

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0791- 06

硬质合金注射成形脱脂过程中的碳含量控制^①

祝宝军¹, 曲选辉^{1, 2}, 陶颖³, 肖平安¹, 秦明礼¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
3. 中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了不同脱脂气氛(不同比例 N_2 与 H_2 的混合气体)和脱脂方法(热脱脂、溶剂脱脂+ 热脱脂、冷凝蒸汽脱脂+ 热脱脂)对 PIM 硬质合金脱脂坯及合金碳含量的影响。结果表明: N_2 热脱脂粘结剂容易以炭黑的形式残留在脱脂坯中, 造成合金增碳; H_2 热脱脂导致合金脱碳; 75% N_2 + 25% H_2 (体积分数)混合气体热脱脂既能有效地脱除粘结剂, 又能保证合金碳含量相对稳定; 溶剂脱脂和冷凝溶剂脱脂能显著缩短脱脂时间, 而且由于高温保持时间短, 在后续热脱脂过程中采用 H_2 作保护气也可获得满意的碳含量, 说明该方法对工艺条件的适应性强。通过调整热脱脂高温保持时间, 可在一定范围内对脱脂坯的碳含量进行调整, 说明过程的可调控性好。与溶剂脱脂相比, 冷凝蒸汽脱脂粘结剂脱除率更高, 脱脂坯有较高的强度, 有效地防止了脱脂坯软化变形的现象。

[关键词] PIM; 热脱脂; 溶剂脱脂; 冷凝蒸汽脱脂; 硬质合金; 碳含量

[中图分类号] TF 125.3

[文献标识码] A

硬质合金具有高硬度、高强度、耐磨损、耐高温和膨胀系数小等一系列优点, 是金属加工、矿山开采、石油钻探、国防军工等不可缺少的重要的工具材料。传统的硬质合金生产方法(压制-烧结法)只能生产形状较为简单的制品, 限制了硬质合金的应用范围^[1, 2]。粉末注射成形(PIM)是一项新型粉末冶金近净成形技术^[3~5]。PIM 法生产硬质合金制品具有巨大的技术和经济优势^[6, 7]。与传统压制-烧结法相比, PIM 能一次成形复杂形状的制品, 这不仅降低了零件机加工费用, 而且能增加零件设计的自由度, 扩大硬质合金的应用范围; 由于喂料在熔融状态下流动充模, 避免了密度梯度的产生, 因而, PIM 硬质合金具有更均匀的组织结构和更好的力学性能^[8, 9]; 传统硬质合金原料粉末可直接用于 PIM 工艺, 不会增加原料成本。

碳含量是影响硬质合金性能的关键因素, 微量的碳含量波动会引起合金相组成的变化, 从而影响合金的性能。碳量适宜的合金为 WC+ γ 两相组织, 碳量不足会导致合金中产生脆性 η 相, 碳量过高则使合金中出现游离石墨, 第三相的出现必然导致合金强度显著降低^[10, 11]。与传统压制烧结法相比, 硬质合金注射成形由于粘结剂添加方式不同、种类不同、加入量较多及粘结剂脱除方法复杂, 因而碳含量控制更为困难^[12, 13]。作者以应用最广泛的 WC-

Co 硬质合金为原料, 研究了脱脂方法、脱脂参数对 PIM 硬质合金碳含量及性能的影响。

1 实验方法

1.1 原料粉末和粘结剂

原料粉末采用 YG8 硬质合金混合料, 其形貌如图 1 所示, 物理化学性能见表 1。粘结剂为石蜡(PW)、液体石蜡(LPW)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、己丙橡胶(EPDM)和硬脂酸(SA)组成的复合粘结剂。各组元的配比和性质如表 2 所示。其中, PW 的主要作用是喂料流动充模的载体。HDPE 和 PP 的作用是增加注射生坯的硬度和强度, 以及脱脂过程中保持脱脂坯形状。LPW, DOP 分别为石蜡和塑料的增塑剂。EPDM 为 HDPE 和 PP 的增溶剂。SA 为表面活性剂, 可改善粘结剂与合金粉末的润湿性。

1.2 实验过程

粘结剂首先在自制的装置上共混, 然后将粉末和共混好的粘结剂在 XSS-300 转矩流变仪上混炼 2 h, 混炼温度为 140 $^{\circ}C$ 。混炼后的喂料在 LSJ20 型螺杆挤出机上制粒后, 根据实验设计, 在 SZ-28 型注射成形机上注射出 6 mm $\times$ 6 mm $\times$ 42 mm 矩形成形

① [基金项目] 国家杰出青年科学基金资助项目(50025412); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067203)

[收稿日期] 2001- 10- 09; [修订日期] 2001- 12- 10

[作者简介] 祝宝军(1972-), 男, 博士研究生。

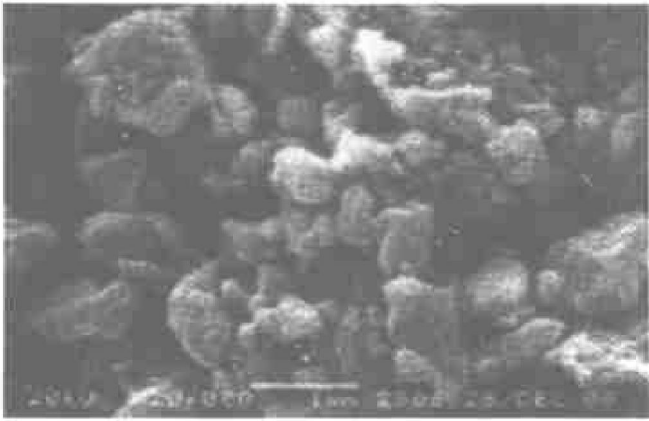


图 1 YG8 硬质合金混合粉的形貌

Fig. 1 SEM image of WC-8% Co powder mixture

表 1 YG8 混合粉的物化性能

Table 1 Characteristics of WC-8% Co powder mixture			
$w(\text{Ct})/\%$	$w(\text{Cf})/\%$	$w(\text{O})/\%$	$w(\text{Co})/\%$
5.70	0.13	0.33	8.11
Tap density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Apparent density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Grain size/ μm	Specific area/ ($\text{mm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
4.85	4.18	3.2	1.35

表 2 粘结剂各组元的配比及性质

Table 2 Properties of binder components				
Component	Content $w/\%$	Monomer structure	Melting temperature $t_m/^\circ\text{C}$	Density $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
PW	60	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	58	0.900
LPW	5	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		0.855
HDPE	10	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2\}_n$	139	0.950
PP	10	$\begin{array}{c} \{\text{CH}_2-\text{CH}\}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	142	0.900
DOP	5	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	18	0.978
EPDM	5	$\begin{array}{c} \{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0.860
SA	5	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$	66	0.960

坯,预成形坯固体粉末装载率为 62%(体积分数)。预成形坯分别称量后进行一步法(热脱脂)和第二步法脱脂。热脱脂分别在 H_2 、 N_2 、 N_2 与 H_2 的混合气体气氛下进行。 H_2 纯度大于 99.995%,其 O_2 和 H_2O 含量分别小于 2×10^{-6} 和 15×10^{-6} (质量分数)。 N_2 为纯度大于 99.99% 的纯氮。第二步法脱脂是成型坯首先进行溶剂脱脂或冷凝溶剂脱脂,然后在保护气氛下进行热脱脂。脱脂后试样分别称量,计算粘结剂脱除率,并检测其碳含量。脱脂坯经真空烧结后,分别进行金相观察和各项物理性能检测。脱脂坯和合金的碳含量是将试样用硬质合金碾钵碾至小

于 0.125 mm 后进行化学分析的结果,抗弯强度是相同实验条件下 10 个样品的平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 一步法-热脱脂

图 2 所示为一步法-热脱脂升温制度。脱脂气氛对脱脂坯及合金碳含量的影响分别如图 3 所示。脱脂气氛对氧含量和合金强度的影响如图 4 所示。可见,用 N_2 作保护气体热脱脂后,脱脂坯及合金游离碳含量增高,说明 N_2 脱除粘结剂效率不高,部分粘结剂以游离碳的形式残留在脱脂坯或合金中; N_2 热脱脂后,脱脂坯和合金的碳含量和氧含

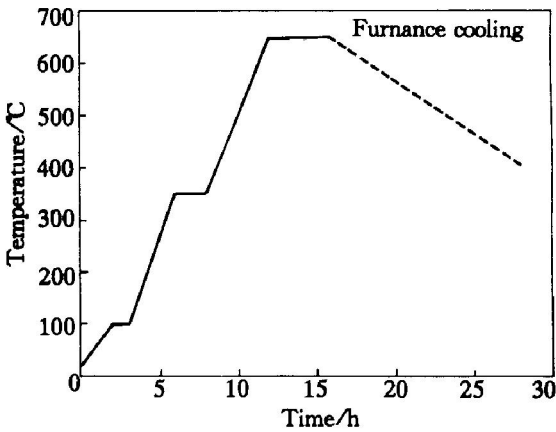


图 2 热脱脂升温曲线

Fig. 2 Temperature curve of debinding process

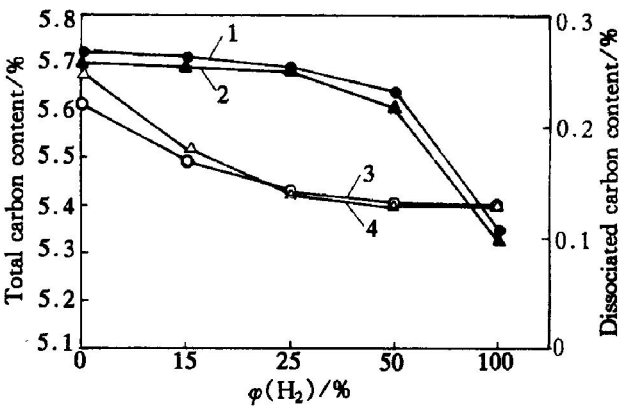


图 3 脱脂气氛对脱脂坯及合金碳含量的影响

Fig. 3 Correlation of debinding atmosphere and carbon content of as-debound and as-sintered specimens

- 1—Total carbon content of as-sintered specimens;
- 2—Total carbon content of as-debound specimens;
- 3—Dissociated carbon content of as-debound specimens;
- 4—Dissociated carbon content of as-sintered specimens

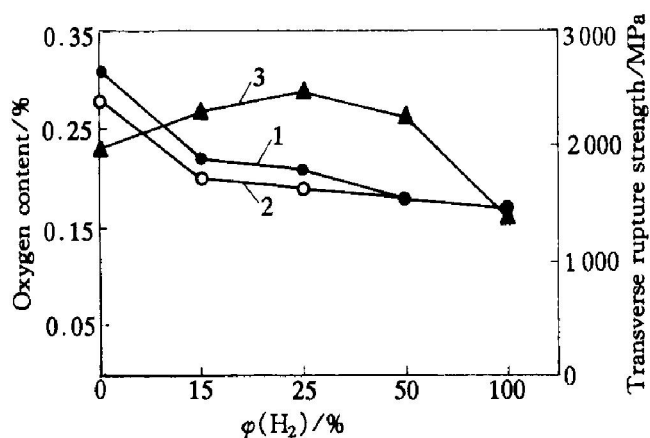


图4 脱脂气氛对试样氧含量及抗弯强度的影响

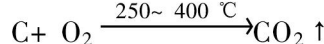
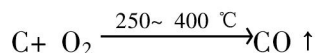
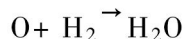
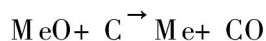
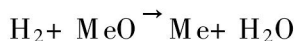
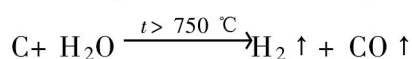
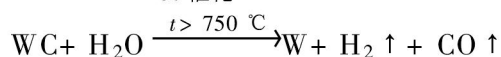
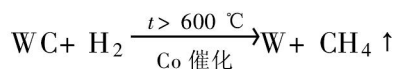
Fig. 4 Correlation of debinding atmosphere, oxygen content and TRS of as-sintered specimens

1—Oxygen content of as-debouned specimens;

2—Oxygen content of as-sintered specimens;

3—Transverse rupture strength of as-sintered specimens

量都较高,这一方面证明了粘结剂残碳使碳含量升高,另一方面说明该实验条件下只有部分氧与合金中的碳发生了反应,消耗了少量的碳。随着 $H_2 + N_2$ 混合气体中 H_2 含量的增加,脱脂坯及合金中的总碳含量降低,游离碳和氧含量也都有所降低。这是由于热脱脂过程中发生了如下反应:



造成脱脂坯不同程度脱碳。当热脱脂气氛为 H_2 时,脱脂坯及合金的氧含量和游离碳含量最低,但此时脱脂坯已严重脱碳,烧结后合金的强度大幅度降低。 $25\% H_2 + 75\% N_2$ 混合气体热脱脂过程中,由于 $25\% H_2$ 的存在,一方面粘结剂脱除效率提高,避免了 N_2 热脱脂粘结剂脱除不尽、残碳过多的现象,另一方面 H_2 与部分氧反应,降低了脱脂坯及合金的氧含量; $75\% N_2$ 的存在克服了 H_2 热脱脂造成脱脂坯严重脱碳的缺点。因而,既保证了合金的碳含量在WC-Co合金相图两相区内碳含量较高的一侧,又不会引进过多游离碳,所以合金强度最好。

可见,采用一步法-热脱脂脱除PIM硬质合金成形坯粘结剂时, $25\% H_2 + 75\% N_2$ 混合气体作保护气氛最有利于合金碳含量的控制,有利于合金强度的提高。

2.2 溶剂脱脂+热脱脂

$25\% H_2 + 75\% N_2$ 混合气体热脱脂工艺虽然能够获得碳含量适当、强度较高的合金产品,但是仍然存在不足之处。首先,热脱脂速率慢,脱脂时间长,脱脂效率低,能源消耗大。实验中采用蜡基粘结剂,热脱脂过程中低温阶段($< 350^\circ C$)主要以蜡的蒸发为主,这一阶段升温速率必须很慢(小于 $1^\circ C/h$),并且要根据实际情况分阶段保温。否则低熔点粘结剂组元如石蜡、液体石蜡、硬脂酸和DOP等蒸发过快,蒸气压过大,会导致脱脂坯残余应力过大而产生表面开裂、内部出现裂纹等缺陷。其次,热脱脂高温保持时间长,过程中发生复杂的物理化学反应,因此过程的可调控性差,尤其是当原料成分或成形坯固体粉末装载量变化而需要脱脂工艺相应变化时,脱脂坯成分控制比较困难。

采用二步法脱除粘结剂,能有效克服一步法的缺点。成形坯首先在相应的有机溶剂中脱除可溶的粘结剂组元,然后在保护气氛下热脱脂快速脱除其余组分。二步法脱脂有如下优点:一是脱脂速率快,二是减小PIM硬质合金碳含量控制难度。

溶剂脱脂时间对粘结剂脱除率及脱脂坯碳含量的影响如图5所示。可见,开始阶段溶剂脱脂速率很大,当脱脂4h后,速率明显降低,再继续溶剂脱

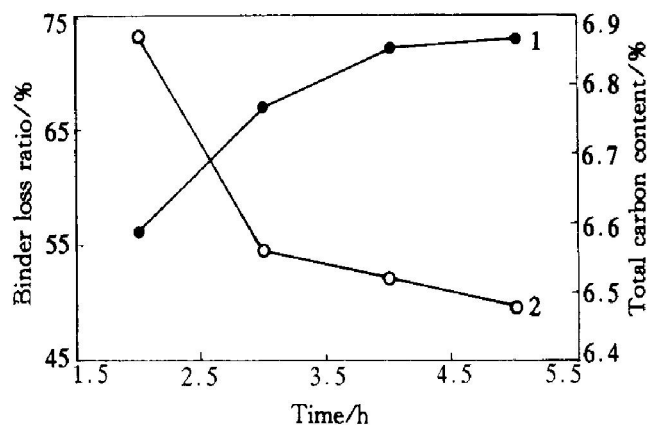


图5 溶剂脱脂时间对粘结剂脱除率及脱脂坯碳含量的影响

Fig. 5 Correlation of solvent debinding time, binder loss ratio and carbon content of as-debouned specimens

1—Binder loss ratio; 2—Total carbon content

脂粘结剂脱除率变化不大。此时的粘结剂脱除率可视为最终脱除率，对应的脱脂坯碳含量为 6.48%。

将溶剂脱脂 5 h 后的脱脂坯在 40 °C 真空干燥 20 min，随后进行热脱脂，热脱脂升温制度如下：20 °C $\xrightarrow{30\text{ min}}$ 600 °C $\xrightarrow{\text{保温}}$ 600 °C $\xrightarrow{\text{炉冷}}$ 20 °C，热脱脂气氛和高温保持时间对脱脂坯碳含量的影响如图 6 所示。由脱脂坯碳含量变化可判断，当热脱脂高温保持时间为 1.5 h 时，脱脂坯粘结剂已基本完全脱除，说明二步法脱脂速率较一步法大幅度提高。这是因为溶剂脱脂后大部分粘结剂组分已被溶解脱除，脱脂坯表面及内部形成大量孔隙和通道，其余的不溶性粘结剂可在后续的热脱脂过程中快速脱除。由于高温保持时间短，二步法热脱脂过程中采用 H₂ 作保护气也能获得满意的碳含量。这也说明二步法脱脂对工艺条件的适应性增强；热脱脂速率可以在较大的范围内调整，从而调整了脱脂坯高温保持时间，通过调整热脱脂高温保持时间，可在一定范围内对脱脂坯的碳含量进行调整，增加了过程的可调控性。上述 25% H₂+ 75% N₂ 和 H₂ 热脱脂后（高温保持 1.5 h）用碳管炉进行真空烧结，所得合金的碳含量分别为 5.71% 和 5.70%，其抗弯强度分别达到 2 500 MPa 和 2 480 MPa。

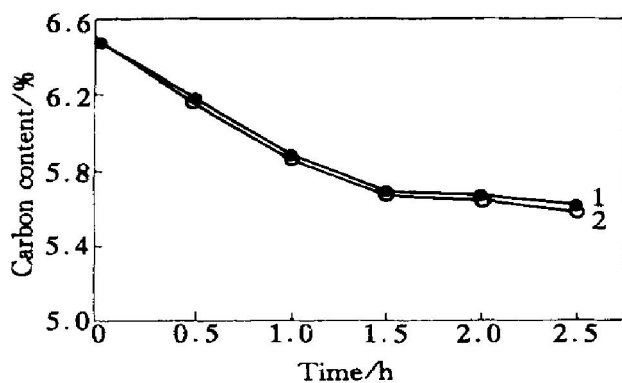


图 6 高温保持时间和脱脂气氛对脱脂坯碳含量的影响

Fig. 6 Correlation of high temperature holding time, debinding atmosphere and carbon content of as-debound specimens
1—H₂; 2—75% N₂+ 25% H₂

2.3 冷凝蒸气脱脂+ 热脱脂

溶剂脱脂+ 热脱脂工艺较一步法热脱脂工艺有明显的优点，但也有不足之处。溶剂脱脂过程中，脱脂坯直接浸泡在大量有机溶剂中，溶剂脱脂结束后脱脂坯软化，强度下降，在转移过程中容易发生变形^[5]。为了克服这个缺点，必须采用高强度、高硬度难溶组元如 HDPE、PP 等含量较高的复合粘

结剂。但是这样势必会延长后续热脱脂时间，降低生产效率，同时还会增加碳含量控制的难度。随着脱脂时间的延长，溶液中粘结剂的浓度增高，溶剂脱脂速率会降低，粘结剂的最终脱除率亦会降低。溶液中粘结剂的浓度越大，粘结剂脱除速率和最终脱除率下降幅度越大。为了解决上述问题，作者研制了冷凝蒸气脱脂装置，其示意图见图 7。该装置的工作原理如下：通过水浴加热装置和温控装置分别控制 2 个压力容器内的温度，使两容器内的温度不同，因而溶剂蒸气压不同。溶剂从蒸气压高的容器进入蒸气压低的容器则会很快冷凝在欲脱脂坯表面，溶解脱除坯体中的可溶性粘结剂。同时，容器内的一定压力的溶剂蒸气对粘结剂的脱除也起到一定的作用，这样，在冷凝溶剂和溶剂蒸气的共同作用下，粘结剂被快速脱除。该装置可通过分别调整两压力容器的温度和温度差控制溶剂冷凝速度，从而实现对脱脂速率的控制。

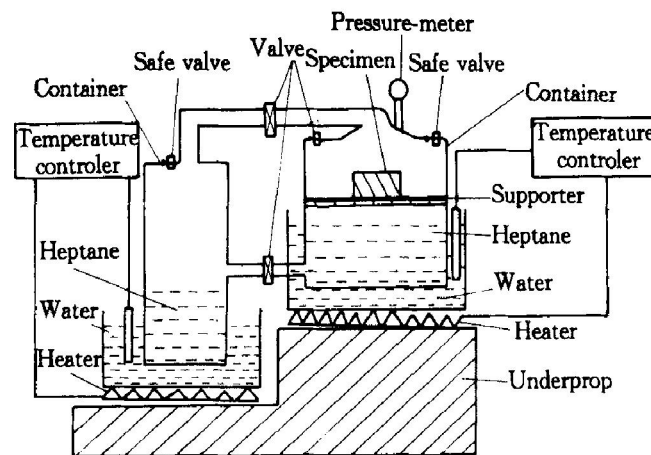


图 7 冷凝溶剂脱脂装置示意图

Fig. 7 Sketch of condensed solvent debinding device

凝脱脂时间对粘结剂脱除率及脱脂坯碳含量的影响如图 8 所示。比较图 5 和图 8，可见，脱脂初期，冷凝脱脂速率小于溶剂脱脂，但是其脱脂速率比较稳定，随时间变化不大；脱脂 5 h 后，粘结剂脱除率为 78%，高于溶剂脱脂，相应的脱脂坯碳含量为 6.36%，小于溶剂脱脂。这是因为冷凝脱脂过程中始终靠冷凝在溶剂试样表面的溶剂和溶剂蒸气共同脱除粘结剂，二者皆为溶剂，脱脂速率不受溶液中粘结剂浓度的影响，所以其粘结剂脱除速率稳定，粘结剂最终脱除率高。由于该方法避免了大量有机溶剂浸泡造成的高熔点粘结剂组元溶胀和软化现象，因而脱脂坯保形性良好，并且具有足够的强度，方便脱脂坯移动和运输。

脱脂+ 热脱脂工艺相当。

3 结论

1) N_2 热脱脂粘结剂容易以炭黑的形式残留在脱脂坯中,造成合金增碳; H_2 热脱脂导致合金脱碳;75% N_2 + 25% H_2 混合气体热脱脂既能有效地脱除粘结剂,又能保证合金碳含量相对稳定。

2) 溶剂脱脂+ 热脱脂工艺能显著缩短脱脂时间,提高生产效率,节约能源,而且由于高温保持时间短,使该方法对工艺条件的适应能力强。通过调整热脱脂高温保持时间,可在一定范围内对脱脂坯的碳含量进行调整,说明过程的可调控性好。

3) 冷凝蒸气脱脂不仅具有上述溶剂脱脂的优点,而且粘结剂最终脱除率高,脱脂坯有较高的强度,能有效地防止脱脂坯软化变形的现象。

[REFERENCES]

- [1] Sung H J, Yoon T, Ahn S. Application of PIM for manufacturing WC-Co milling inserts [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1999, 46(8): 887- 892.
- [2] German R M. Powder Injection Molding [M]. Princeton: MPIF, 1990. 10- 15.
- [3] Bankovic D R, German R M. Optimization of debinding cycles in powder injection molding [A]. Andreotti E R, Thomas G Gasbarre Proceedings of the 1990 Powder Metallurgy Conference and Exhibition [C]. Princeton: MPIF, 1990. 223- 232.
- [4] 曲选辉. 金属粉末注射成形粘结剂的发展 [J]. 粉末冶金技术, 1997, 15(1): 61- 65.
QU Xuan-hui. Advance of the binder in powder injection molding technology [J]. Powder Metallurgy Technology, 1997, 15(1): 61- 65.
- [5] Lin S T, German R M. Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent [J]. PMI, 1989, 21(5): 19- 24.
- [6] Bruhn J. MIM offers increased applications for submicron WC-10% Co [J]. MPR, 1999, 54(1): 30- 33.
- [7] German R M. Wear applications offer further growth for PIM [J]. MPR, 1999(4): 24- 28.
- [8] Li Y, Huang B, Qu X. Viscosity and melt rheology of metal injection molding feedstocks [J]. Powder Metallurgy, 1999, 42(1): 86- 90.
- [9] Martyn M T, James P J. The processing of hardmetal components by powder injection moulding [J]. Int J of

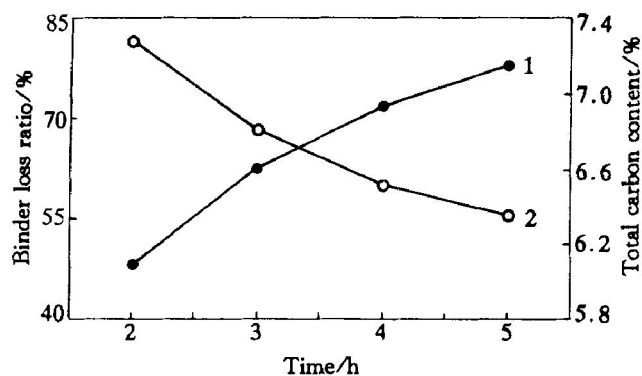


图8 冷凝脱脂时间对粘结剂脱除率及脱脂坯碳含量的影响

Fig. 8 Correlation of debinding time, binder loss ratio and carbon content of as-debound specimens

1—Binder loss ratio; 2—Total carbon content

冷凝脱脂后的脱脂坯采用2.1节中的热脱脂制度进行热脱脂,热脱脂气氛和高温保持时间对脱脂坯碳含量的影响如图9所示。根据图9脱脂坯碳含量变化可判断,当热脱脂高温保持时间为1.5 h时,脱脂坯粘结剂已基本完全脱除, H_2 和 H_2 + N_2 混合气体均能达到满意的碳含量控制。说明冷凝溶剂脱脂+ 热脱脂工艺在克服了溶剂脱脂+ 热脱脂工艺不足的同时,保留了其对工艺条件适应性强、过程的可调控性好的优点。采用25% H_2 + 75% N_2 和 H_2 气氛热脱脂后(高温保持1.5 h),脱脂坯在碳管炉中进行真空烧结,所得合金的碳含量分别为5.68%和5.67%,抗弯强度均为2 500 MPa左右,与溶剂

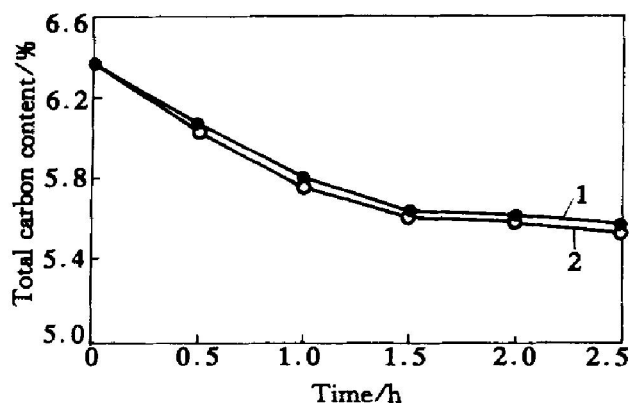


图9 热脱脂气氛和高温保持时间对脱脂坯碳含量的影响

Fig. 9 Correlation of high temperature holding time, debinding atmosphere and carbon content of as-debound specimens

1—25% H_2 + 75% N_2 ; 2— H_2

- Refractory Metals & Hard Materials, 1994, 12(2): 61–69.
- [10] Yang M-jen, German R M. Nanophase and superfine cemented carbides processed by powder injection molding [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16(2): 107–117.
- [11] Youseffi M, Menzies I A. Injection moulding of WC-6Co powder using two new binder systems based on montanester waxes and water soluble gelling polymers [J]. Powder Metallurgy, 1997, 40(1): 62–65.
- [12] Nyborg L. Guide to injection moulding of ceramics and hardmetals: special consideration of fine powder [J]. Powder Metallurgy, 1998, 41(1): 41–45.
- [13] Poniatowski D, Will G. Injection moulding of tungsten carbide base hard metals [J]. MPR, 1988, 43(12): 812–815.

Carbon control during debinding process of cemented carbide made by powder injection molding

ZHU Bao-jun¹, QU Xuan-hui^{1,2}, TAO Ying³, XIAO Ping-an¹, QIN Ming-li¹

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

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] Carbon control of WC-8% Co tungsten cemented carbide during debinding process of powder injection molding was investigated. Effects of debinding method including thermal debinding, solvent debinding and condensed solvent debinding on carbon content were studied. The results show that thermal debinding in N₂ atmosphere can not completely remove the binder, some binder residues leave behind as free carbon. Thermal debinding in H₂ causes severe carbon loss while thermal debinding in 75% N₂+ 25% H₂ atmosphere gains an ideal carbon balance. Two step debinding method such as solvent debinding plus sequent thermal debinding and condensed solvent debinding plus sequent thermal debinding can not only obviously reduce debinding time, but also endow the technology extensive flexibility to debinding atmosphere and adjustability of carbon content. Moreover, compared with solvent debinding, condensed solvent debinding can remove binder more completely and gain debound specimens with higher strength.

[Key words] powder injection molding; thermal debinding; solvent debinding; condensed solvent debinding; hardmetal; carbon content

(编辑 陈爱华)