

WC 粒度对 WC/10Co 注射成形工艺的影响

谢兴铖, 曹瑞军, 林中坤, 李 卿

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 研究了不同粒度的 WC 粉末对 WC/10Co 注射成形工艺 (PIM) 的影响, 分析了 WC 粒度对喂料流变性、注射坯质量、脱脂工艺和烧结工艺的影响机理。结果表明: WC 粒度越小, WC/10Co 喂料流变性越差, 注射坯质量越低, 溶剂脱脂速率越高, 合金形状偏差越大。超细 WC/10Co 喂料存在粉末团聚颗粒、粘结剂包裹不充分, 其热稳定性低、流动性降低 56%, 注射坯致密度下降 5%; 超细 WC-10Co 合金的线收缩率达到 20.80%, 尺寸偏差为 2.85%, 脱脂-真空烧结时易出现脱碳现象。

关键词: 粒度; WC; WC/10Co; 注射成形

中图分类号: TF125.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0147-06

随着高端制造业的不断发展, 轨道交通装备、新能源汽车、工业机器人、深海钻探装备和航空航天等行业对于工具材料的性能和形状提出了更高的要求^[1]。然而, 传统的模压-烧结技术限制了复杂形状的高性能硬质合金产品的发展和应^[2]。作为一种复杂形状近净成形技术, 粉末注射成形 (powder injection molding, PIM) 技术极大地促进了高熔点、难加工硬质合金的快速发展^[3]。

了解原料特性对于成功控制 PIM 工艺十分关键^[4-7]。硬质合金粉末多为不规则多角状, 粉末间相互摩擦大、团聚较多、堆积密度低, 导致粉末装载量低^[8]、喂料流变性差^[9]、后续脱脂和保持尺寸精度困难^[10,11]等, 尤其是, 超细 WC 粉末的振实密度仅为理论密度的 20%~30%。祝宝军等人^[12]研究了采用平均粒度 (以下均为费氏粒度) 为 2.35 μm 的 WC/8Co 混合料时注射参数对注射坯质量影响显著。范景莲等人^[13]指出采用平均粒度为 1.2 μm 的 YG10X 混合料时一步热脱脂-烧结工艺可以有效控制合金碳含量。Fayyaz 等人^[14]优化了采用平均粒度小于 1 μm 的 WC 原料时 PIM 工艺的粉末装载量、喂料流动性、注射坯质量。Xie 等人^[15,16]探讨了采用平均粒度为 0.6 μm 的 WC 原料时注射坯质量的影响因素。Amin 等人^[17,18]认为采用 250 r/min 和 90 min 高能乙醇湿磨工艺有利于 WC/9Co 混合料均匀化和细晶化, 其喂料特征对于提高合金质量非常关键。因此, 掌握 WC 粉末特征对于硬质合金 PIM 工艺的影响具有重要理论和工程意义。

本实验采用不同粒度的 WC 粉末制备 WC/10Co 喂料进行注射工艺研究, 分析 WC 粉末特性对喂料流变性、注射坯质量、脱脂工艺和烧结等过程的作用机理, 并采用其粉末特性参数建立相应的经验模型。

1 实 验

采用不同粒度的 WC 粉末制备 WC/10Co 硬质合金混合料, 其中, WC 粉末来自江西耀升钨业股份有限公司, Co 粉费氏粒度为 1 μm , 来自南京寒锐钴业有限公司, WC 粉末特性见表 1 所示。将 WC 粉末和 Co 粉配制成 WC/Co 混合料, 滚动湿磨 30 h, 干燥后, 依次过粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$ 和 $\leq 45 \mu\text{m}$ 筛, 混合料粉末特性见表 2 所示。粘结剂为 63%PW-15%PP-15%HDPE-5%DOP-2%SA (质量分数, 下同)。将混合料粉末和粘结剂在 Σ 型真空捏合机上混炼 2 h 制备喂料, 粘结剂含量为 8%。喂料经过制粒后, 在 CJ50E 型注塑成形机上注射成形, 注射坯采用溶剂脱脂+热脱脂二步脱脂方式脱除粘结剂。溶剂脱脂过程中, 以正庚烷为脱脂溶剂; 在相同实验条件下, 以 6 个试样为 1 组, 分别计算脱脂坯烘干后的粘结剂脱除率, 取其平均值作为实验结果。脱脂坯在真空烧结炉中烧结, 烧结温度为 1430 $^{\circ}\text{C}$ 。

振实密度采用 FZS4-4 振实密度仪测定, 混合料脱钴采用浓盐酸处理, DSC 分析在德国耐驰热差扫描量热仪 DSC 404 F3 上进行, 激光粒度采用 Bettersize 激光粒度分析仪测定, 密度和称重使用 AL204 分析天平测量, 抗弯强度 (TRS) 是在 Instron 材料试验机上

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 北京有色金属研究总院青年科研基金 (52147)

作者简介: 谢兴铖, 男, 1986 年生, 博士, 高级工程师, 北京有色金属研究总院, 北京 100088, E-mail: xxc1014@126.com

完成, 微观形貌观察在 JSM7000 场发射扫描电镜上进行, 维氏硬度采用 VTD552 维氏硬度计测定。

2 结果与讨论

2.1 WC 粒度对喂料流变性的影响

图 1 是不同 WC 粒度的 WC/10Co 喂料形貌图。由图可得, 随着 WC 粒度的减小, 粘结剂包裹 WC/Co 颗粒越不充分, 分布越不均匀。超细 WC/10Co 混合料 A 出现颗粒团聚现象, 比表面积大, 振实密度低, 其喂料密度相对较低, 粘结剂包裹 WC/Co 粉末颗粒不充分, 并出现包裹团聚体现象, 颗粒间的粘结剂联结作用不明显。亚微米混合料 B 含有少量团聚颗粒, 粘结剂包裹 WC/Co 颗粒较充分, 颗粒间以大团块形式相互联结。微米级混合料 C 没有明显团聚现象, 其比表面积较小, 振实密度较高, 粘结剂包裹 WC/Co 粉末颗粒充分, 并存在较多丝状结构的粘结剂, 颗粒间联结紧密。微米级混合料 D 没有发现团聚现象, 其比表面积最小, 振实密度最高, 粘结剂包裹 WC/Co 粉末颗粒非常充分, 粘结剂分布均匀, 颗粒间通过大量丝状结构的粘结剂联结, 具有较为理想的 PIM 喂料特性。

图 2 是 WC 粒度对 WC/10Co 喂料热性能影响的 DSC 分析曲线。由图可见, 随着 WC 粒度大小的改变, 喂料中粘结剂的热性能基本保持不变; 随着粒度逐渐减小, HDPE(高密度聚乙烯)熔融峰 b、PP(聚丙烯)熔融峰 c 以及其热分解温度 f 略微向低温区偏移。由于高聚物的受热性更好, 其热稳定性降低, 这有利于喂料的熔融, 但也降低了粘结剂与粉末颗粒之间的相互作用, 易引起粘结剂与粉末分离, 降低了喂料的流变性, 增加了 PIM 注射工艺的难度。这与 Yang 等人^[9]的结果一致, 超细硬质合金喂料的流变性较差, 其注射成形难度更大。

图 3 是 WC/10Co 混合料的振实密度与喂料熔体流动性的关系图。由图可得, 随着 WC 粒度的减小, 喂

料的热流动性下降, 其中, 超细 WC/10Co 喂料的热流动性急剧下降。对图中数据进行线性回归分析, 喂料流动性 ($V_f, \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) 与混合料的振实密度 ($\rho_{tp}, \text{g cm}^{-3}$) 呈线性关系:

$$V_f = 827.44 + 78.126\rho_{tp} \quad (1)$$

可见, 超细喂料熔体流动性较差, 其真实流动性仅为理论值的 44%, 即超细 WC 粉末表面积大、存在颗粒团聚等粉末特性使得超细喂料流动性降低 56%。

2.2 WC 粒度对注射坯质量的影响

图 4 是 WC 粒度与 WC/10Co 注射坯质量 (抗弯强度和密度) 的关系曲线。可见, 随着 WC 粒度的减小, WC/10Co 注射坯的密度和抗弯强度同时减小。WC 粒度越小, 混合料振实密度越低, 喂料体积越大, 喂料密度越低, 注射坯密度越低, 而超细喂料 A 的密度变化趋势与亚微米级和微米级不同。图 5 是注射坯密度与 WC/10Co 混合料振实密度的关系图。可见, WC/10Co 注射坯密度 ($\rho_c, \text{g cm}^{-3}$) 与混合料的振实密度 ($\rho_{tp}, \text{g cm}^{-3}$) 呈线性关系为:

表 1 原始 WC 粉末特性

WC powder characteristics	A	B	C	D
Fischer particle size/ μm	0.6	0.9	3.5	12.2
Laser particle size, $D_{50}/\mu\text{m}$	2.08	1.33	2.57	18.52
Tap density/ g cm^{-3}	4.46	5.26	6.17	7.69

表 2 WC/10Co 混合料粉末特性

WC/10Co powder characteristics	A	B	C	D
WC laser particle size, $D_{50}/\mu\text{m}$	1.22	0.81	1.51	2.69
Bulk density/ g cm^{-3}	1.74	2.06	2.43	2.81
Tap density/ g cm^{-3}	3.43	3.91	4.85	5.29

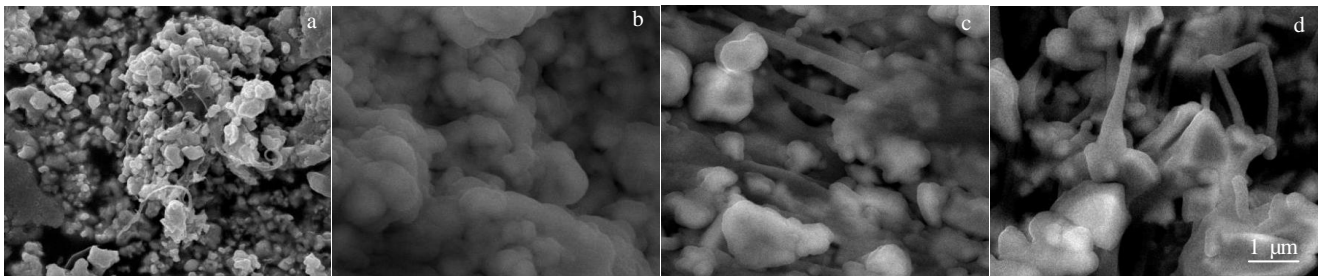


图 1 WC/10Co 喂料形貌

Fig.1 SEM morphologies of WC/10Co feedstock: (a) A, (b) B, (c) C, and (d) D

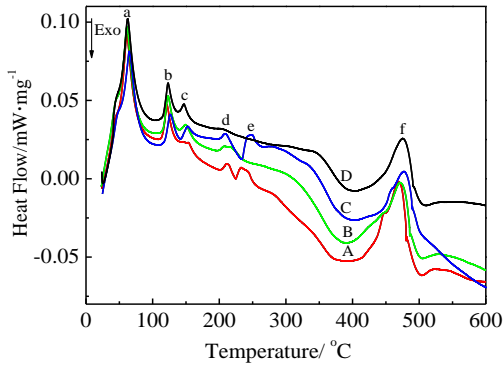


图 2 WC/10Co 喂料 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of WC/10Co feedstock

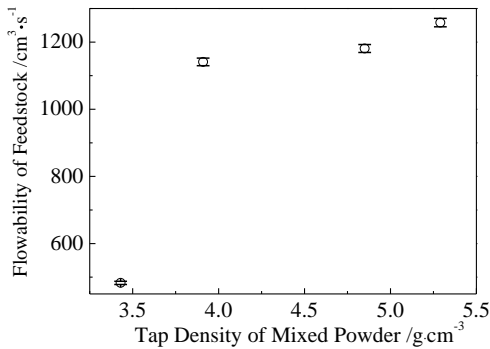


图 3 WC/10Co 混合料振实密度与喂料熔体流动性的关系

Fig. 3 Relationship between the tap density of WC/10Co powder and the flowability of feedstock

$$\rho_c = 6.906 + 0.101\rho_{ip} \quad (2)$$

而超细 WC/10Co 注射坯测量密度为 6.94 g cm^{-3} , 仅为式 (2) 所得理论值的 95%, 仅达到喂料理论密度的 91.5%。

图 6 是不同 WC 粒度制备的 WC/10Co 注射坯断口形貌。由图可得, 超细注射坯 (A) 断口形貌中, 主要存在孔隙、团聚颗粒喂料、单喂料颗粒和丝状粘结剂, 丝状结构较少, 即粉末颗粒分布不均匀, 喂料颗粒间的联结性差, 其抗弯强度低^[15]; 亚微米注射坯 (B) 断口形貌中, 主要存在孔隙、单颗粒喂料、少量团聚颗粒喂料和网状结构粘结剂, 相对于前者, 其粘结剂和粉末分布均匀, 颗粒间相互作用较强。而微米级注射坯 (C 和 D) 断口形貌中, 粘结剂紧密包裹粉末颗粒, 颗粒间网状粘结剂分布严密, 颗粒间相互作用力强, 其抗弯强度高。

综上所述, WC 粉末粒度和粘结剂的存在形态直接影响注射坯的抗弯强度。超细 WC 粉末表面积大, 喂料颗粒间粘结剂含量少, 颗粒间联结性差, 致使颗粒分散, 仍处于混合料的粉末状态, 致使注射坯致密度下降, 对 PIM 工艺增加了难度。

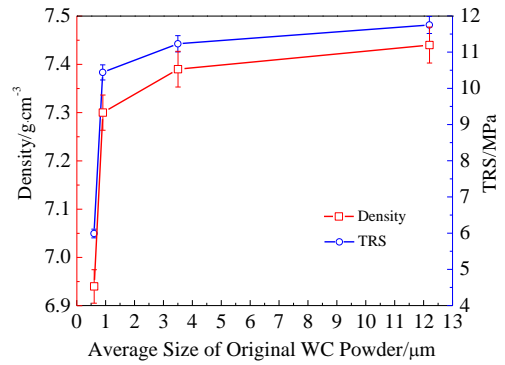


图 4 WC 粒度与 WC/10Co 注射坯质量的关系曲线

Fig.4 Relationship between the WC grain sizes and the quality of molded compacts

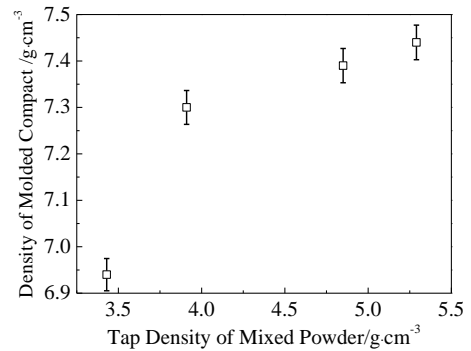


图 5 WC/10Co 混合料的振实密度与注射坯密度的关系

Fig.5 Relationship between the tap density of WC/10Co powder and the density of molded compacts

2.3 WC 粒度对脱脂工艺的影响

图 7 是 WC 粒度对 WC/10Co 注射坯溶剂脱脂速率的影响。图 7a 是可溶粘结剂脱除率与时间的关系曲线; 图 7b 是 $-\ln F$ 与 t 的关系曲线, 该图中曲线斜率越大, 其脱脂速率越高; 图 7c 是图 7b 中初始阶段 $-\ln F$ 与 t 的拟合曲线。由图 7a 和 7b 可得, 不同 WC 粒度的注射坯的可溶粘结剂脱除率与脱脂时间的关系相似, 即初始阶段可溶解粘结剂脱除速率很高, 随后脱除速率降低, 曲线趋于平缓。这是因为表面粘结剂快速溶解扩散到溶剂中, 并形成大量细孔和通道, 促进可溶粘结剂进一步溶解扩散, 其脱脂速率随着可溶粘结剂含量的降低和扩散通道的延长而不断降低^[10]。随着 WC 粒度的减小, 溶剂脱脂平均速率和总脱除率提高, 这主要是由于 WC 颗粒的比表面积增大, 其粘结剂比表面积增加, 使得可溶粘结剂与溶剂的接触面积增大; 注射坯致密度低, 注射坯中孔隙多, 易形成脱脂通道, 有利于溶剂扩散和粘结剂溶解。由图 7c 可见, 溶解脱脂初始阶段 $-\ln F$ 与 t 成一次线性关系, 结合扩

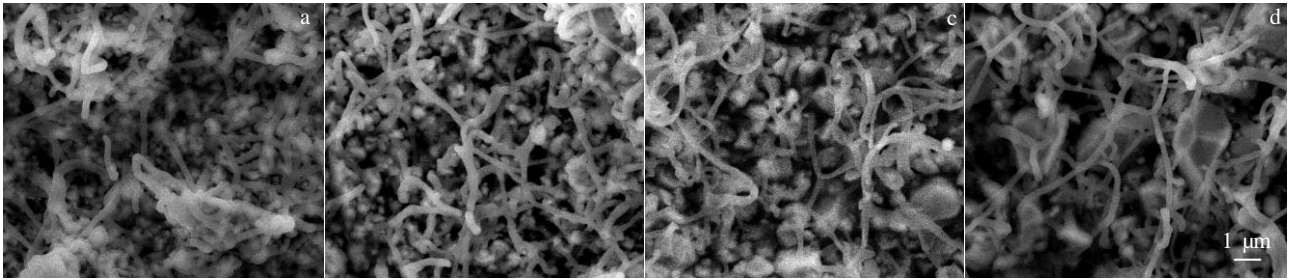


图 6 WC/10Co 注射坯断口形貌

Fig.6 SEM images of fracture micrographs for WC/10Co molded compacts: (a) A, (b) B, (c) C, and (d) D

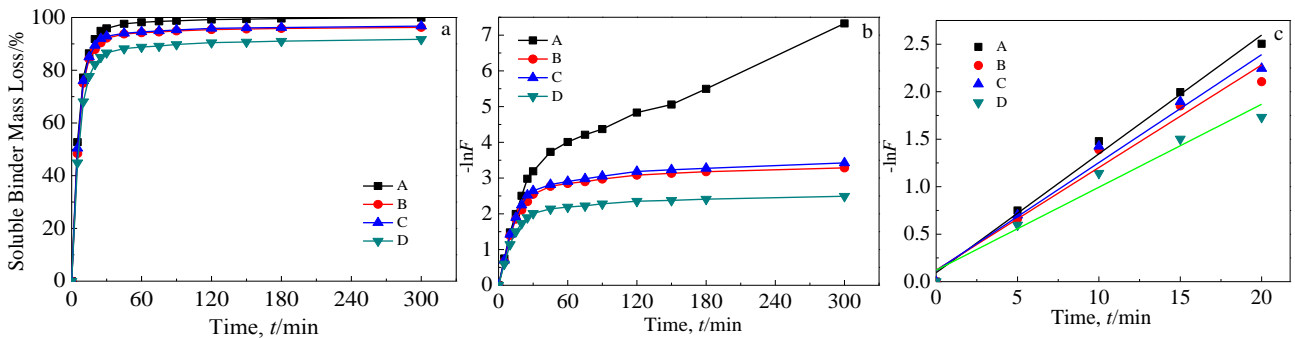


图 7 WC 粒度对 WC/10Co 注射坯溶剂脱脂速率的影响

Fig.7 Effects of WC particle sizes on solvent degreasing rate of WC/10Co molded compacts: (a) the relationship between the degreasing rate of soluble binder and time; (b) the relationship between $-\ln F$ and t ; (c) the fitting curves of $-\ln F$ and t at the initial stage

散动力学原理可知, 该阶段主要为扩散控制过程^[10], 其扩散系数在 $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 量级, 随着 WC 粒度的减小, 其扩散速度提高, 故超细 WC 有利于提高溶剂脱脂速率。

2.4 WC 粒度对合金性能的影响

图 8 是以 4 种不同粒度 WC 粉末为原料制备的 PIM 合金形貌图。由图可得, 通过 PIM 工艺制备的 WC-10Co 合金致密度高, WC 晶粒分布均匀。超细合金 A 中 WC 晶粒度细小, WC 分布均匀; 合金晶粒度与混合料中 WC 粉末平均粒度的大小相一致, 无明显晶粒长大现象。

表 3 是 PIM WC-10Co 合金性能。由表可见, 合金 A 和 B 的晶粒细小, 硬度高, 但是其线收缩率大, 达到 20.80%, 尺寸精度低^[2], 孔隙度高, 致密度偏低 (>99%),

合金碳含量偏低, 易出现脱碳现象, 形成 η 相, 合金脆性大, 导致抗弯强度低。故烧结过程中超细粉末对碳含量更加敏感, 在配碳时, 超细粉末应当比粗粒度粉末的含碳量略高, 提高合金含碳量。

随着 WC 晶粒度的下降, 合金硬度和强度提高。合金 A 的抗弯强度低于合金 B, 这是由于超细粉末的比表面积大, 团聚现象明显, 喂料中存在粉末团聚体, 影响了粘结剂和粉末的分布均匀性, 引起烧结样品不能完全致密。结合图 6, 可以发现, 高聚合物以长链状存在, 但是分布不均匀, 以粉末与高聚合物的大颗粒形态存在, 不利于提高合金致密度和尺寸精度。故对于超细 WC/Co 喂料, 需要改善粉末团聚, 提高喂料均匀性。

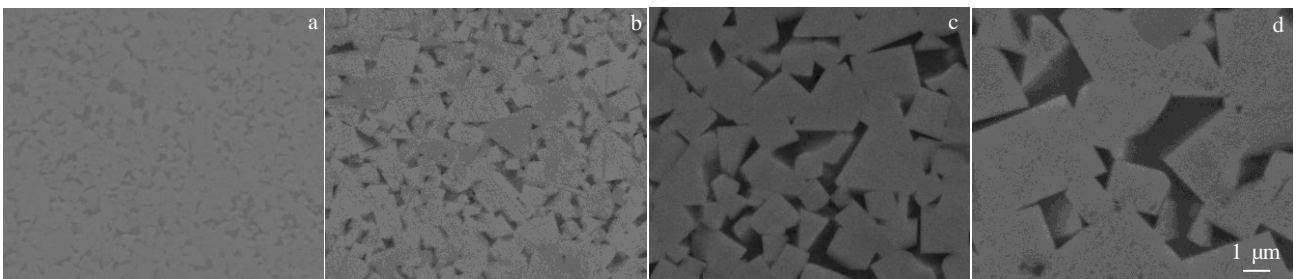


图 8 WC-10Co 合金形貌 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of WC-10Co alloys: (a) A, (b) B, (c) C, and (d) D

表3 WC-10Co 合金性能

Table 3 Properties of WC-10Co alloys

Property	A	B	C	D
WC grain size/ μm	0.32	0.60	1.05	2.11
Density/ g cm^{-3}	14.42	14.41	14.5	14.5
Hardness, $\text{HV}_{10}/\times 10 \text{ MPa}$	1776	1621	1403	1153
$K_{\text{IC}}/\text{MPa m}^{1/2}$	9.61	10.54	13.67	22.15
Relative magnetic saturation/%	76	83	88	88
TRS/MPa	1802	2014	1752	1585
Dimensional variation/%	2.85	2.97	1.83	1.02
Linear shrinkage/%	20.80	19.61	19.52	19.42

3 结 论

1) WC 粒度越小, 喂料流变性越差。超细 WC/10Co 粉末存在颗粒团聚, 粘结剂包裹 WC/Co 颗粒不充分, 喂料热稳定性低, 其喂料熔体流动性较差, 其真实流动性仅为理论值的 44%。

2) WC 粒度越小, 注射坯质量越低。超细 WC 粉末表面积大, 喂料颗粒间粘结剂含量少、联结性差, 抗弯强度低, 致密度为理论密度的 91.5%, 颗粒团聚致使超细注射坯致密度下降 5%。

3) WC 粒度越小, 注射坯溶剂脱脂速率越大。超细 WC 使得粘结剂与溶剂接触面积增大, 扩散通道增多, 溶剂脱脂注射坯溶剂脱脂平均速率和总脱除率提高。

4) WC 粒度越小, 合金性能偏低。超细 WC-10Co 合金线收缩率达到 20.80%, 尺寸精度低, 脱脂-真空烧结时易出现脱碳。

参考文献 References

- [1] Shang Feng(尚峰), Fu Jie(付杰), Qiao Bing(乔斌) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2017, 45(5): 63
- [2] Zhu Baojun(祝宝军), Qu Xuanhui(曲选辉), Tao Ying(陶颖) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2002, 7(3): 247
- [3] Qu Xuanhui(曲选辉), Zhong Wei(钟伟), Li Yimin(李益民)

et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(5): 332

- [4] Shahbudin S N A, Othman M H, Amin S Y M *et al. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2017, 226: 1
- [5] Jamaludin K R, Muhumad N, Rahman M N A *et al. Journal of Mechanical Engineering*[J], 2008, 5(1): 59
- [6] Prathabro M, Amin S Y M, Ibrahim M H I. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2017, 165: 1
- [7] Abdoos H, Khorsand H, Yousefi A A. *International Journal of Materials Research*[J], 2017, 108(3): 237
- [8] Hausnerov á B. *Polimery*[J], 2010, 55(1): 3
- [9] Yang M J, German R M. *International Journal of Materials Research*[J], 1998, 16(2): 107
- [10] Gao Jianxiang(高建祥), Qu Xuanhui(曲选辉), Zhao Sai(赵赛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 934
- [11] Fan Jinglian(范景莲), Li Zhixi(李志希), Chen Huichao(成会朝). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(1): 74
- [12] Zhu Baojun(祝宝军), Qu Xuanhui(曲选辉), Tao Ying(陶颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(3): 232
- [13] Fan Jinglian(范景莲), Liao Xuesong(廖雪松), Chen Huichao(成会朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(12): 2236
- [14] Fayyaz A, Muhamad N, Sulong A B *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(3): 3605
- [15] Xie X C, Lin C G, Jia C C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 48: 305
- [16] Xie Xingcheng(谢兴铖), Lin Chengguang(林晨光), Jia Chengchang(贾成厂) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3202
- [17] Amin S Y M, Muhamad N, Jamaludin K R *et al. Applied Mechanics and Materials*[J], 2012, 110-116: 1425
- [18] Amin S Y M, Muhamad N, Jamaludin K R *et al. Sains Malayysiana*[J], 2014, 43(1): 123

Effects of WC Particle Size on WC/10Co Injection Molding Process

Xie Xingcheng, Cao Ruijun, Lin Zhongkun, Li Qing

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The effects of different WC particle sizes on WC/10Co injection molding process (PIM) were investigated. The influence mechanisms of WC particle size on feedstock flowability, molded compact's quality, degreasing process and sintering process were analyzed. The results show that as the WC particle size decreases, the flowability of WC/10Co feedstock, the molded compacts' quality and the dimensional accuracy decrease, while only the solvent degreasing rate increases. For the ultrafine WC/10Co feedstock with powder agglomerated particles and insufficient binder coating, the heat stability is lower and the flowability reduces by 56%, which reduced the density of molded compacts by 5%. As to as-sintered ultrafine WC-10Co which is prone to be decarburization during degreasing-vacuum sintering, the line shrinkage is 20.80% and the dimensional deviation is 2.85%.

Key words: particle size; WC; WC/10Co; injection molding process

Corresponding author: Xie Xingcheng, Ph. D., Senior Engineer, Powder Metallurgy and Special Materials Research Department, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241200, E-mail: xxc1014@126.com