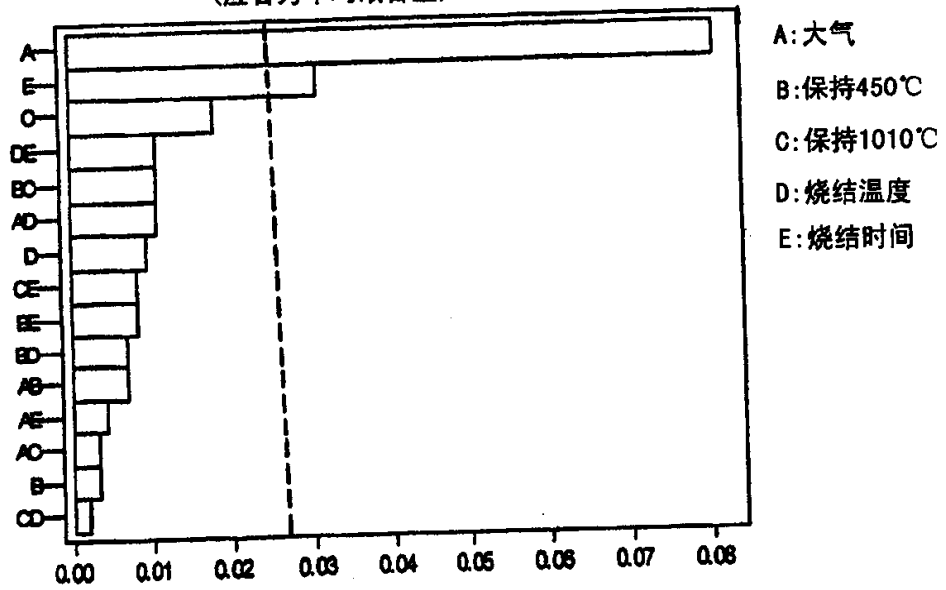
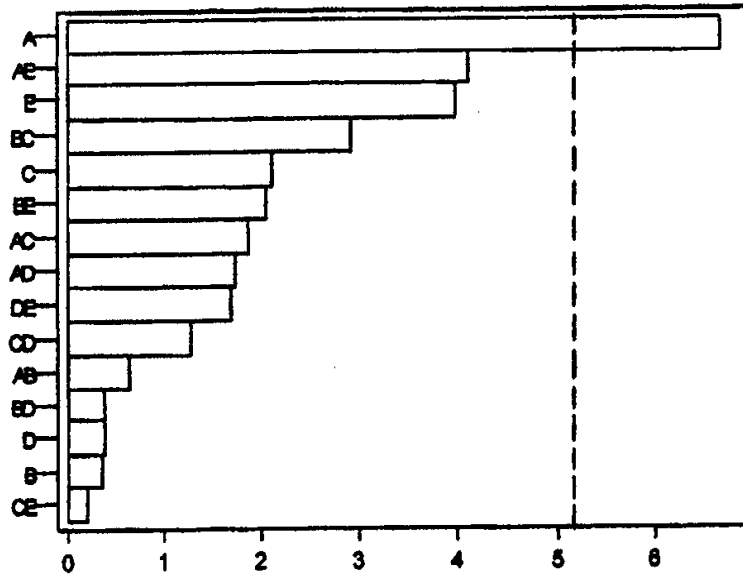


图 1

效果巴列特图

(应答为密度, $\alpha = .10$)



- A: 大气
- B: 保持450°C
- C: 保持1010°C
- D: 烧结温度
- E: 烧结时间

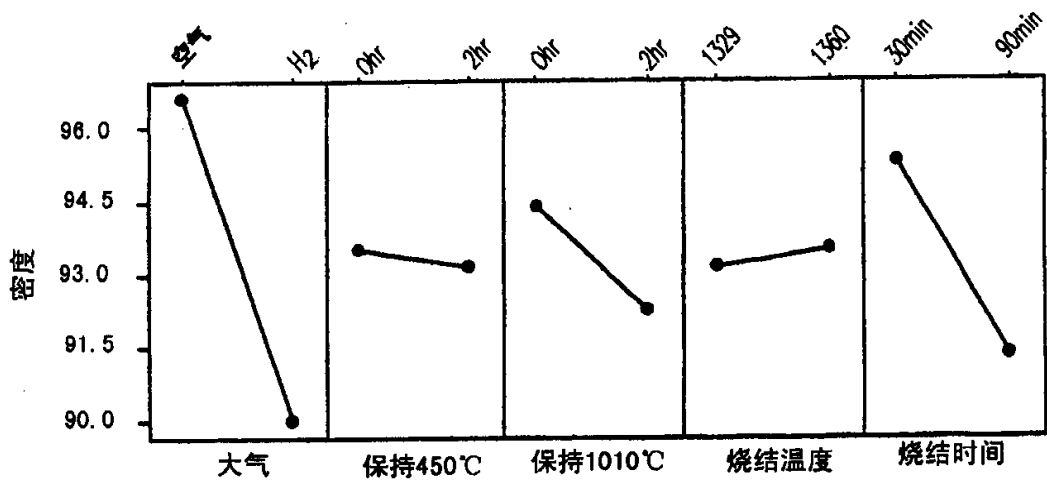


图 2

效果巴列特图

(应答为拉伸伸长率 (unHIP EI), $\alpha = .10$)

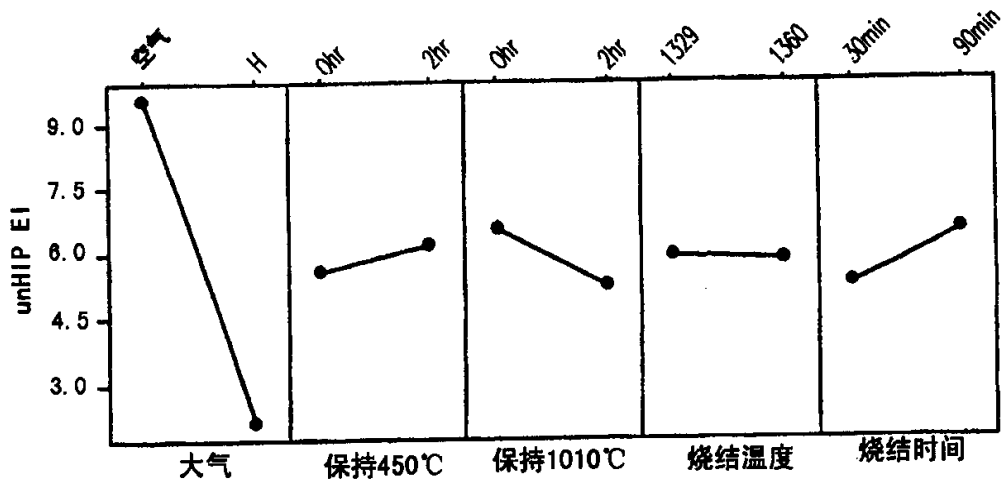
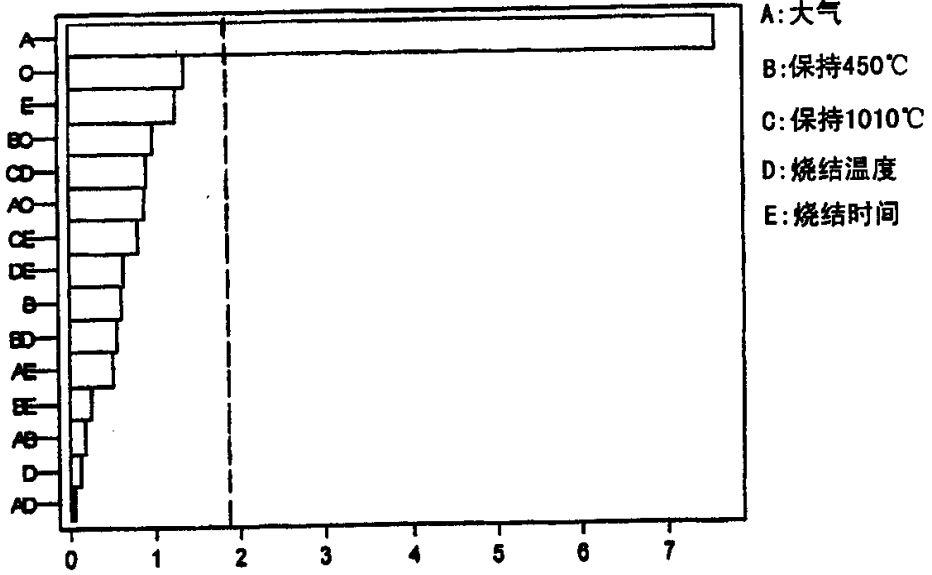


图 3

01.07.12

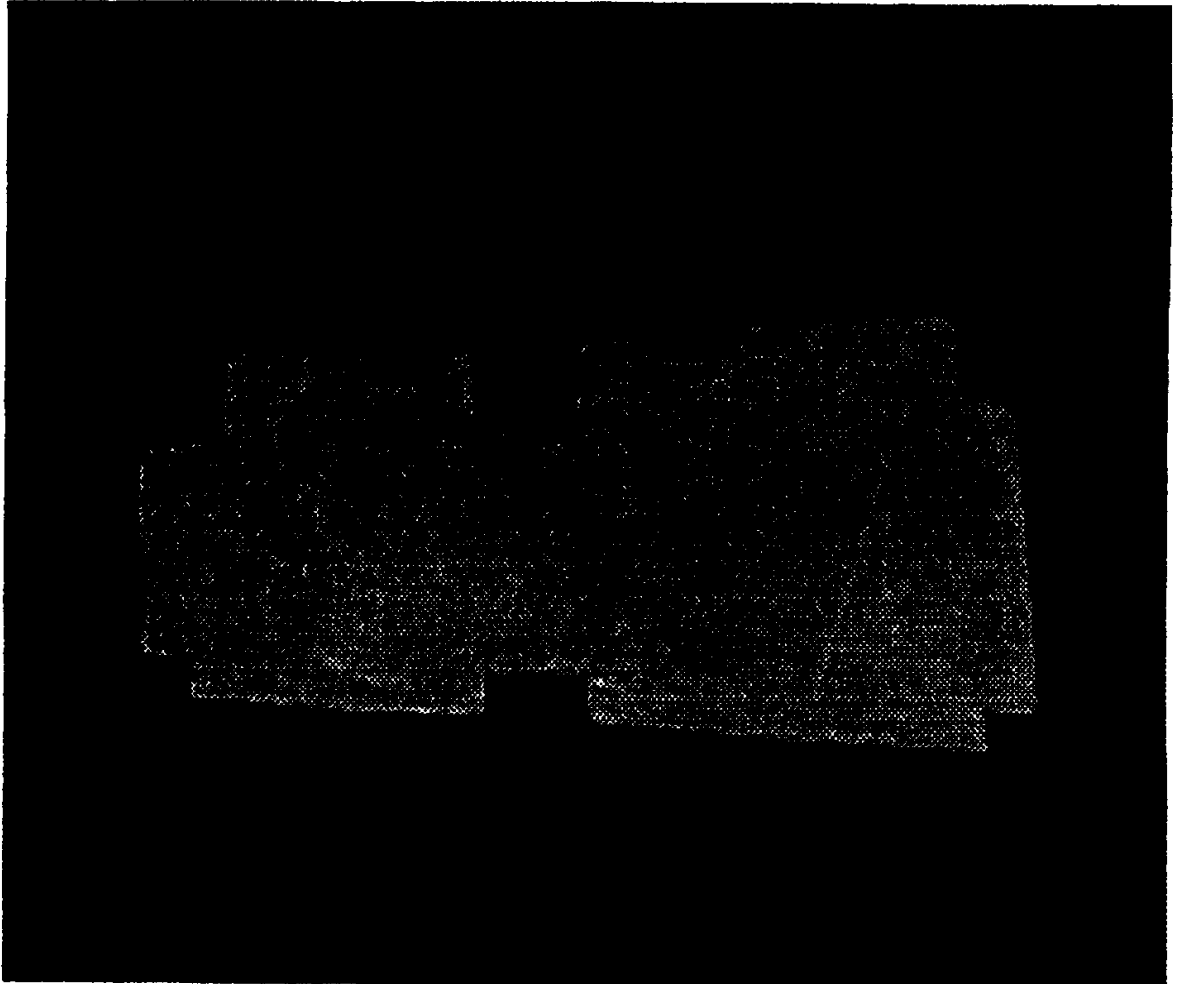


图 4