



doi:10.3969/j.issn.1003-7292.2009.03.008

一种新型超细硬质合金棒料挤压成形剂的设计

孙 丹 张鹤年 孙卫权 李广生

(上海材料研究所,上海,200437)

摘 要 阐述了超细晶粒硬质合金棒料挤压成形剂所需具备的特性和成形剂体系的设计原则,据此设计了三组元的挤压成形剂,并对各组元的成分和配比进行了合理选择。由此制得超细晶粒硬质合金棒料经检测和用户试用,其性能与采用冷等静压成形工艺生产的棒料相当。

关键词 超细晶粒硬质合金棒料;挤压成形;成形剂

超细晶粒硬质合金由于其同时具有高硬度和高强度的特性,因此成为近年来硬质合金材料的主要发展方向之一。随着先进制造技术、大型流水生产线和各类精密高速加工中心的广泛应用,对高性能加工刀具的需求大幅增长,从而带动了对超细晶粒硬质合金棒料的需求。粉末挤压成形(PEM)技术是在金属材料和高分子材料加工的挤压工艺基础之上发展起来的。该技术的主要优点有^[1]:可生产等截面、形状比较复杂的硬质合金棒料,长度几乎不受限制,特别是带内冷却孔的棒料;棒料的粗细均匀,外径接近于最终产品尺寸,可有效减少加工余量,从而节约原材料和加工成本;与模压成形或冷等静压成形技术相比,可显著提高生产效率。因此,粉末挤压成形技术已成为制取硬质合金棒料的最重要方法,得到了广泛应用。

成形剂的选择是超细晶粒硬质合金棒料挤压成形技术的核心和关键。成形剂的合理选择可使喂料在挤压过程中获得最佳的流变性能从而得到优质挤压坯料,使坯料在成形后维持所需要的形状,提高固体粉末装载量,减小产品尺寸偏差,同时在脱脂阶段成形剂能快速、顺利的脱除^[2]。

1 成形剂应具备的特性

由于成形剂在挤压坯料中的体积分数高达30%~60%,因此,成形剂的选择对喂料的混炼温度和时间、挤压温度、脱除工艺等挤压工艺参数起着决定性影响,如选择不当可能造成各种缺陷^[3-6]。理想的成形剂所需具备的特性以及成形剂选择不当可能造成的产品质量缺陷分别如表1和表2所示。

2 成形剂体系的设计原则

新型成形剂最早由德国人发明,此后国外各大硬质合金公司和研究机构相继开发了许多各具特色的成形剂体系,一般均包含了三种组元的复合成分^[3-5],即增塑组元、粘结组元和活化组元。这三种组元的具体配比根据各组元对挤压棒坯的流变特性、脱除行为等的影响来确定。在棒坯挤压过程中,增塑组元对棒坯的运动起着主导作用;粘结组元则可形成网络骨架,即当增塑组元脱除后,由粘结组元支撑棒坯形状;活化组元可增强成形剂和粉末之间的粘附力。

实验采用的成形剂体系也由上述三组元组成,其设计原则为:①各组元之间不会发生化学反应;②增塑组元主要考虑其脱除特性,采用低分子量物质;③粘结组元考虑其应具有一定的柔软性和弹性,采用高分子聚合物;④活化组元在成形剂和粉末之间

作者简介:孙丹(1976-),男,大学本科,工程师,现就职上海材料研究所科技开发部副主任、硬质合金材料事业部副主任,主要研究方向:硬质合金工艺研究和硬质合金生产、科研管理

本资料版权归原版权所有,只用于学习交流,不得用于商业目的。

<http://www.chinatungsten.com>

表 1 理想的成形剂应具备的要求

工艺要素	要 求
流动性	在挤压温度下的粘度小,且粘度的波动小;冷却后有一定的刚性和强度;分子量小。
与硬质合金粉末的反应	与粉末的粘合性好且润湿角小;与粉末有毛细作用;化学惰性。
脱除过程	由不同特性的多组分组成;分解物无毒、无腐蚀;低灰分;分解温度高于挤压温度和混炼温度。
制备过程	价格低廉;安全无污染;室温稳定性好,保质期长,不吸湿;无挥发;高导热性;低膨胀系数;溶于一般溶剂。

表 2 成形剂选择不当可能造成的产品质量缺陷

工序	成形剂的行为	选择不当可能造成的缺陷
挤压	使粉末产生流动性,成形后维持棒坯形状。	流变性差,易产生棒坯表面微裂纹。
脱除	脱除完全;脱除过程保持棒坯不变形、不破坏。	残留多;脱除时间长;易产生棒坯表面鼓泡、开裂变形。
烧结	碳残留及灰分少。	碳残留及灰分大,使棒料质量不稳定。

起润湿、联结作用,采用有机低分子量物质;⑤各组元之间混合性好,可相互熔融;⑥各组元应结构简单,脱除后残留少;⑦无毒、无腐蚀,不构成环境污染,不易燃易爆;⑧货源丰富,价格低廉。

3 成形剂各组元的设计

表 3 列出了一些可作为成形剂组元的物质。

3.1 增塑组元的设计

增塑组元在成形剂中所占比例最大,其主要作用是粉末提供流动性。为此要求增塑组元具备的物理性能有:常温下为固态,挤压温度下为近液态,且黏度低,容纳粉末能力强但不与之反应。符合这种要求的物质很多,如石蜡、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、丁四醇、戊二醇、环己二醇等。根据增塑组元的不同,成形剂可分为石蜡基、油基、聚合物基等。研究表明:油基流动性好,黏度低,挤压范围宽,但易产生固液相分离,且挤压棒坯强度低;而聚合物基挤压棒坯强

度高,维形性好,但装载量低,脱脂慢;蜡基介于二者之间。

考虑到分子量低,黏度低,流动性好,成本低,脱除工艺简单,无污染,与粉末润湿性好等综合因素,选择石蜡作为增塑组元。

在研究中发现,石蜡作为增塑组元占整个成形剂体系的绝大部分,如脱除时集中在一个较狭小的温度范围,容易引起棒坯的鼓泡、开裂等缺陷。经过试验,最终确定了增塑组元由固体石蜡(SPW)和液体石蜡(LPW)共同组成,这样由于熔点的不同,可将其在一个较宽的温度区间内先后缓慢均匀的脱除。

3.2 粘结组元的设计

粘结组元由高聚物构成。由于成形剂的制备,是通过粘结组元与增塑组元采用加热熔融或溶剂溶解的方法完成,因此两组元间的互混性很重要,一般应达到各组元间的分子级混匀。

在研究过程中发现低密度聚乙烯(LD-PE)作为粘结组元,其维形作用不佳,且容易和石蜡产生相分离;而聚苯乙烯(PS)则需要用苯乙烯溶解才能达到

表 3 可供选用的成形剂组元

名称	化学结构式	密度/(g/cm ³)	比热/[kJ/(kg·K)]	导热系数×10 ⁻² /[W/(m·K)]	熔点/°C
固体石蜡 SPW	C _n H _{2n+2} (20≤n≤38)	0.87	2.2	27.8	48~50
液体石蜡 LPW	C _n H _{2n+2} (11≤n≤24)	0.84	--	--	<5
聚苯乙烯 PS	[CH(C ₆ H ₅)-CH ₂] _n	1.05	1.34	12.6	
低密度聚乙烯 LD-PE	[CH ₂ -CH ₂] _n	0.92	2.09	33.5	
高密度聚乙烯 HD-PE	[CH ₂ -CH ₂] _n	0.96	2.56	48.2	~135
聚丙烯 PP	[CH ₂ -CH(CH ₃)] _n	0.91	1.93	23.2	~170
聚甲醛 POM	[CH ₂ -O] _n	--	--	--	
聚砜烯 PTR	--	0.96~0.98	--	--	
邻苯二甲酸二丁脂 DBP	C ₆ H ₄ (COOC ₄ H ₉) ₂	--	--	--	
硬脂酸 SA	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	0.96	--	--	70
聚丁二烯	[CH ₂ -CH=CH-CH ₂] _n	0.905	--	20.8	
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 EVA	--	0.93	--	--	~80

分子级混匀,成本较高,安全性低。因此,最终确定的粘结组元为高密度聚乙烯(HD-PE)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)共混。此粘结组元在常温下具有较高的弹性模量和较低的热膨胀系数,性质稳定,不溶于一般的常见溶剂,且与作为增塑组元的石蜡容易共混,通过熔融法,两者可达到分子级的混匀。

3.3 活化组元的设计

在喂料制备过程中,活化组元可以增强成形剂与粉末颗粒表面的粘附能力,并使粉末表面获得完全润湿;同时还在喂料颗粒之间,以及颗粒与挤压模壁之间起到润滑作用。

常用活化组元分两种:极性高分子蜡或极性低分子有机物。由于前者的弥散性不如后者,因此选择极性低分子有机物硬脂酸(SA)作为活化组元。SA含有亲油和亲水分子团,后者能吸附在粉末颗粒上,前者则可溶解于成形剂的其他组元中起承接作用,从而使气相和液相间、液相和粉末间的表面张力都减小,进而使粉末在成形剂中的扩散系数增大;此外,SA属于负离子表面活性剂,可被粉末中带正电荷的金属氧化物所吸引,润湿性更好。

3.4 各组元配比

经过大量的流变性能及挤压试验,最终确定的成形剂三组元质量分数为:①增塑组元(SPW+

LPW):60%~80%;②粘结组元(HD-PE+EVA):10%~30%;③活化组元(SA):5%~10%。

4 成形剂使用效果

采用平均粒径为0.6~0.8 μm 的WC粉末(添加一定比例的VC和 Cr_3C_2 作为晶粒长大抑制剂),平均粒径为0.9 μm 的Co粉,湿磨后制得WC-10%Co硬质合金混料。之后经蒸干并加入已制备好的挤压成形剂,经混炼后制得喂料。喂料在柱塞式挤压机中挤出形成棒坯。棒坯经溶剂脱脂、热脱脂,并经一定烧结工艺烧结、低压处理后,制得 $\Phi 6.1\text{ mm}$ 、 $\Phi 7.1\text{ mm}$ 、 $\Phi 8.1\text{ mm}$ 等规格的超细晶粒硬质合金棒料成品。

将 $\Phi 8.1\text{ mm}$ 规格棒料经线切割、磨加工后制得国标A型抗弯试样,测试其物理机械性能,数据见表4。试样的金相组织照片见图1。

采用冷等静压成形工艺生产的同牌号、同规格超细晶粒硬质合金棒料,其机械物理性能数据见表5。

以上检测结果表明,使用新型成形剂制得的超细晶粒硬质合金棒料,微观组织无明显缺陷、晶粒均匀细小,硬度和抗弯强度可同时达到较高水平。

对两种棒料进行钻削试验,试验参数及结果见

表4 挤压棒料的物理机械性能

试样编号	密度/(g/cm^3)	硬度(HRA)	抗弯强度/MPa	矫顽磁力 H_c /(KA/m)	钴磁值 $\text{Com}/\%$
1	14.4	92.0	3 870	19.3	9.42
2			3 720		
3			3 970		
4			4 180		
5			3 960		



(a) 抛光态



(b) 腐蚀态

图1 抗弯试样的金相组织

本资料版权归原版权所有人所有,只用于学习交流,不得用于商业目的。

<http://www.chinatungsten.com>

表 5 冷等静压成形棒料的物理机械性能

试样编号	密度/(g/cm ³)	硬度(HRA)	抗弯强度/MPa	矫顽磁力 Hc/(KA/m)	钴磁值 Com/%
1	14.39	92.0	3 850	19.8	9.90
2			3 770		
3			3 700		
4			4 210		
5			3 920		

表 6 刀具钻削试验参数及结果

刀具编号	切削速度 v/(m/min)	进给量 f/(mm/r)	切削深度 a _p /mm	钻孔数量(个)	备注
1	67	0.15	36	3 020	挤压棒料
2	67	0.15	36	2 987	挤压棒料
3	67	0.15	36	3 108	冷等静压棒料
4	67	0.15	36	3 035	冷等静压棒料

注:刀具型号为 78-27C250005/2;工件材质为 HT

表 6。结合小批量提供用户试用后证明,该棒料性能与采用冷等静压成形工艺生产的超细硬质合金棒料性能相当。

5 结论

- 1) 成形剂的选择是超细晶粒硬质合金棒料挤压成形技术的核心和关键。
- 2)通过增塑、粘结、活化三组元的成形剂体系设计,以及各组元成分和配比的合理选择,可得到良好的硬质合金棒坯挤出和成形剂脱除效果。
- 3)经一定的挤出、成形剂脱除和烧结、低压处理过程后,可制得性能优良的超细晶粒硬质合金棒料。

参考文献

[1] 黄伯云,周继承,等.硬质合金的挤压成形和注射成形技术[J].高技术通讯,1998,8(3):54-57

[2] 李志希,范景莲,等.超细 WC-Co 硬质合金注射成型技术的研究现状[J].粉末冶金工业,2004,14(3):23-28

[3] 张卫丰,邵刚勤,等.硬质合金棒材成型技术进展[J].粉末冶金工业,2003,13(6):37-40

[4] Konrad Friedrichs,等,张桂香,译.带冷却孔钻头用硬质合金棒材裂纹消除与挤压工艺[J].国外难熔金属与硬质材料,2001,17(1):36-39

[5] 周继承,黄伯云.增塑粉末挤压成形新技术[J].中国有色金属学报,2002,12(1):1-13

[6] 赵泉良.带内冷却液螺旋孔硬质合金钻头毛坯的挤压成型及相关技术探讨[J].硬质合金,1999,16(4):232-237

(2009-07-07 收稿;2009-07-14 修回)

Designing on New Binders for Ultrafine Cemented Carbide Bar Extrusion Molding

Sun Dan Zhang Henian Sun Weiquan Li Guangsheng
(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437)

ABSTRACT The properties required of binders for ultrafine cemented carbide bar extrusion molding and the design principle of binder system are illustrated. Based on the results, new binders composed of three components were designed. The element and mixture ratio of every component were selected reasonably. According to performance test and user trial, the ultrafine cemented carbide bar manufactured by CIP process using the new binders has the similar behavior.

KEY WORDS ultrafine cemented carbide bar, extrusion molding, binder