

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0651- 04

钨基高比重钨合金注射坯溶剂脱脂工艺^①

范景莲¹, 夏佩华¹, 胡 婧¹, 曲选辉¹, 黄伯云¹, 孙 玲²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中国兵器工业部 803 厂, 西安 710016)

[摘 要] 研究了溶剂脱脂中脱脂率与溶剂、脱脂时间、样品厚度和溶剂温度等参数的关系。结果表明, 采用多组元低分子有机溶剂的混合物在 45 ℃下溶剂脱脂效果最好。样品厚度对溶剂脱脂时间、脱脂率等的影响显著, 厚度为 1 mm 厚的样品在脱脂 4 h 时, 其脱脂率可达 70% 以上, 厚度为 10 mm 厚的样品在溶剂脱脂 6~ 8 h 时, 脱脂率仅 43%。对于直径为 20 mm 厚的大棒, 溶剂脱脂 24~ 30 h 时, 脱脂量 50% ~ 60%, 其余粘结剂采用热脱脂工艺脱脂。

[关键词] 钨基高比重合金; 粉末注射成形; 溶剂脱脂

[中图分类号] TF 125. 2; TG 146. 4

[文献标识码] A

金属粉末注射成形(MIM)技术是将传统粉末冶金技术和塑料注射成形技术相结合的一种新型的粉末冶金近净成形技术, 在制造复杂形状的零部件等方面具有很大的技术优势和成本优势^[1, 2]。但是, 由于 MIM 压坯中含有 40% ~ 60% (体积分数)^[3, 4]的高分子聚合物作粘结剂, 在烧结前这些粘结剂必须脱除。粘结剂的脱除(脱脂)是最重要也是最困难的步骤^[5], 它成为整个工艺步骤中限制零部件向壁厚较厚的大厚件发展的关键步骤, 这在一段时间内大大限制 MIM 技术的应用与推广, 研究开发新型的粘结剂和脱脂技术在 MIM 技术中占有举足轻重的地位。

作者采用石蜡基多组元粘结剂(PW+ HDPE+ EVA+ SA)^[6]研究了高比重合金注射坯的溶剂脱脂工艺, 包括溶剂和溶剂组成、溶剂温度、脱脂时间、样品厚度等工艺参数对脱脂量的影响。

1 实验

实验所用的金属粉末原料为还原钨粉、羰基铁粉、羰基镍粉和还原钴粉, 各粉末的物理化学特性见表 1 所示。

金属粉末混合物按照 W: Ni: Fe= 95: 3. 5: 1. 5 (质量分数)的配比混合, 加入少量 Co 粉, 然后在 V 型混料器中混合均匀。采用石蜡基多组元粘结剂, 将混好的 W-Ni-Fe-Co 混合物与粘结剂在扭矩

表 1 原料粉末的物理化学特性

Table 1 Physical and chemical characteristics of powders

Powder	Average size/μm	Purity/ %
W	2. 84	99. 5
Ni	2. 24	99. 5
Fe	3. 66	96
Co	3. 00	99. 5

流变仪中混合 2 h。粉末装载量为 51% (体积分数), 混料温度为 125 ℃, 然后将混好的喂料进行制粒和注射。注射件分别为不同厚度和不同形状的圆片、圆柱棒、大棒、拉伸样样品, 以研究样品厚度和样品形状对脱脂的影响。然后将注射样品浸没在溶剂中以脱除部分粘结剂组元。溶剂脱脂时采用水浴恒温装置, 实验中用到的溶剂有正庚烷、乙醇、花生油、三氯甲烷和环己烷。研究溶剂组成和溶剂温度、脱脂时间和样品厚度对脱脂量的影响。采用日本产 JSM 35C 电子扫描电镜观察脱脂前后样品断面的粘结剂的分布变化。

2 实验结果与讨论

2. 1 溶剂和溶剂组成对脱脂率的影响

以圆柱形试样为例(直径为 8 mm), 折成 4 段, 分别放至 4 组溶剂的烧杯中, 将水温升至 45 ℃后

① [基金项目] 国家重点研究发展规划项目(20000067200); 湖南省自然科学基金资助项目(OOJJY2048); 华中科技大学塑性成形模具技术国家重点实验室开放课题 [收稿日期] 2001- 03- 26; [修订日期] 2001- 05- 30 [作者简介] 范景莲(1967-), 女, 副教授, 博士。

保温, 脱脂时间为 6 h, 脱脂率见表 2。

表 2 溶剂组成对脱脂率的影响

Table 2 Effect of solvent composition on binder removal

Sample	Solvent composition	Debinding ratio/ %
A	Heptanes, ethanol, oil	52.2
B	Heptanes, C ₂ H ₅ OH mixture	47.3
C	Heptanes	17.1
D	Chlorinated hydrocarbons, ethanol, oil mixture	28.7
E	Hexane	19.0

溶剂脱脂由几个单元过程组成: 低分子溶剂在生坯中扩散至与粘结剂接触, 溶剂溶胀并溶解粘结剂中被溶物质, 然后粘结剂中可溶部分通过扩散到达坯块表面, 最后进入溶剂。

实验表明, 选用纯的正庚烷或环己烷以及经乙醇稀释后的正庚烷作溶剂, 试样均产生裂纹。这是因为两者都是小分子溶剂, 在早期阶段, 主要是低分子组元(正庚烷, 环己烷)向较高分子组元石蜡(PW)、聚乙烯乙酸-乙脂(EVA)、高密度聚乙烯(HDPE)等有机物中扩散, 引起高分子组元软化和高分子链结构变松散, 体积产生膨胀, 称为溶胀。在溶胀之后, 即为粘结剂的溶解阶段, PW 在正庚烷、环己烷中具有较大的溶解度^[7]。随溶解增加和体积膨胀的发生, 从而导致溶胀开裂。随溶解速度加快, 溶胀引起的开裂更为严重。加入半固态较高分子组元花生油后溶剂的粘度升高、扩散系数降低, 表面张力也发生改变, 从而降低了溶解速度, 减小了裂纹的形成。PW 在正庚烷中的溶解度大于在三氯甲烷中的溶解度, 而 EVA, HPPE 在 50 ℃ 以下均不溶解, 所以 A 组的脱脂效果最理想。

2.2 温度对溶剂脱脂的影响

以圆柱形试样为例, 折成 4 段, 放在同样的 A, B, C, D 4 个烧杯中, 脱脂时间为 8 h, 脱脂温度分别为 20, 45, 60, 75 ℃, 脱脂率如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 脱脂率随温度的升高而变大。但实验结果表明, 脱脂温度为 60 ℃ 时, 已有部分样品出现鼓泡的现象, 温度升高到 75 ℃ 时, 全部样品都出现鼓泡、开裂的现象, 取出试样时, 伴有坍塌发生。这是因为温度过高, 脱脂速度太快, 占主要组元(74%)的 PW 和 EVA 发生软化, 脱除粘结剂产生的力(粘结剂溶解时溶剂浸入所产生的毛细管力等)超过金属粉末颗粒间的结合力, 使粉末松散, 形成了各种缺陷。而在 20 ℃ 时, 几乎不发生

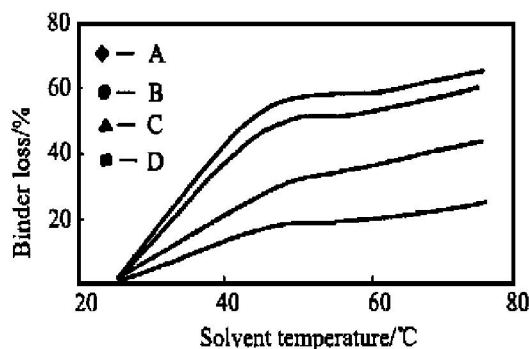


图 1 温度对脱脂率的影响

Fig. 1 Effects of temperature on binder removal

任何脱脂行为。可见, 低温时, 脱脂效果极不理想, 而随着温度升高, 脱脂出现缺陷的危险性也大大增加。对于本实验所采用的粘结剂体系, 溶剂脱脂温度在 45 ℃ 时脱脂速度最适宜, 样品不会产生鼓泡开裂。

2.3 样品厚度对脱脂率的影响

以直径为 20 mm 的 4 种不同厚度的圆片为样品, 厚度分别为 10.29, 8.60, 4.34, 1.02 mm, 放入 A 组溶剂的烧杯中, 脱脂时间为 2, 4, 6, 8 h, 温度为 45 ℃, 其脱脂率如图 2 所示。

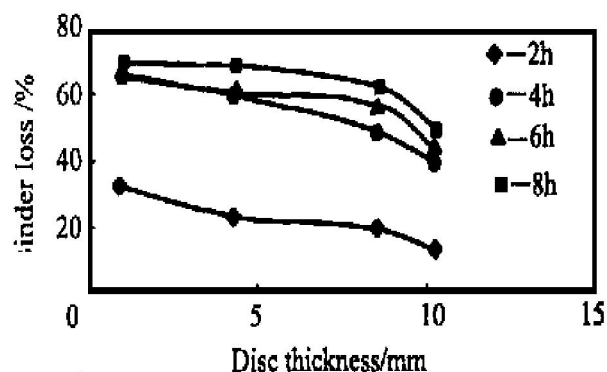


图 2 在不同脱脂时间下脱脂率随圆片样品厚度的变化

Fig. 2 Effects of part thickness on binder removal

从图 2 可以看出, 在相同的脱脂时间内, 随着圆片厚度的增加, 脱脂率降低。并且随厚度的增加, 降低的幅度越来越大。对于厚度为 1.02 mm 的样品, 溶剂脱脂 8 h 后, 其粘结剂中主要组元 PW 已基本脱完。对于厚度超过 10 mm 的样品, 粘结剂溶解扩散到溶剂中需要经过许多弯弯曲曲的孔隙通道和很长的路径, PW 扩散到样品表面时需要经过很长的时间, 脱脂速度较慢。因此, 当试样较厚时, 溶剂扩散路径较长, 因此脱脂的控制步骤为扩散控制的可能性较大^[8]。反之当溶剂溶解粘结剂速度很慢时, 可能会出现溶解控制的情形。

2.4 不同形状和厚度的样品在不同时间下对溶剂脱脂的影响

分别以厚度为 4.34 mm 的圆片、矩形拉伸棒、矩形棒(12.62 mm × 13.00 mm × 69.92 mm)为样品, 选用 A 组溶剂, 每 2 h 取出, 风干后称量, 重复 5 次, 脱脂温度为 45 °C, 其脱脂率如图 3 所示。图 3 结果说明, 样品形状和厚度的变化对脱脂有很大的影响。采用矩形棒由于厚度和长度都大大增加, 因而脱脂率大大降低。拉伸棒的厚度为 3.92 mm, 比圆片的厚度小, 但是由于形状不同, 脱脂速率不同。对于拉伸棒而言, 在 2 h 以后脱脂率与时间几乎呈线性关系。而对于圆片和矩形棒, 在开始时间内, 脱脂率的增加较明显, 以后随脱脂时间的增加变化较慢。这说明脱脂率与样品表面情况有很大的关系。

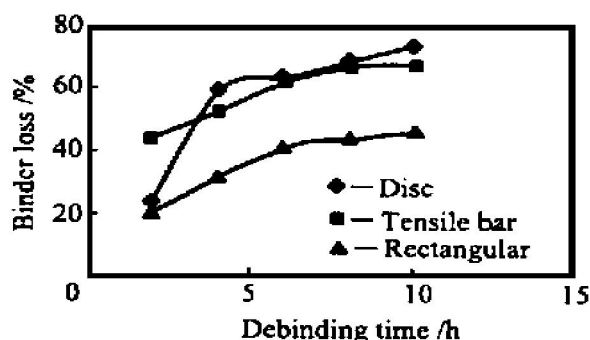


图 3 不同形状的样品脱脂率与脱脂时间的关系

Fig. 3 Effects of debinding time on removal for different shape parts

2.5 溶剂脱脂样品断面的 SEM 形貌特征

注射坯中, 粘结剂均匀包裹着金属粉末, 并形成连通的网络。当一部分粘结剂脱除后, 形成部分孔隙, 以后粘结剂便沿着这些孔隙通道传送到表面而被脱除。溶剂脱脂时, 溶剂先在粘结剂中扩散, 形成使粘结剂可以自由流动的溶液, 然后粘结剂中可溶性部分通过互扩散到达样品表面, 最后进入整个溶剂中^[9]。对未进行溶剂脱脂和已被溶剂部分脱脂样品的中央和边界进行 SEM 观察, 如图 4~ 6。在脱脂前, 边缘和中间的粘结剂分布均匀一致。当脱脂量较少时, 试样中部仍与未脱脂前一致。边缘部分孔洞增多, 表明试样边缘已有部分粘结剂被溶剂溶解。而在试样中部, 与脱脂前保持一致, 孔洞没有增多, 这也反映出溶剂脱脂过程由试样外部向试样内部推进, 不同于热脱脂的是试样内部和外部同时发生粘结剂的挥发或分解。与文献[10]一致, 随着脱脂量增多, 边缘的孔洞密度增大, 孔洞直径增大。

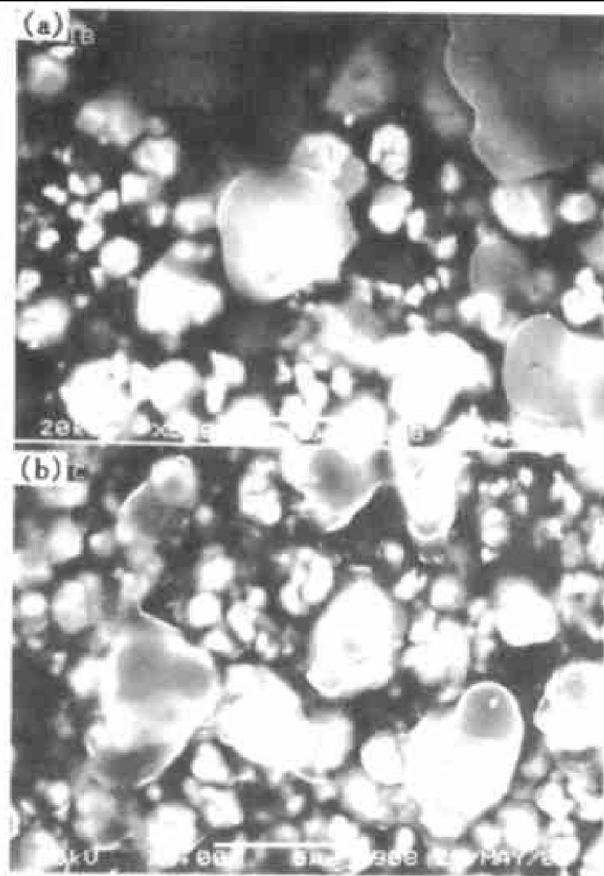


图 4 脱脂 4 h 后 SEM 像

Fig. 4 SEM morphologies after debinding for 4 h
(a) —Bottom; (b) —Center

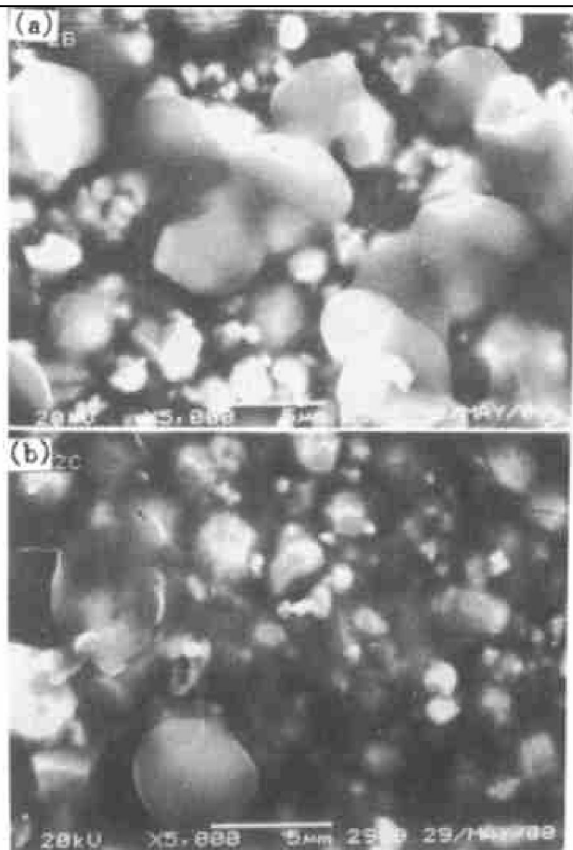


图 5 脱脂 8 h 后 SEM 像

Fig. 5 SEM morphologies after debinding for 8 h
(a) —Bottom; (b) —Center



图6 未脱脂的样坯的SEM像

Fig. 6 SEM morphology of part before solvent debinding

[REFERENCES]

- [1] FAN Jing-lian(范景莲), HUANG Bai-yun(黄伯云), QU Xuan-hui(曲选辉), et al. 注射成形高比重合金的显微组织与性能 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(4): 590–594.
- [2] Leaner F P. Metal injection molding: the incubation is over [J]. Int J Powder Metallurgy, 1988, 24(2): 123–127.
- [3] German P M. Powder injection molding [J]. Princeton MPIF, 1990.
- [4] Vetter R. Wick-debiding in powder injection molding [J]. Int J Powder Metallurgy, 1994, 30(1): 115–124.
- [5] Pischary K, Huettich S. Sintering parameter and debinding process of carbonylic iron/ABS-binder feedstock [J]. Advances in Powder Metallurgy, 1996, 5(19): 133–140.
- [6] FAN Jing-lian, HUANG Bai-yun, QU Xuan-hui. Low temperature thermal debinding behavior of wax based multicomponent binder for tungsten heavy alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 93–98.
- [7] Hwang K S, Hsieh Y M. Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts [J]. Metall and Mater Trans A, 1996, 27(2): 245–253.
- [8] MO Ding-cheng(莫鼎成). Metallurgy Dynamics(冶金动力学) [M]. Changsha: Central South University Press, 1987.
- [9] Lin S T, German R M. Int Powder Metallurgy, 1989, 25(1): 19.
- [10] Amaya H E. Solvent dewaxing: principle and application [J]. Advances in Powder Metallurgy, 1990, 3: 233–245.

Investigation of solvent debinding process on tungsten heavy alloy injection parts

FAN Jing-lian¹, XIA Pei-hua¹, HU Qing¹, QU Xuan-hui¹, HUANG Bai-yun¹, SUN Ling²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. 803 Factory of Army Industry Ministry of China, Xi'an 710043, P. R. China)

[Abstract] The solvent debinding process was studied, including the relationship of binder loss with solvent composition, debinding time, sample thickness, and solvent debinding temperature and so on. The experiment shows that the multi-component low molecule solvent mixture has best results at 45 °C. The effects of sample thickness on solvent debinding time and binder loss are dominant. With the thickness of 1 mm, the binder removal is above 70% after debinding for 4 h, while with the thickness of 10 mm, the binder removal is only 43% after debinding for 6~8 h. For the diameter of 20 mm bar, the binder loss is 50%~60% after debinding for 24~30 h, the residual binder is removed completely by thermal debinding. All experiments show that solvent debinding greatly shortens the subsequent thermal debinding time, and the large thick injected parts can be successfully debound. After solvent debinding, the parts were observed by using scanning electronic microscopy (SEM).

[Key words] tungsten heavy alloy; powder injection molding; solvent debinding

(编辑 黄劲松)