

硬质合金棒材成型技术进展

张卫丰, 邵刚勤, 易忠来

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 综述了硬质合金棒材成型的传统工艺、现代挤压成型工艺及其发展现状, 重点论述了挤压成型的关键技术。

关键词: 硬质合金; 棒材; 成型; 进展

中图分类号: TF125.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1006-6543(2003)06-0037-04

PROGRESS IN MOLDING OF CEMENTED CARBIDE RODS

ZHANG Wei-feng, SHAO Gang-qin, YI Zhong-lai

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis & Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei 430070, China)

Abstract: The traditional molding techniques and the state-of-art powder extrusion molding for cemented carbide rods and their status, are reviewed. The key techniques of powder extrusion molding are discussed in details.

Key words: cemented carbide; rod; molding; progress

硬质合金棒材因其特殊的耐磨蚀、高硬度、优良的断裂韧性和抗压强度使其在金属加工、电子工业、木材加工、航空航天业及医学等领域得到了广泛应用, 是制造印刷电路板微钻、铣刀、铰刀、阶梯刀具、长杆刀具、丝锥和点阵打印机打印针等的理想前期材料^[1-4]。随着科技的发展, 硬质合金棒材的需求量越来越大, 成型技术由冷等静压、模压等传统工艺发展到更为现代、经济的挤压成型工艺, 质量越来越好, 品种越来越多。

1 硬质合金棒材成型的传统工艺

传统工艺可分为冷等静压(Cold isostatic pressing, CIP)和模压等工艺。虽然已很少用, 但在某些特定场合它又必不可少^[5]。

1.1 硬质合金棒材成型的 CIP 工艺

1.1.1 压割法

把研磨后过筛的碳化物粉末压制成块状, 然后进行冷等静压处理, 再进行后续加工^[2,5]。在此工艺中, 只要少量的塑化剂, 如石蜡、聚乙醇等。如果冷等静压的压力足够高(400 MPa), 甚至可不加粘结剂。这种方法成型的棒材, 表面非常粗糙, 成品前, 必须进行磨削和车削加工。

1.1.2 湿袋法

模具处于高压液体中均匀受压(约 200 MPa), 试件尺寸受模腔限制, 不适于批量生产, 主要用于大直径棒材^[6](图 1)。

1.1.3 干袋法

它以不同的流体作传压介质, 模具是半固定式的, 坯料的添加和取出都在干燥状态下操作。自动

收稿日期: 2003-05-15

基金项目: 国家 863 纳米材料专项(2002AA302504)及湖北省科技攻关资助项目(2001AA101B03)

作者简介: 张卫丰(1978-), 男(汉), 湖北省丹江口市人, 硕士研究生, 主要从事超细硬质合金成型和烧结工艺研究。

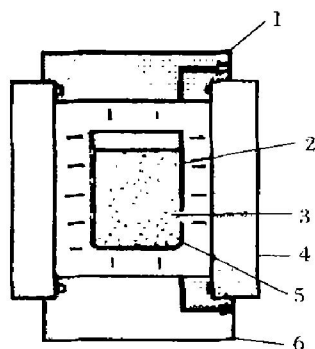


图 1 湿袋法冷等静压工艺示意图

1. 顶盖; 2. 橡胶模; 3. 粉料; 4. 高压圆筒;
5. 压力传递介质; 6. 底盖

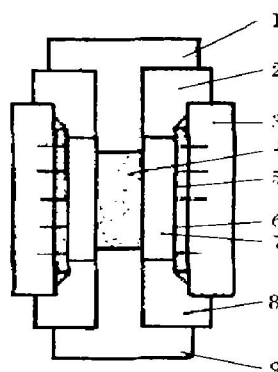


图 2 干袋法冷等静压工艺示意图

1. 上活塞; 2. 顶盖; 3. 高压圆筒; 4. 粉料; 5. 加压橡皮;
6. 压力传递介质; 7. 成型橡皮模; 8. 底盖; 9. 下活塞

化程度较高, 操作周期短, 适用于批量成型^[2, 6] (图 2)。这种方法成型的棒材长度比机械模压法长些 (最长达 400 mm), 成型时使用少量 (1% ~ 1.5%) 石蜡或聚乙烯醇。

另外, 采用干袋法能制造带有冷却孔道的棒材^[7]。在毛坯的外表面加工出螺旋槽, 在螺旋槽内放入弹性纤维, 将其放到模体中, 毛坯与模体之间的间隙用粉体填充, 然后对干袋模体施压, 以使毛坯和颗粒相互对压在一起, 使槽内的弹性纤维剧烈变形。在随后的脱蜡和烧结过程中, 成型剂从粉体、毛坯和弹性纤维上蒸发, 这样就制成了带有冷却孔道的棒材。由于制造方法以及毛坯的软性, 所制造的冷却孔道的位置精度不高。

1.2 硬质合金棒材成型的模压工艺

棒材的模压成型工艺可分为水平方向压制和垂直方向压制两种。

1.2.1 水平方向压制

将模具的上、下冲头做成能成型出截面为圆形的棒材形状, 在冲头之间压制粉末。此工艺所成型的棒材长度易受模具和压机尺寸的限制。由于半圆形上、下冲头对粉末颗粒施加的压力不均匀, 在毛坯分型处可观察到空隙的产生, 而这种空隙在烧结过程中难以闭合, 并且有可能使该处钴浓度增加, 因而易产生所谓的“裂缝”。

1.2.2 垂直方向压制

与水平方向压制工艺类似。其特征是所成型的棒材受压机行程的限制, 并且在垂直方向难以顶出。

据报道, 德国的 G-Elit 厂^[1]应用多孔模进行定长棒材 (用于制造钻头和立铣刀) 的批量模压成型, 它们的直径一般在 5~25 mm 之间, 最大直径可达

38 mm, 长度为 105 mm, 产量可达 10~15 t/月。

2 硬质合金棒材成型的现代挤压工艺

用传统工艺成型棒材容易产生“裂缝”, 并且成型成本相当高。所以, 硬质合金成型者都在试图寻找更为经济和质量更好的工艺。据统计, 目前世界上 70% 以上的棒材采用的是挤压成型工艺^[3]。

由于能在高的静压力下获得大的变形, 以及具有可连续成型等技术和经济上的优点, 挤压技术在材料加工中得到了广泛应用。它不仅可用来成型棒、管、线材, 而且可制备各种异形材和复合材。挤压技术的一个分支—粉末挤压成型 (Powder Extrusion Molding, PEM)^[8], 是粉末与一定量的粘结剂、增塑剂等组成的混合物, 经挤压模孔挤成所需形状和尺寸的坯件。它是传统塑料成型工艺和现代粉末冶金技术相结合的产物, 可用以成型等截面而长度不受限制的异形件, 可在低温、低压下操作。

近年来, 国内外不论在挤压工艺还是在挤压设备方面都取得了很大的进展, 能挤压的制品的品种日益增多, 质量不断提高。

2.1 硬质合金棒材 PEM 工艺的技术特点

PEM 的基本工艺流程如图 3 所示。它具有产品长度不受限制、纵向密度比较均匀、成型连续性强、效率高等优点。

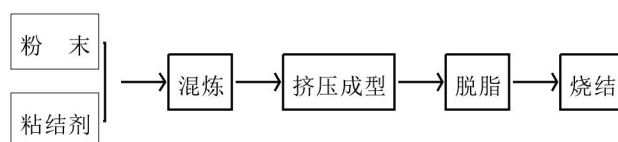


图 3 PEM 工艺流程

2.2 硬质合金棒材 PEM 工艺的发展现状

20 世纪 80 年代以来,粉末塑化体挤压成型采用了以双螺杆真空挤压机为代表的连续挤压设备,其自动化程度、工艺过程控制精度都有了大幅度的提高,并大量采用了光电子监控、计算机在线适时控制等智能化部件,从而进一步方便了操作,大大提高了成型能力。随着新一代挤压设备的出现与不断发展,PEM 工艺技术水平也不断提高^[9],目前已能挤出直径为 0.5~40 mm 的棒材。产品有电路板微型钻头、计算机打印针等电子工业用精密部件,汽车联合杆等粉末冶金产品以及传统使用领域中的多种零部件。

美国 ATM^[10]公司以 WC-Co 混合料挤压成用于印刷电路板钻孔的微型麻花钻。德国 Konrad Friedrichs 公司^[3~5]成型出了带螺旋冷却液孔的各种碳化物-钴棒材,最大直径达 38 mm,钴的质量百分比为 6~15,最小晶粒可达 0.5 μm 。德国的 G-Elit 厂^[1]已能成型出烧结后长达 2 100 mm 的棒材。德国 Friedrichs 博士对主要用于钻头、立铣刀、铰刀、打印针和丝锥的硬质合金棒材产量的快速增长作过一些有趣的统计。1998 年,世界总产量已增长到 6 500 t,其中不带孔的为 4 900 t,带平行或螺旋冷却剂孔的为 1 600 t,这大约为全球高速钢棒材年需求量的 5%~7%。1999 年至 2000 年的 12~15 个月里,硬质合金棒材的产量已翻番,达到 13 000 t,更大程度地取代了高速钢,在硬质合金产业里占据越来越重要的地位^[3,5]。

国内多家大学和研究单位都已开展了硬质合金的挤压成型工艺研究,已有多家成型企业引进了先进的挤压设备,可成型出一定品种和数量的挤压制品^[11],但无论是在产品质量还是品种数量方面,与国外相比还有相当大的差距。

2.3 硬质合金棒材 PEM 工艺的关键技术

正如图 3 的工艺流程图所示,硬质合金棒材的最终产品性能涉及到原始粉末、粘结剂、混炼、挤压、脱脂、烧结等环节。

2.3.1 粉末

现有 WC-Co 制粉技术已不是限制 PEM 工艺应用于硬质合金棒材的主要因素。瑞典 Sandvik 公司以气相还原碳化技术、日本住友电气和东京钨公司^[12]以回转炉直接还原碳化(1 350~1 650 $^{\circ}\text{C}$)技术、美国 OMG 公司以快速碳热还原(1 500~2 000 $^{\circ}\text{C}$)技术(从 Dow 化学公司^[13]购买)生产亚微/纳米

的 WC 粉末;美国 Nanodyne 公司^[14~16]以喷雾-热转换技术生产 WC-Co 纳米复合粉末(从 Rutgers 大学购买)。国内从事亚微/纳米 WC 粉末研制的单位较多,但进行 WC-Co 纳米复合粉末研制的单位不多^[17~20]。

2.3.2 粘结剂

粘结剂的体系随着 PEM 工艺的发展不断更新,且日益复杂化。合理设计的体系,必须在满足成型过程中粉料流动性要求的前提下,充分考虑脱脂过程对挤压棒材性能的影响,将成型剂的选择和配方与成型剂的脱除以及最终产品的性能结合起来。早期粘结剂的体系主要以石蜡为主,目前则向多组元方向发展^[21,22]。如国外的两组元成型剂 LDPE(低密度聚乙烯)/SA(硬脂酸)和 PP(聚丙烯)/SA(硬脂酸),国内的三组元成型剂 20/SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物)+75/PW(石蜡)+5/SA(硬脂酸)等。

2.3.3 混炼

混炼是改善粉末流动性和完成分散的一个复杂过程,在该工序中必须使成型剂完全均匀地与粉末包覆、混合成具有优良流变特性的粉末料。混炼不充分、混炼的时间、温度、方式等,控制不当是导致成型不好的重要原因。只有通过混炼过程得到最佳流变性能的粉料,才可能成型出内部无裂纹、表面光滑的棒体生坯。

2.3.4 挤压

棒材挤压成型的关键是模具设计^[23]。尽管目前已能成型直径从 0.5 mm 到 40 mm 的棒材,而且在改进精度方面取得了重要进步,然而大多数模具设计仍然是凭经验,CAD 系统难以很好地应用于 PEM。随着挤压流变学理论的研究及经验的积累,模具设计和制作的时间将会大大减少,也将会更多地使用多模腔模具以提高挤压效率。同时,随着科技的发展将使得预压压力、挤压压力、挤压速度、挤压温度等,影响棒材质量好坏的多个因素建立起联系,从而确定出最佳工艺方案。

2.3.5 脱脂

脱脂对于保证棒材的质量极为重要。一般地,粘结剂占成型棒坯体积的 40%~60%,重量的 6%~10%,在脱脂过程中成型棒坯极易出现宏观和微观缺陷。升温速率、保温温度及时间、环境气氛、成型剂配方,均是该过程的重要影响因素。常用的脱脂方法有热脱脂、溶剂脱脂、催化脱脂、虹吸脱

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。

脂及超临界流体萃取等。不同脱脂方法各有其优缺点, 仅仅采用一种方式较难将成型剂全面脱除, 具体选用何种脱脂方法, 可根据不同的成型剂配方, 多种脱脂方式联合使用。

2.3.6 烧结

烧结是棒材 PEM 成型工艺的最后一道环节, 它扮演一个使产品致密化和化学性质均匀的角色, 对产品的性能和精度有非常重要的影响。由于在 PEM 工艺中采用了大量粘结剂, 烧结时收缩非常大(线收缩率一般达 12%~18%), 这样就存在一个变形控制和尺寸控制的问题, 再加上 PEM 成型的棒材是异形件, 这个问题就显得更加突出。

特别地, 烧结温度、气氛、升温速度、碳量控制等对产品精度和性能影响极大。目前, 棒体烧结多采用真空烧结+HIP(热等静压)^[1]和低压烧结。等离子放电烧结(SPS)、微波烧结等一些具有快速、低温、均匀等优点的烧结技术已成为新的研究热点。

3 结 语

综上所述, 冷等静压、模压是硬质合金棒材成型的传统工艺, 一般只用于特殊场合。与冷等静压、模压传统工艺相比, 粉末挤压成型(PEM)工艺具有成本低、成型效率高的优点, 已成为最主要的硬质合金棒材成型方法, 有着广泛的发展前景。但目前我国与发达国家相比差距甚大, 在挤压流变学基础理论研究、新成型剂体系开发、成型工艺和设备配套技术研究方面, 我们还应作出更大的努力, 从而生产出性能优异的、用于高技术产业中的硬质合金棒材。

参考文献

- [1] Brookes K. Leading Europe in extruded carbide[J]. MPR, 2002, 57(1): 26-29.
- [2] Friedrichs K et al. 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.
- [3] 余建芳. 硬质合金棒材的质量与使用的螺旋挤压机的尺寸和性能的函数关系[J]. 硬质合金, 2001, 2: 113.
- [4] 余建芳. Konrad Friedrichs 公司快速发展[J]. 国外难熔金属与硬质材料, 2000, 16(1): 62-63.
- [5] Brookes K. Optimised hardmetals: pick of the papers at plansee[J]. MPR, 2002, 57(1): 30-34.
- [6] 张超凡. 硬质合金成型方法的进展[J]. 硬质合金, 1987, 3: 28-35.
- [7] Friedrichs K et al. Avoidance of cracks with the extrusion

pressing of carbide rods with cooling channel borings[J]. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 1997. 1.

- [8] Roberts P R, Ferguson B L. Extrusion of metal powders[J]. Int. Materials Reviews, 1991, 36(2): 62-79.
- [9] Friedrichs K A. 13th International Plansee Seminar 93[J]. Plansee Metall AG, 1993, 2: 468.
- [10] 黄伯云, 周继承, 等. 硬质合金的挤压成型和注射成型技术[J]. 高技术通讯, 1998, 3: 54-57.
- [11] 许锁川. 硬质合金打印针制取工艺[J]. 硬质合金, 1996, 13(3): 146-150.
- [12] Fukatsu T, Kobori K, Ueki M. Micrograined cemented carbide with high strength[J]. Refractory Metals & Hard Materials, 1991, 10: 57-60.
- [13] Dow finds cost effective route to fine WC powders[J]. Metal Powder Report, 1997, 12: 27-31.
- [14] McCandlish L E, Kear B H, Kim B K. Chemical processing of nanophase WC-Co composite powders[J]. Materials Science and Technology, 1990, 6: 953-957.
- [15] Peter K, Nanodyne Incorporated[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1998, 34(7): 8-10.
- [16] Nanodyne starts construction of 500 tonnes/year WC-Co plant[J]. Metal Powder Report, 1997. 11.
- [17] 邵刚勤, 段兴龙, 谢济仁, 等. [J]. 中国发明专利 ZL99 1 16597. 7, 1999-08-13.
- [18] 邵刚勤, 吴伯麟, 魏明坤, 等. 用流态化工艺制备 WC-Co 粉末[J]. 金属学报, 1999, 35(2): 144-146.
- [19] Shao G Q, Duan X L, Wu, B L et al. Continuous Reduction Carburisation Mechanism of Precursor-Derived Nanocrystalline WC-Co[A]. Advances in Ceramic Matrix Composites VI[C]. J. P. Singh, N. P. Bansal and E. Ustundag, eds., The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2000. 207-217.
- [20] Shao G Q, Wu B L, Duan X L et al. Nanocrystalline Grains & Superfine Particles of Tungsten Carbide-Cobalt Powders[A]. Innovative Processing Synthesis: Ceramics, Glasses, Composites Ⅲ[C]. N. P. Bansal and J. P. Singh, eds., The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2000. 375-383.
- [21] Zhou Jicheng, Huang Baiyun et al. Thermal debinding dynamics of novel binder system[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2001, 11(4): 517-520.
- [22] Angerman H H et al. Low temperature debinding kinetics of two-component model systems[J]. Int J P/M, 1993, 29(3): 239-247.
- [23] 刘多俊. 硬质合金小转子的研制[J]. 粉末冶金工业, 2002, 12(3): 41-46.