

金属注射成形粉末

广东省科学院 曾克里
2017.4.6 东莞





粉末应用历程

- 商业喂料
- 进口粉末
- 进口粉末+国产粉末
- 国产粉末

报告的目的

了解粉末

会选用粉末

会验收粉末

会使用粉末

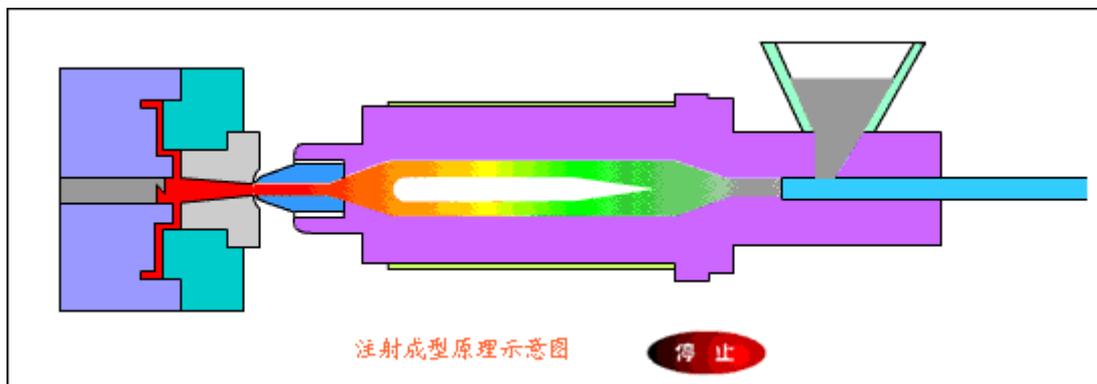
鉴别误区



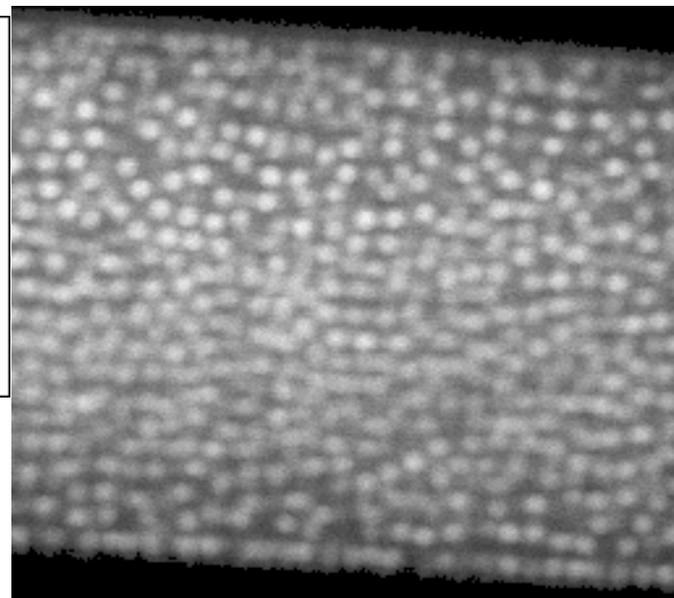
本课程提纲

1. 概述
2. MIM粉末的表征
3. 理想MIM粉末的特征
4. MIM粉末的制备方式
5. MIM粉末的流动性
6. MIM粉末选用原则

金属粉末注射成形 (MIM)



注射成形过程示意图



注射成形过程粉末流动视频
(台湾科盛公司提供)

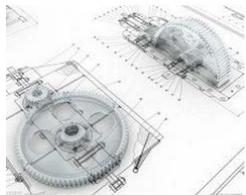
2017国际模具成型创新技术高峰论坛

1.概述 粉末在MIM制程中的重要性

MIM订单流程

粉末性能影响喂料装载量，决定模具设计的收缩率

客户图纸



模具设计



混料与造粒



注射



脱脂

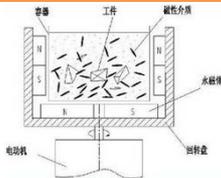


粉末性能影响烧结性能

烧结



(后处理)



粉末性能影响喂料流动性性能

粉末性能影响生坯的保形性

粉末性能影响烧结件的表面质量及尺寸精度

选择合适的粉末对高质量完成MIM订单至关重要!

1.概述

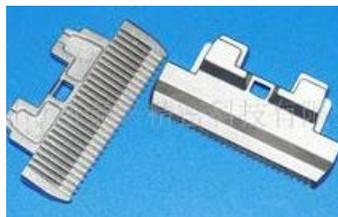
大部分的金属粉末只要满足粒度合适，可烧结，在脱脂的温度下不会强烈的烧结都可以作为MIM粉末。



304L不锈钢锁具



Fe-2Ni低合金钢缝纫机旋梭



M2工具钢理发器



铜合金拉链头



钛合金表壳



高比重手机振子



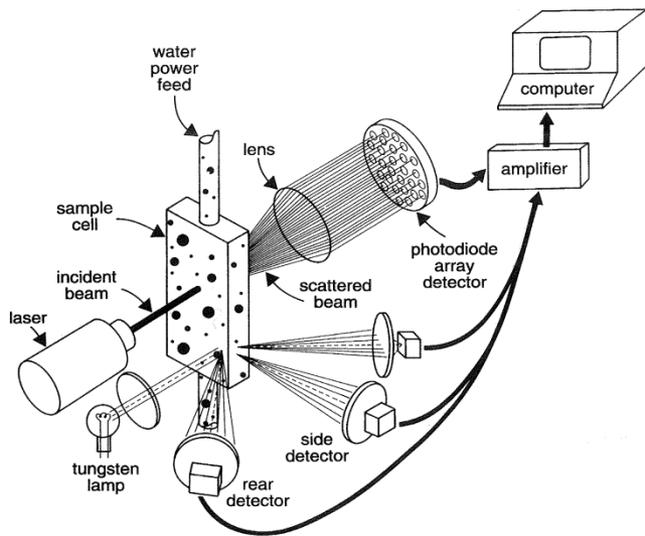
软磁打印机配件

2. MIM粉末的表征



2.1 MIM粉末的粒度分布 (测试标准ASTM B822-10, ISO13320-1)

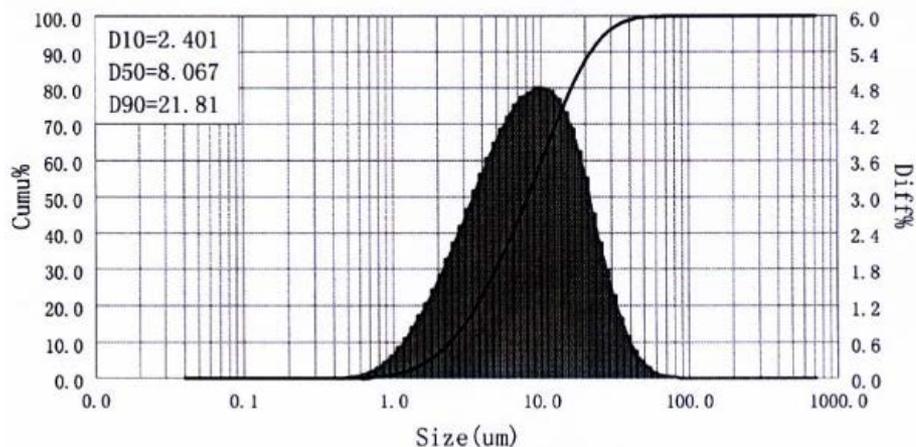
MIM粉末的粒度分布一般用激光粒度仪来测试



由于激光具有很好的单色性和极强的方向性，当光束遇到颗粒阻挡时，一部分光将发生散射现象，散射光的传播方向将与主光束的传播方向形成一个夹角 θ 。散射角 θ 的大小与颗粒的大小有关，颗粒越大，产生的散射光的 θ 角就越小；颗粒越小，产生的散射光的 θ 角就越大。散射光的强度代表该粒径颗粒的数量。这样，在不同的角度上测量散射光的强度，就可以得到样品的粒度分布了。

激光粒度仪的测试原理图

2.1 MIM粉末的粒度分布



分布斜率表征粉末分布的离散程度： $(Sw)=2.56/\log_{10}(D90/D10)$, Sw 越大粉末分布越集中。

D10: 样品10%的粉末在此粒度之下
D50: 样品50%的粉末在此粒度之下
D90: 样品90%的粉末在此粒度之下

跨度 (SPAN) $= (D90-D10)/D50$, 表征粉末分布的离散程度, 跨度越大粒度分布越宽。

比表面积 (SSA) : 是指单位质量物料所具有的总面积, 与粒度和球形度有关, 粒度越细比表面积越大, 球形度越好, 比表面积越小。对喂料配胶量至关重要, 比表面积越大, 达到同样流动性需要的胶越多!

2.2 MIM粉末的振实密度

(MPIF46, ASTM B527, ISO3953, GB/T21354)



振实密度：粉末在量筒内经过一定次数的振动，体积不再变化时的堆积密度。是粉末球形度和粒度分布的反应。粉末球形度越好，粒度分布越合理（小颗粒能够填满大颗粒之间的空隙）振实密度越高。对喂料中粉末的装载量至关重要！振实密度越高粉末的装载量越大。



所选用的量筒精度会强烈地影响到测试结果！

2.3 MIM粉末的比重瓶密度（真密度）

(MPIF63, ASTM D 2638, ASTM D4892)

真密度：粉末的真实密度，质量除以包括盲孔在内的体积。

粉末的真实密度，一般小于金属的理论密度，原因有三：

- ① 金属粉末表面有一层薄的氧化物
- ② 金属粉末内部固溶了C、N、O等原子
- ③ 粉末内部存在一些封闭的孔隙（气雾化粉末和还原粉最明显）

羰基铁粉真密度为：7.63g/cm³ VS 纯铁密度为：7.87g/cm³

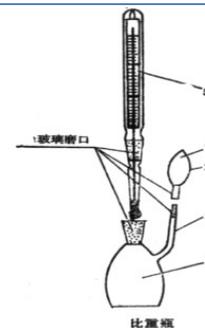
真密度的两种测试手段



真密度测试仪

测试原理：理想气体状态方程 (PV=nRT) + 阿基米德原理

简单方便准确



比重瓶

阿基米德原理

设备造价低

2.4 MIM粉末的氧含量

(GB/T5158.1-2011/ISO4491-1:1989, GB/4164-84)



MIM粉末的氧含量来源于三部分：①独立氧化物杂质 ②金属粉末表层氧化物 ③金属粉末内部溶解氧。



其中第②种是最主要的。

氧含量影响MIM制品的烧结质量，对于MIM来说，氧含量越低越好。

2.5 MIM粉末的形貌



扫描式电镜(Scanning electric microscopy, SEM)直接观察测试。

常用纵横比来衡量金属粉末形貌

纵横比：颗粒的最大线度除以最小线度，
球形颗粒的纵横比是1，
带状颗粒的纵横比是3~5，
而片状颗粒的纵横比可超过10，有时达200
纤维状颗粒的纵横比可达1000
对于MIM粉末最理想的纵横比为1.2

3. 理想MIM粉末的特征

粉末的典型特征对MIM工艺的影响

| 粉末特征 | 优点 | 缺点 |
|-------|------------------|------------------------|
| 粒度细 | 烧结快，成形缺陷小，生坯保形性好 | 脱脂速度慢，烧结收缩大，喂料黏度高，流动性差 |
| 球形颗粒 | 振实密度高，流动性好 | 生坯强度低，脱脂时易凹陷，成本高 |
| 粒度分布宽 | 振实密度高，保形性好 | 微观结构不一致 |

3. 理想MIM粉末的特征

3.1 理想MIM粉末的粒度大小及分布

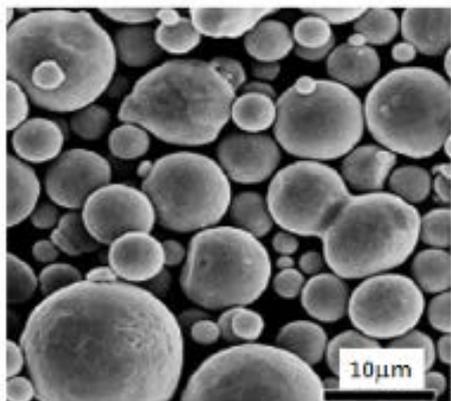
对于大多数合金，例如不锈钢，低合金钢等， $D_{80}=22\mu\text{m}$ ， $D_{90}=22\mu\text{m}$ ，难熔金属及硬质合金 D_{90} 一般小于 $5\mu\text{m}$ 。

这里的差异主要是制备方法不同带来的，难熔金属及硬质合金的熔点太高，无法通过雾化法生产，因此主要是化学沉积和还原法。

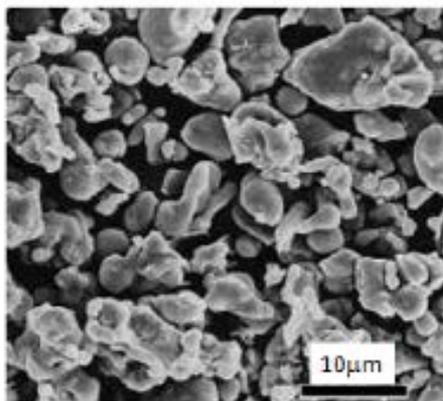
粉末的粒度分布也非常重要，如果粉末的 D_{50} 一样，但是 D_{10} 和 D_{90} 不同差异将会非常大，一般来说希望大的粉末颗粒之间有小的粉末增强联系。

3.2理想MIM粉末的形貌

The best powder 最佳粉体



气喷法或羰基法成形
之球状粉



水喷法或碾碎法成形
之多角状粉



计算机数值仿真的最
佳粉体型形状



很像M&M巧克力糖

该组合图像由邱耀泓博士提供

3.3理想MIM粉末的化学成分



化学成分准确，没有杂质。

几乎所有的材料性能都对碳敏感，

MIM制品中C的来源有三①MIM粉末中的C②脱脂过程中残留的C③烧结气氛

对于工具钢C含量直接影响最终的密度和硬度，C要控制在合适的范围

对于不锈钢C含量直接影响最终抗腐蚀性能，C的控制越低越好

控制MIM粉末中的C含量是整个控碳的基础。



合金元素考虑到烧结过程中的挥发烧损。

真空烧结工艺，Cr、Ni挥发严重 要保证制品的合金元素含量，MIM粉末的合金元素含量一般要高于标准成分的下限

关于MIM材料化学成分的补充说明

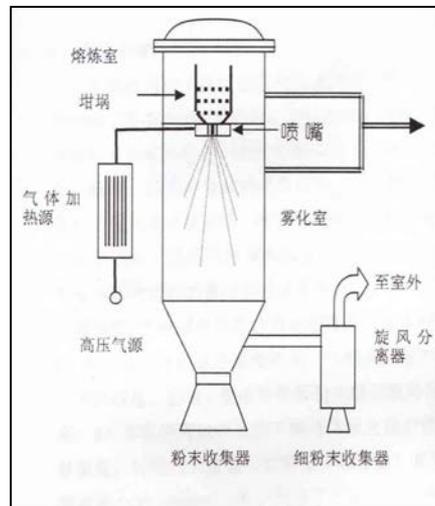
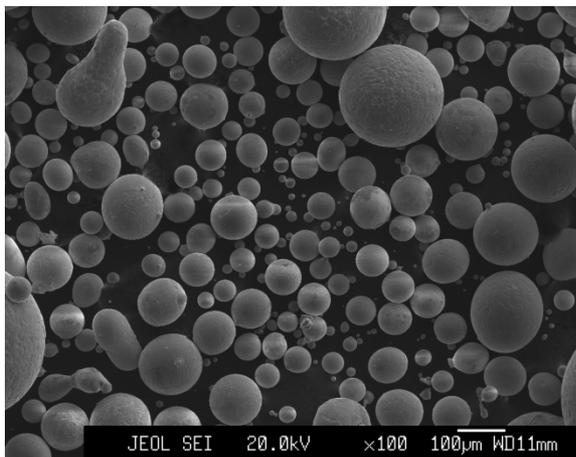
- 任何材料MIM烧结制品的性能都相当于同种材料机加工产品经过高温退火后的性能
- 对于从机加工工艺切换过来的产品，切不可只看图纸上标明的材质，还需了解产品对力学性能的要求。如果产品标注的是316L这样的材质，但同时又提出较高强度要求，那就需要和客户的工程师说明MIM材料与加工材料的区别，更换成可热处理强化的材料（比如17-4PH）来保证烧结制品的性能达到客户要求。

4.MIM粉末的制备方式

厂商：Osprey、恒基

4.1 气雾化

分为真空保护熔炼和普通熔炼两种



球形度好
氧含量低
细粉收得率低
成本高

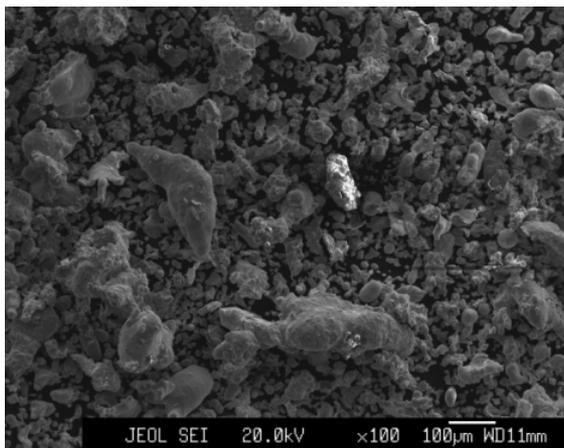
粉末装载量高
MIM制品烧结密度高

适合于产品精度，性能要求高，附加值高的MIM制品

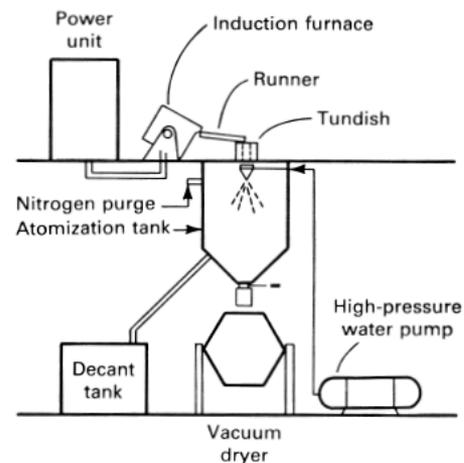
4.2水雾化

厂商：邯郸埃斯尔、海宁飞达

MIM粉末需要以高压水雾化制备



不规则形状
氧含量较高
细粉产出高
成本低

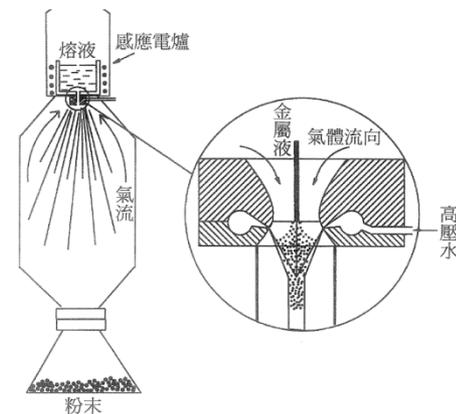
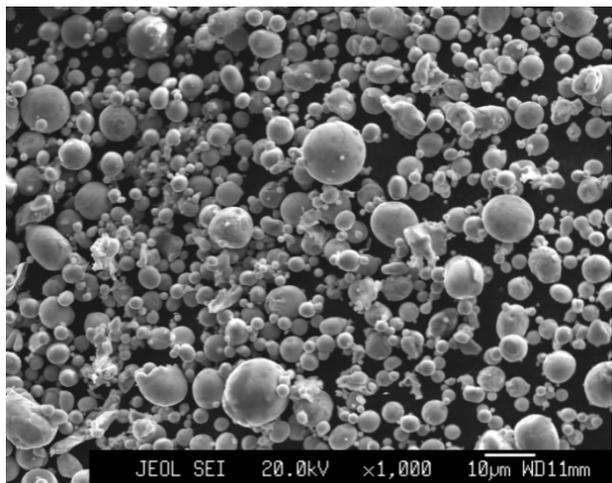


适合于大收缩率产品，比如MIM超大件。脱脂后保形性好

2017国际模具成型创新技术高峰论坛

厂商：Atmix、安泰、广东省材料与加工研究所、龙鼎

4.3水-气联合雾化



形貌近球形
少量不规则小颗粒
较低的氧含量

结合了水雾化粒度细，气雾化球形度好的优点

非常适合MIM使用

在氧含量方面与气雾化仍有差距，导致烧结时间略高于气雾化

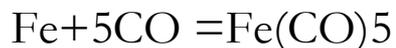
部分MIM粉末的性能

| | Osprey Carpenter | 日本 Atmix | 国内A | 国内B | 国内C | 国内D | 国内E | 国内F |
|----------------------------------|---------------------|-------------|---------|---------|----------------|----------------|-----------|---------|
| 雾化工艺 | 气雾 | 水气联合 | 气雾 | 水气联合 | 水气联合 | 水气联合 | 水气联合 | 水雾 |
| 粉末形貌 | 球形 | 近球形 | 球形 | 近球形 | 近球形 | 近球形 | 不规则 | 不规则 |
| D ₅₀ /D ₉₀ | 10.5/22 | 8-10/ 20 | 12/25 | 10/24 | 8-10/ 15-18 | 8-10/ 18-22 | 12.8/26.5 | 13.5/30 |
| 氧含量 | 600 | 2800 | 600 | 3500 | 3200 | 3200 | 5500 | 4300 |
| 样品振实密度 | 5.0-5.2 | 4.7 | 4.78 | 4.76 | 4.88 | 4.76 | 4.26 | 3.47 |
| 批量产品振实密度 | 5.0-5.2 | 4.6-4.8 | 4.7-4.9 | 4.4-4.6 | >4.7 | >4.6 | 4.1-4.3 | 3.4-3.8 |

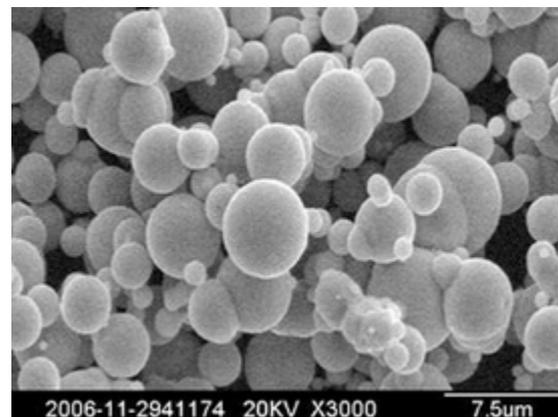
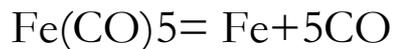
4.4 化学沉积法

MIM粉末中采用此法最广的是羰基铁粉和羰基镍粉，少量陶瓷粉末也通过此法制得

当温度为200℃，200bar的条件下羰基合成反应式如下



羰基铁在300℃，1bar的条件下分解为Fe和CO



形貌球形

粒度细 $D_{90} < 15\mu\text{m}$

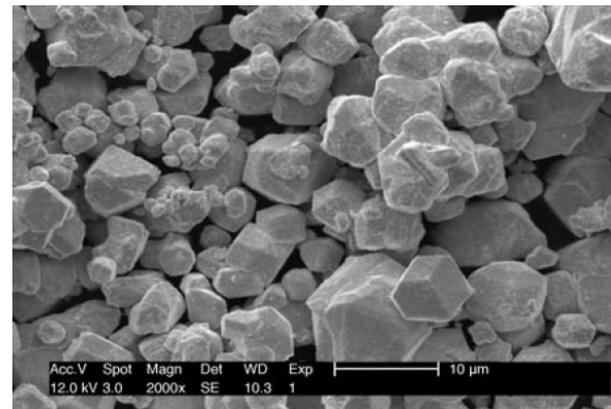
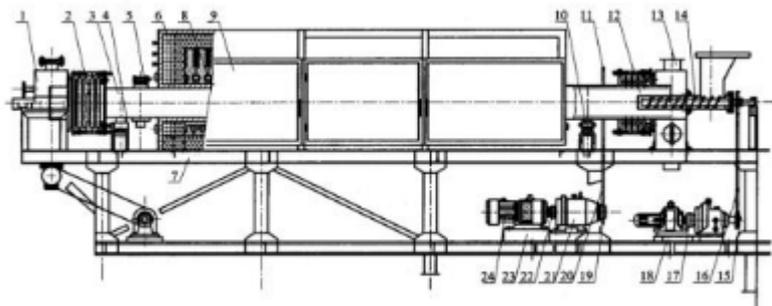
较低的氧含量

粉末装载量低

MIM制品烧结密度高

4.5 还原法

MIM粉末中采用此法最广的是高比重合金中的钨粉和钼粉



形貌为多面体
粒度细 $D_{90} < 10\mu\text{m}$
较低的氧

还原法制备的钨粉

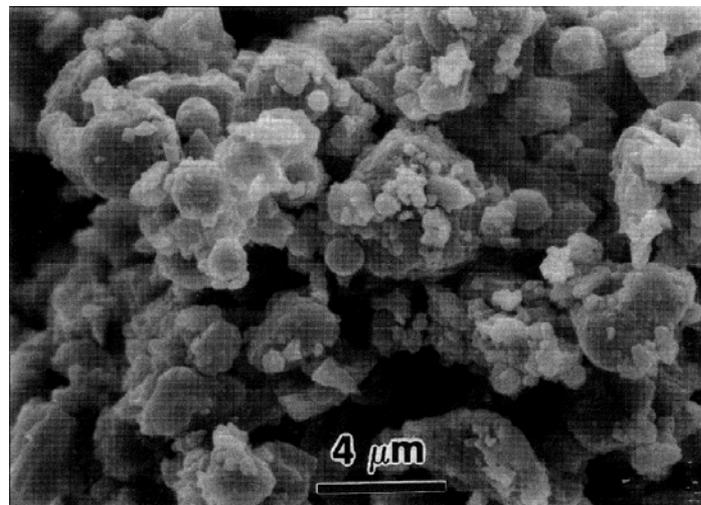
粉末装载量低
喂料流动性差
MIM制品烧结密度高

4.6 电熔破碎、机械研磨法

细小陶瓷粉末主要也是通过机械研磨法制得。

陶瓷一般是脆性的，容易破碎。

包括喷射球磨，搅拌球磨，高能球磨



通过研磨法制得的多角状氮化硅陶瓷粉末

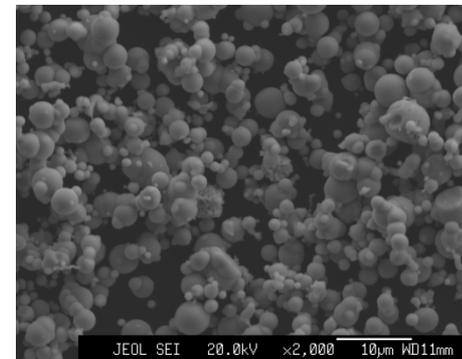
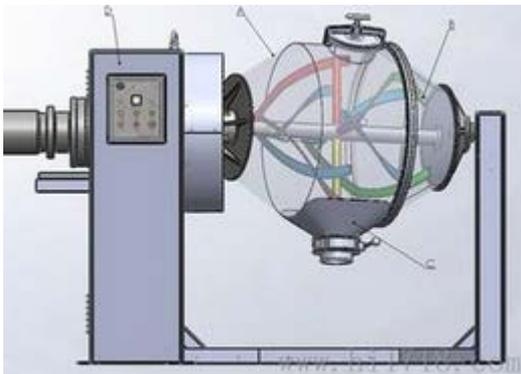
形貌多角形
粒度细

粉末装载量低
注射困难

4.7 MIM粉末的合金化方式

①元素混合粉

MIM中元素混合最典型的的就是羰基铁粉+羰基镍粉，球磨混合制备Fe-2Ni/Fe-8Ni
高比重MIM制品也常用此种方法



元素混合制备的Fe-2NiMIM粉末
羰基镍粉粘附在羰基铁粉表面

此外一些目前不常用的MIM合金成分可用此种方法配制

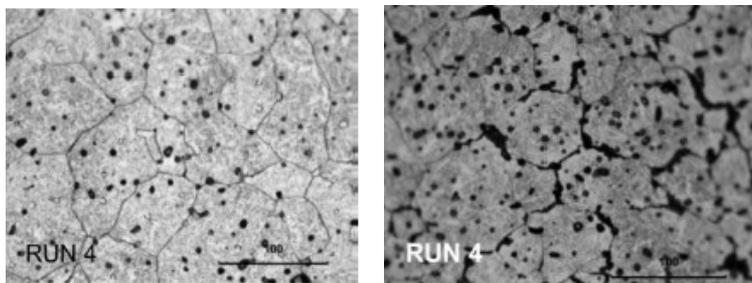


元素混合要特别注意密切监测批次与批次之间的粒度变化，因为此种方法容易产生粒度分布的差别。

4.7 MIM粉末的合金化方式

②预合金粉末

MIM中最主要的合金化方式就是预合金粉末，包括前文所述的水雾化，气雾化和水气联合雾化都是此种方法。



420预合金与母合金金相对比（左边预合金，右边为母合金）

与其他合金化方式相比，预合金化粉末，化学计量准确，成分均匀。

③母合金粉末

可采用元素粉和水雾化或者气雾化的合金粉配制母合金MIM粉末

例如可用：

CrFe合金粉+羰基Fe粉=420不锈钢
配制420不锈钢MIM粉末

这种方法：①细小的羰基粉末提高了颗粒与颗粒之间的接触，因此提高了脱脂坯的强度。②细小粉末的存在降低了烧结温度。是一种很好的补充方法。

5. MIM粉末的流动性

5.1 MIM粉末流动性的表征方式

MIM粉末一般由于粒度细小，比表面积大，无法用传统的霍尔流速仪来表征流动性，一般通过振实密度来作参考，粉末球形度越高，振实密度越高，相应流动性越好。

5. MIM粉末的流动性

5.1 MIM粉末流动性的表征方式 (喂料的MFI表征)

熔融指数，全称熔液流动指数，或熔体流动指数，是一种表示塑胶材料加工时的流动性的数值。它是美国量测标准协会(ASTM)根据美国杜邦公司(DuPont)惯用的鉴定塑料特性的方法制定而成，其测试方法是：

先让塑料粒在一定时间（10分钟）内、一定温度及压力（各种材料标准不同）下，融化成塑料流体，然后通过一直径为2.1mm圆管所流出的克（g）数。其值越大，表示该塑胶材料的加工流动性越佳，反之则越差。

最常使用的测试标准是ASTM D 1238，该测试标准的量测仪器是熔液指数计(MeltIndexer)。单位：g/10min



5. MIM粉末的流动性

5.1 MIM粉末流动性的影响

流动性主要影响注塑过程的稳定性和顺利性，对于喂料来说，流动性主要取决于粉末的流动性，和喂料的配方。

对于金属注射成形来说合理的流动性是最重要的。

- 1.流动性过低，注射坯填充不够饱满，注射生胚密度低，进而影响注射成型件的密度。
- 2.流动性过高，影响注射胚已出现毛刺，飞边。

5. MIM粉末的流动性

5.1 MIM粉末流动性的表征方式 (喂料的MFI表征)

在同样的喂料配方下，喂料的MFI，反映了粉末的流动性。



5.MIM粉末的选用原则

①看粘接剂的种类

蜡基(Wax base)系统



喂料流动性好，
生坯的强度低

应有多角状的粉
末镶嵌咬合提高
生坯强度。

振实密度在
4.0-4.3g/cm³
合适

塑基(POM system)系统



生坯的强度高
喂料流动性差

应选用近球形粉
末，提高喂料流
动性

振实密度在
4.5g/cm³以
上较合适



2017国际模具成型创新技术高峰论坛

5.MIM粉末的选用原则

②看收缩率大小

蜡基(Wax base)系统收缩率1.18以上



不适合使用近球形粉末

喂料很稀，生坯的强度极低，一碰就碎

塑基(POM system)系统1.17以下

不适合使用低振实粉末

喂料流动性差，注塑困难

③看产品要求

产品尺寸精度要求高，表面光洁

选用粒度细的粉末

$D_{90} \leq 22\mu\text{m}$

产品尺寸尺寸大，原料成本敏感

粒度可稍微放粗

$D_{80} \leq 22\mu\text{m}$





2017国际模具成型新技术高峰论坛

5.MIM粉末的选用原则

④看粉末产品的稳定性 → 稳定压倒一切

稳定制粉工艺，增加检测环节

通过分级再合批可以提高粉末的稳定性

合适的，稳定的粉末就是最好的！



6. 目前MIM粉末的验收状况

① 对粉末不验收

做喂料，凭感觉判断；

做喂料，检测MFI。

② 检测振实密度；

③ 检测粒度分布（激光）；

④ 检测化学成分；

⑤ 检测松装密度；

⑥ 检测真密度。

广州有色金属研究院粉体技术研究中心

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals Powder

Technology Research Center.

质量检验单

Quality Check List.

| 粉末名称 Name. | 规格 (mesh) Standards. | 重量 (kg) Weight. | 批号 Lot No. |
|------------|----------------------|-----------------|-------------------|
| 17-4PH. | S22-1. | 2100. | 17-4PH15061104M01 |

化学成分 (WT%): Chemical Composition.

| 项目 Item. | Cr% | Ni% | C% | Mn% | Si% | S% | P% | Cu% | Mo% | O% |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 结果 Results | 16.48. | 4.13. | 0.047 | ≤1.0. | ≤1.0. | ≤0.03 | ≤0.04. | 4.25. | 0.26. | ≤0.40 |

物理性能: physical properties.

| 项目 Item. | 振实密度 g/cm ³ . |
|-------------|--------------------------|
| 结果 Results. | 4.62. |

粒度分布: Particle Size Distribution.

| 项目 Item. | D10(μm). | D50(μm). | D90(μm). |
|-------------|----------|----------|----------|
| 结果 Results. | 2.275. | 7.938. | 21.31. |

质检员: ld

2015年06月15日.

电话: 020-61086630

传真: 020-61086631.



2017国际模具成型新技术高峰论坛

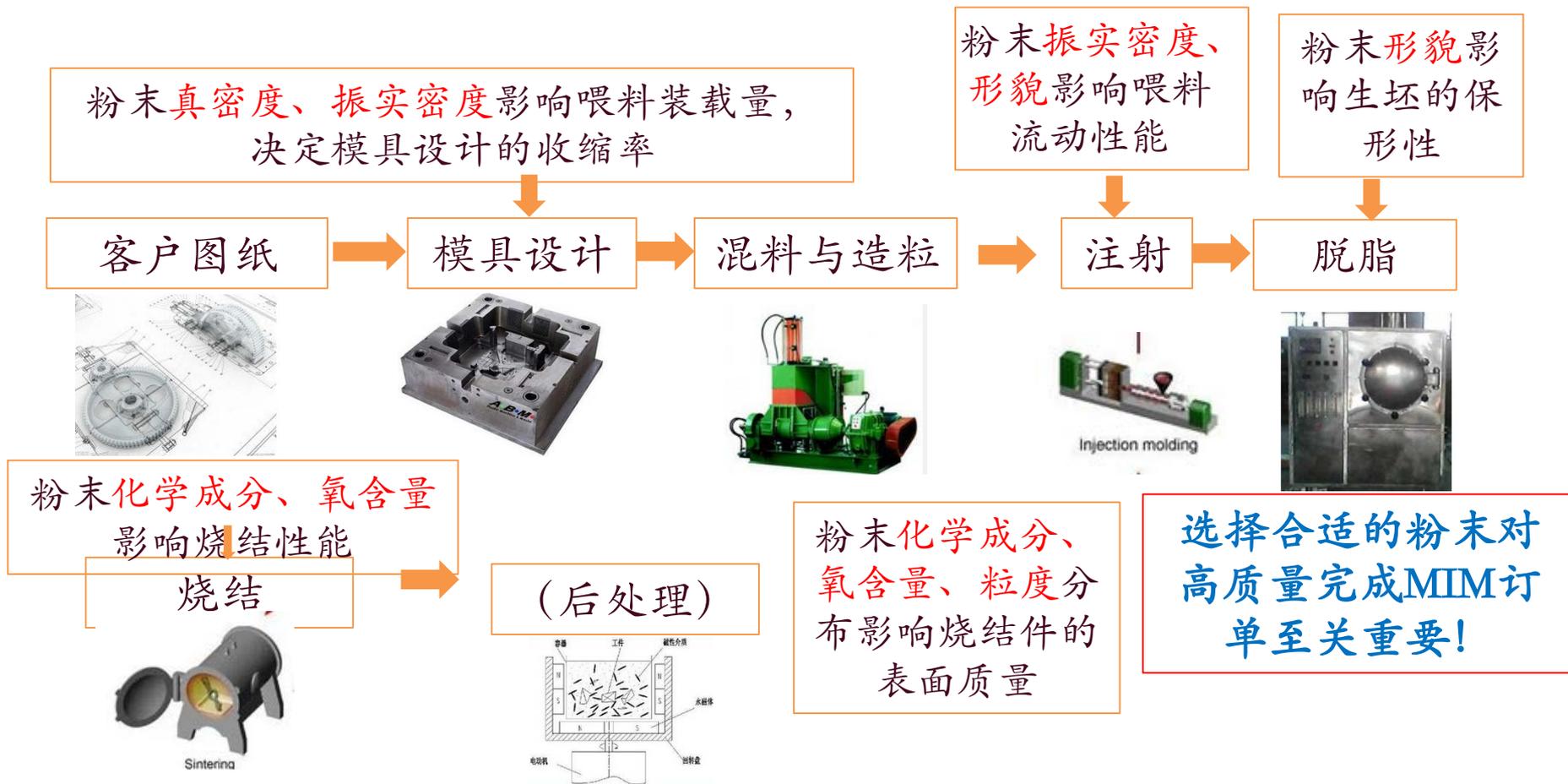
7.MIM粉末使用注意事项

- ①不同工艺方法制备的粉末没有好坏之分，都有各自适应的产品用途；
- ②粒度分布、振实密度可通过配制进行改变；
- ③密封存放，每个包装单元一次性用完；
- ④存放时间尽可能短；目前暂无保质期
- ⑤做喂料时，最好先将粉末预热一段时间。



2017国际模具成型创新技术高峰论坛

粉末在MIM制程中的重要性



MIM配置喂料的几个问常见误区

一.配置喂料过程中气味问题

直接原因：POM在密炼过程中由于摩擦发热而分解，产生刺鼻的甲醛气体。

可能原因：1.粉末的形貌不佳，导致摩擦力增大，热量增加而分解。

可能原因：2.粉末粒径太小，比表面积增加，摩擦面积增大而分解。

MIM配置喂料的几个问常见误区

可能原因：3.密炼温度过高，导致分解

应对措施：1.选用振实密度更高的粉末。

应对措施：2.在不影响其他性能的情况下选用粒度较粗的粉末。

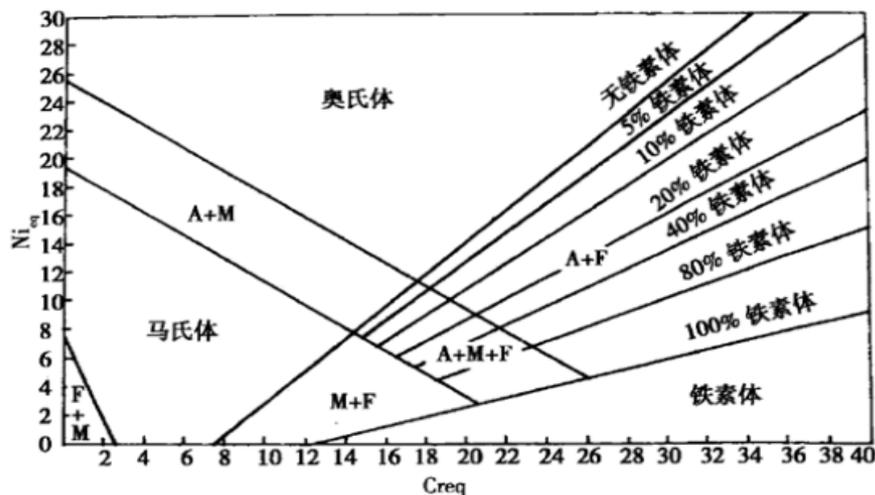
应对措施：3.调整合适的密炼温度。

应对措施：4.增加POM稳定剂，防止密炼过程中分解

MIM配置喂料的几个常见误区

二.奥氏体不锈钢产品烧结完成有磁性

直接原因：MIM制品中出现了非奥氏体相



不锈钢的相组成与成分密切相关，Cr为铁素体稳定元素，Ni为奥氏体稳定元素，不锈钢的相组成可通过Schaeffler图来估算，其余元素可折算成Cr当量和Ni当量。

MIM配置喂料的几个问常见误区

二.奥氏体MIM不锈钢产品烧结完成有磁性

$$\text{铬当量: Cr (eq) = Cr\% + Mo\% + 1.5Si\% + 0.5Nb\%}$$

$$\text{镍当量: Ni (eq) = Ni\% + 30 (\% (N+C)) + 0.5 (\%Mn)}$$

镍含量越高越接近奥氏体相区，高的镍含量更有助于得到无磁的全奥氏体组织

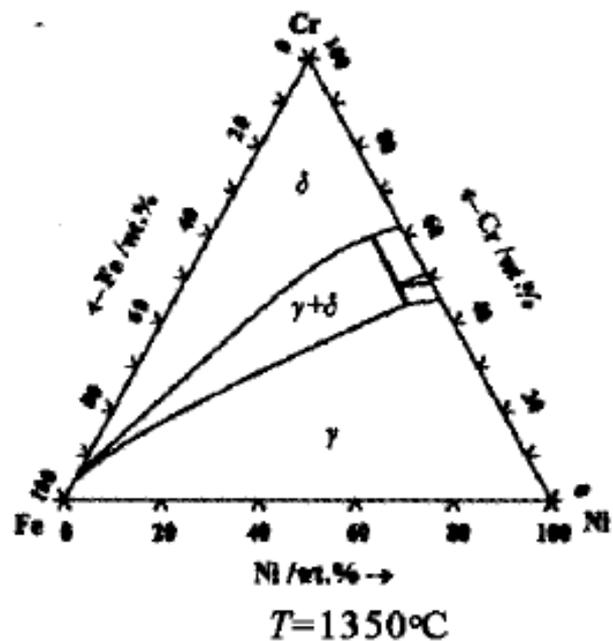
MIM配置喂料的几个常见误区

二.奥氏体MIM不锈钢产品烧结完成有磁性

MIM316L, 304L粉末有磁性

雾化过程中冷却速度极快，
高温下的铁素体相来不及
转变而保留下来。

MIM制品亦是如此，当冷速过
快时，高温下的铁素体相保存
下来，导致磁性

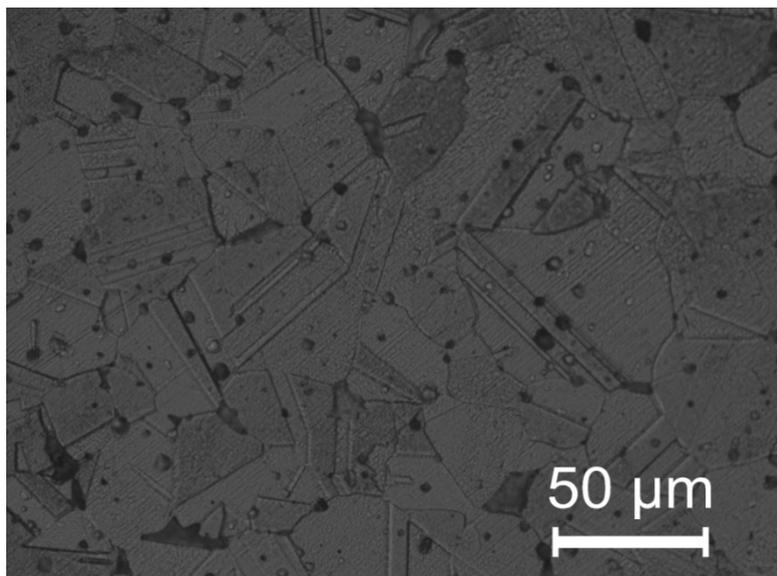


Fe-Cr-Ni三元相图1350°C等温截面图

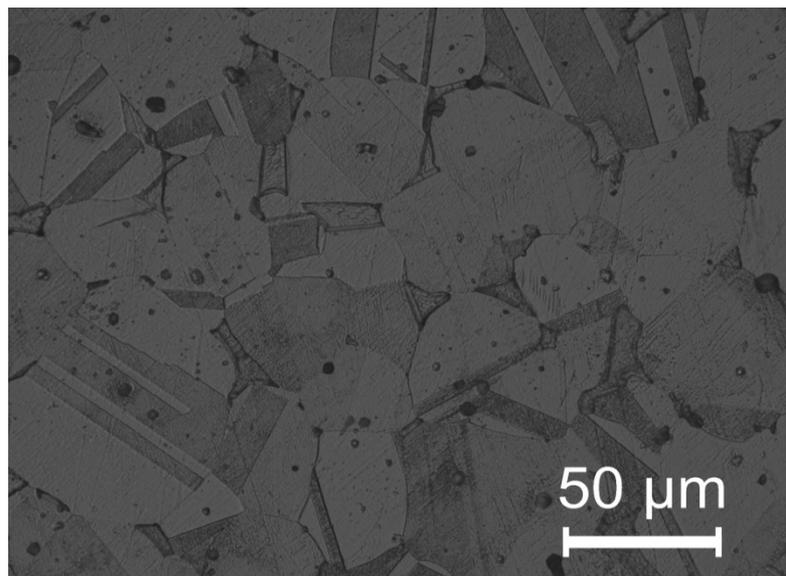
奥氏体不锈钢标准成分在1350°C有铁素
体相存在!

MIM配置喂料的几个问常见误区

二.奥氏体MIM不锈钢产品烧结完成有磁性



304L不锈钢全奥氏体，无磁性



304L不锈钢出现部分铁素体，有磁性

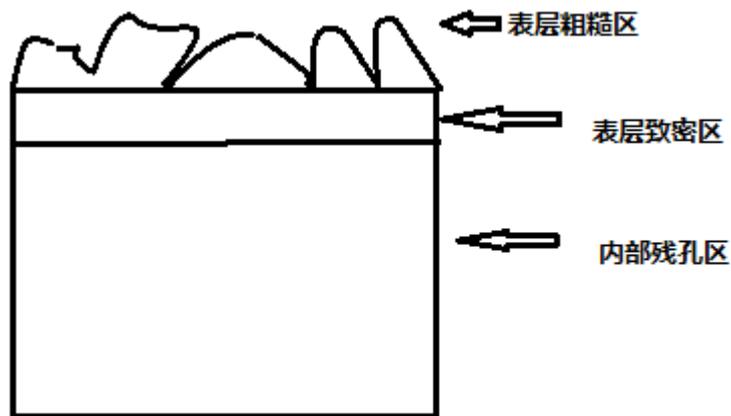
应对措施：1.使用粉末有合适的Ni含量。

应对措施：2.调整合适的冷却工艺。

MIM配置喂料的几个问常见误区

三. MIM不锈钢产品抛光性能问题

误区：烧结温度越高抛光性能越好



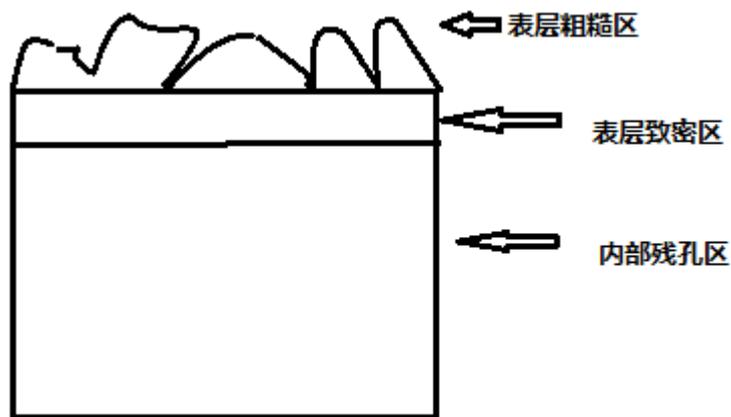
MIM产品分区示意图

由于MIM烧结属于粉末烧结，内部不可避免内部会存在封闭的孔隙而形成内部残孔区，表层则可形成致密区，外部由于有挥发物沉积等因素，则形成表层粗糙区。

MIM配置喂料的几个问常见误区

三. MIM不锈钢产品抛光性能问题

误区：烧结温度越高抛光性能越好



MIM产品分区示意图

抛光的目地：抛去表层粗糙区，露出致密区，防止碰到内部残孔区。

MIM配置喂料的几个问常见误区

三. MIM不锈钢产品抛光性能问题

烧结温度越高，元素挥发沉积可能越严重，表面粗糙层越厚，需要抛光的深度增加。

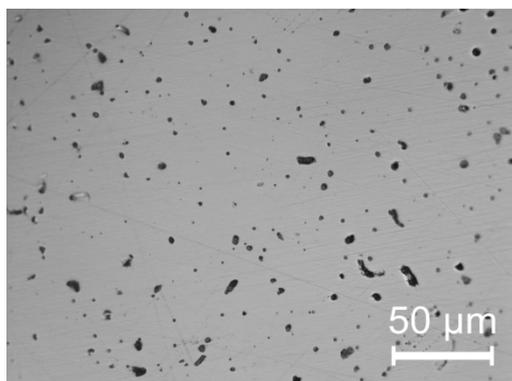
在确保相同的烧结密度情况下，烧结温度越低越好抛光。

烧结密度是关键！

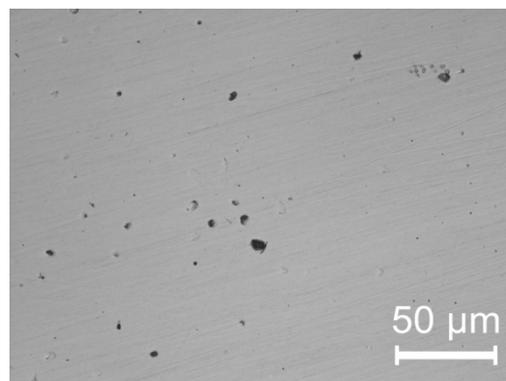
MIM配置喂料的几个问常见误区

三. MIM不锈钢产品抛光性能问题

烧结密度越高，内部残孔越少，抛光性能越好。



烧结密度为7.74的316L抛光后的金相图
表面粗糙度Ra为0.07微米



烧结密度为7.82的316L抛光后的金相图
表面粗糙度为Ra0.02微米

烧结密度是关键因素之一!

MIM配置喂料的几个问常见误区

三. MIM不锈钢产品抛光性能问题

抛光性能的关键因素:

1. 烧结密度
2. 抛光工艺

MIM配置喂料的几个问常见误区

四. MIM不锈钢产品表面发蓝问题

问题描述:

产品烧出之后在体视学

显微镜下发蓝。

误区:

粉末原料不纯。

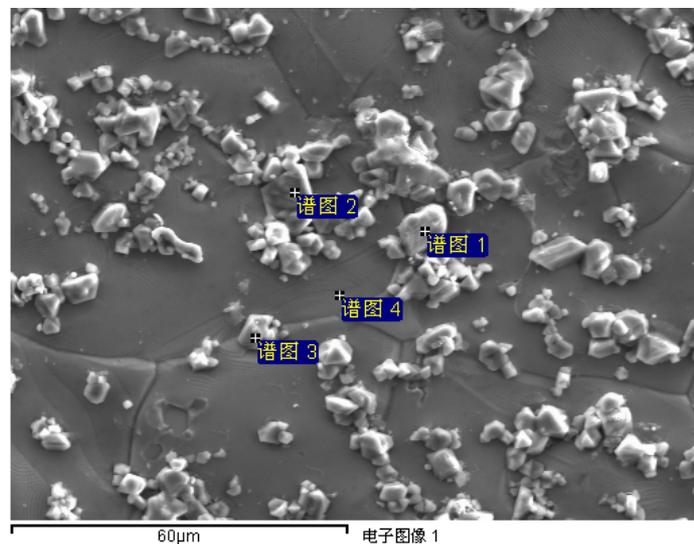


MIM配置喂料的几个问常见误区

四. MIM不锈钢产品表面发蓝问题

电镜下观察有大量多角状杂质沉积。

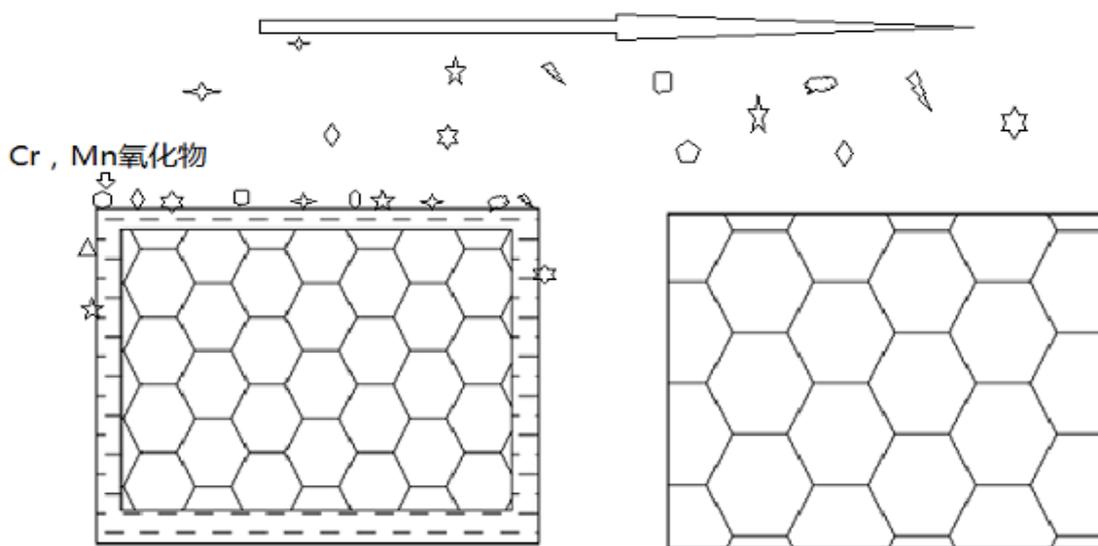
| 谱图 | O | Al | Cr | Mn | Fe | Ni |
|------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 谱图 1 | 26.64 | 4.51 | 41.79 | 25.69 | 1.37 | |
| 谱图 2 | 23.82 | 3.66 | 45.16 | 25.88 | 1.48 | |
| 谱图 3 | 28.70 | 4.95 | 36.91 | 22.94 | 6.51 | |
| 谱图 4 | | | 21.63 | | 69.23 | 9.14 |



成分：主要为Cr、Mn等氧化物

2017国际模具成型创新技术高峰论坛

相同烧结温度下粒度细小的粉末更容易在表面形成液相，吸附炉内漂浮的氧化物。



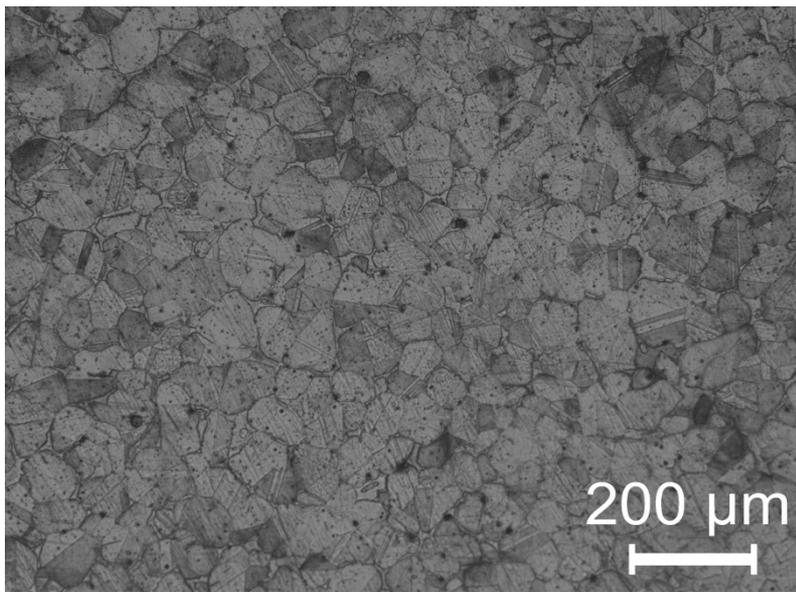
原料粉末粒径细小的
MIM烧结制品

晶粒细小，表层出现少量液相

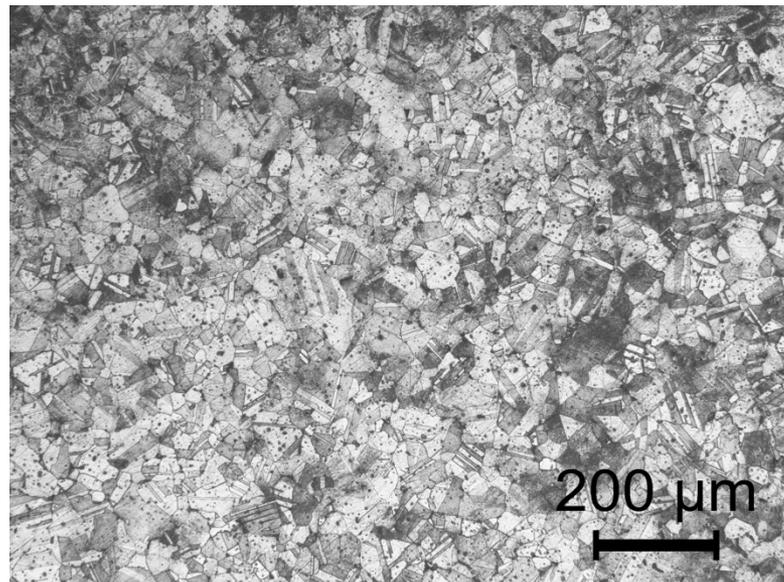
原料粉末粒径粗的
MIM制品

粉末粒径粗大，同样温度下表层仍是固相

四. MIM不锈钢产品表面发蓝问题



304L发蓝样品金相



正常304L样品金相

粉末粒径细小经过液相烧结之后晶粒反而更粗大

四. MIM不锈钢产品表面发蓝问题

应对措施：1.清洁炉内气氛，采用分压烧结。

应对措施：2.选择粒径较粗的粉末。

应对措施：3.调整烧结温度。

MIM配置喂料的几个常见误区

五.南北粉末之争

误区：北方天气干燥适合做粉末，南方天气潮湿不适合做粉末。

没有数据说明情况，只是人云亦云，以讹传讹

卤素水分仪检测粉末水含量，确保粉末的水含量 $<0.4\%$

配置喂料时将粉末先置于密炼机中翻炒，去除残余水分

谢谢!

