

超细硬质合金注射成形的溶剂脱脂及脱脂临界厚度

罗学全, 刘孙和, 温光华

Solvent debinding and critical thickness of ultrafine cemented carbides by prepared injection molding

LUO Xuequan, LIU Sunhe, and WEN Guanghua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020010004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉末注射成形钛合金的脱脂和烧结性能

Debinding and sintering properties of titanium alloys prepared by powder injection molding

粉末冶金技术. 2021, 39(5): 410-416

钛及钛合金金属粉末注射成形技术的研究进展

Research progress on metal injection molding of titanium and titanium alloys

粉末冶金技术. 2017, 35(2): 150-158

表层富立方相超细晶梯度硬质合金微观结构

Microstructure of ultrafine graded cemented carbides with cubic rich surface

粉末冶金技术. 2021, 39(2): 117-121

铁基粉末流动温压工艺中热脱脂动力学分析

Analysis on thermal debinding kinetics of iron-based powders by warm flow compaction

粉末冶金技术. 2018, 36(4): 297-302

粉末注射成形钛合金粘结剂体系的研究进展

Research progress of titanium alloy binder system for powder injection molding

粉末冶金技术. 2021, 39(6): 563-572

超细钼铜复合粉体及细晶钼铜合金的制备

Preparation of ultra-fine molybdenumcopper composite powders and fine-grained molybdenumcopper alloys

粉末冶金技术. 2021, 39(1): 24-32



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

超细硬质合金注射成形的溶剂脱脂及脱脂临界厚度

罗学全[✉], 刘孙和, 温光华

株洲钻石切削刀具股份有限公司, 株洲 412007

[✉]通信作者, E-mail: happyheartll@163.com

摘要 分别以费氏粒度 0.71 μm 和 0.53 μm 的 WC-10Co 为原料, 以石蜡基粘结剂体系为粘结剂, 采用金属粉末注射成形技术制备不同厚度的超细硬质合金, 研究溶剂脱脂过程以及试样厚度对溶剂脱脂的影响。结果表明, 溶剂脱脂是溶解-扩散的过程, 粘结剂中包裹 WC 颗粒的低分子组分石蜡逐渐被溶解, 高分子组分作为骨架起支撑作用, 使样品保持原有的形状。溶剂脱脂裂纹的本质表现形式是高分子组分骨架断裂。硬质合金注射成形存在一个脱脂临界厚度, 基于本实验条件, 两种不同粒度原料的硬质合金注射成形脱脂临界厚度分别为 7.5 mm 和 6.5 mm。

关键词 超细硬质合金; 注射成形; 溶剂脱脂; 脱脂裂纹; 脱脂临界厚度

分类号 TG146.4+1

Solvent debinding and critical thickness of ultrafine cemented carbides by prepared injection molding

LUO Xuequan[✉], LIU Sunhe, WEN Guanghua

Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China

[✉]Corresponding author, E-mail: happyheartll@163.com

ABSTRACT Ultrafine cemented carbides with the different thickness were prepared by metal powder injection molding, using WC-10Co with the particle sizes of 0.71 μm and 0.53 μm as the raw materials and the wax-based binder system as the binders. The solvent debinding process and the influence of sample thickness on the solvent debinding were studied. The results show that, the solvent debinding is the process of dissolution and diffusion, the paraffin as the low molecular component in the binders covering the WC particles is gradually dissolved, and the macromolecule component acts as the skeleton to support, keeping the samples in the original shape. The essential form of the solvent debinding cracks is the fracture of the macromolecule component skeleton. There is a debinding critical thickness for the injection molding of the cemented carbides. Based on the experimental conditions in this paper, the critical thickness of injection molding for two kinds of raw materials with the different particle sizes is 7.5 mm and 6.5 mm, respectively.

KEY WORDS ultrafine cemented carbides; injection molding; solvent debinding; debinding cracks; debinding critical thickness

收稿日期: 2020-08-31

DOI: [10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020010004](https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020010004); <http://pmt.ustb.edu.cn>

金属粉末注射成形技术 (metal powder injection molding, MIM) 是将现代塑料注射成形技术引入粉末冶金领域而形成的一种新型粉末冶金近净成形技术^[1]。随着该技术水平不断发展, 在硬质合金领域得到广泛应用。对于体积小、薄壁件、形状复杂的硬质合金产品, 常规模压技术难以成形, 金属粉末注射成形技术提供了有效成形手段。在注射模具设计制造技术和粘结剂工艺成熟的情况下, 硬质合金注射成形生产效率远高于模压成形, 因此, 硬质合金注射成形技术受到了越来越多的关注。

在用注射成形技术生产硬质合金制品的流程中, 占用时间较多的是脱脂环节。粉末冶金注射成形的脱脂方式主要包括热脱脂、溶剂脱脂、虹吸脱脂、催化脱脂等。综合考虑脱脂效率、工艺、环保、成本等因素, 溶剂脱脂-热脱脂是较理想的一种联合脱脂工艺。

高建祥等^[2]研究了YT5硬质合金注射成形新型溶剂脱脂工艺, 结果表明, 粘结剂体系构成、脱脂时间、脱脂温度、样品形状等参数对注射坯的溶剂脱脂行为影响显著。谢兴铖等^[3]和祝宝军等^[4]研究了硬质合金注射坯的溶剂脱脂工艺, 讨论了时间、温度、注射坯形状和固液比等工艺参数对溶剂脱脂速率的影响。范景莲等^[5]和王家惠等^[6]研究了溶剂脱脂中脱脂率与溶剂组成、脱脂时间、样品厚度和溶剂温度等参数的关系。廖雪松等^[7]、赵国璋等^[8]和刘文胜等^[9]研究了硬质合金注射成形制品和挤压棒坯的溶剂脱脂, 结果表明, 在溶剂脱脂过程中, 成形剂的偏析、棒坯残余内应力释放、粘结剂组元的溶胀作用容易造成脱脂棒坯开裂、鼓泡等缺陷, 且随着样品厚度的增加, 坯样产生缺陷的可能性增大, 相同时间内粘结剂的脱除率也会降低。李宏书等^[10]、陈慧等^[11]、刘超^[12]等和尚峰等^[13]深入开展了不锈钢、生物医用Ti6Al4V合金、超细硬质合金的金属粉末注射成形研究, 并制备出具有良好综合性能的产品。郑洲顺等^[14]根据浓度扩散原理建立了描述粉末注射成形溶剂脱脂过程中预成形坯粘结剂含量随时间变化的数学模型, 用该模型对硬质合金注射成形溶剂脱脂过程进行了模拟和预测, 预测结果与实验结果吻合较好。综上所述, 学者们在溶剂脱脂方面开展了大量的研究工作, 主要集中在粘结剂体系、注射工艺、脱脂工艺、产品形状对溶剂脱脂的影响。造成脱脂裂纹的因素较多, 包括粘结剂偏析、模具设计不合理、注射参数不合理、注射坯应力、脱脂参数不合理、样品厚度等。

李益民等^[15]提出了金属注射成形的脱脂临界厚度概念, 并经研究证实了临界厚度的存在。结果表明, 临界厚度与粉末颗粒大小成正比, 与保温温度成反比, 与粉末装载量呈成反比。郭世柏等^[16]在钛合金粉末注射成形溶剂脱脂工艺研究中也提出了脱脂临界厚度的概念。结果表明, 当厚度超过5 mm时, 试样脱脂过程受扩散控制; 在厚度小于5 mm时, 试样脱脂过程受粘结剂溶解和扩散混合控制。但是, 关于溶剂脱脂的临界厚度研究仅在不锈钢、钛合金粉末注射成形领域有少量报道。

目前, 针对硬质合金注射成形的溶剂脱脂过程以及临界厚度相关研究未见公开报道。晶粒度为0.5~0.9 μm 范围的硬质合金为超细硬质合金^[17], 具有优良的综合性能, 在难加工材料领域、微电子领域、精密模具加工、木材加工和医学等领域得到了广泛应用。超细硬质合金注射成形在缺陷控制和溶剂脱脂方面存在较大的困难。因此, 本文以不同粒度WC-10Co为原料, 石蜡基粘结剂体系为粘结剂, 采用金属粉末注射成形技术制备出不同厚度的试样, 研究溶剂脱脂过程以及试样的厚度对溶剂脱脂的影响, 为硬质合金的注射成形提供技术支持。

1 实验材料及方法

选用株洲钻石切削刀具股份有限公司提供的混合料, 主要成分为WC-10Co (质量分数), 其中含有微量WC晶粒长大抑制剂。实验采用费氏粒度分别为0.71 μm 和0.53 μm 两种规格WC原料, 实验用粘结剂为石蜡基粘结剂体系, 包括石蜡(PW)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、高密度聚乙烯(HDPE)、硬脂酸(SA)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、油酸(OA)。

实验过程主要包括制备喂料、注射成形和溶剂脱脂。将1800 g的WC-10Co混合料和94 g石蜡基粘结剂各个组分(粉末装载率为56%)置于XSS-300型转矩流变仪中混炼均匀制备喂料, 混炼温度为145 $^{\circ}\text{C}$ 。采用海天HTF58X2注塑机注射出试样。利用德国LOEMI全自动真空蒸馏与溶剂回收设备进行溶剂脱脂, 脱脂溶剂为汽油, 脱脂温度范围为30~54 $^{\circ}\text{C}$; 对于本实验用的石蜡基粘结剂体系, 溶剂脱脂率要达到55%, 低分子组分石蜡基本完全脱除。

为了测试超细晶硬质合金注射成形的脱脂临界厚度, 制备了不同厚度的试样, 试样长为24 mm、

宽为 9 mm, 厚度分别为 3.5、4.5、5.5、6.5、7.5、8.5 mm, 部分试样如图 1 所示。

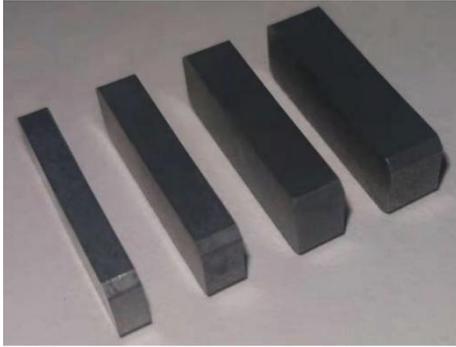


图 1 不同厚度的硬质合金注射成形试样

Fig.1 Cemented carbide injection molding specimens with different thickness

通过多轮实验确定注射成形参数, 保证注射成形的试样无缺陷, 排除注射成形工艺对本实验的影响。溶剂脱脂主要参数包括脱脂温度和脱脂时间, 在注射坯无缺陷情况下, 本实验的试样分别在 30、33、36、39、42、45、48、51、54 °C 进行溶剂脱脂, 本实验的试样脱脂时间需保证脱脂率达到 55%。

采用日本基恩士公司 VHX-600K 型超景深三维显微系统观察试样的宏观形貌, 利用蔡司 LEO1525 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope,

SEM) 分析试样的微观组织形貌。由于试样导电效果不好, 在做电镜分析前, 样品需要进行表面喷金处理, 喷金处理采用 SC7640 离子溅射仪, 喷金时间为 120 s。

2 结果与讨论

2.1 溶剂脱脂

溶剂脱脂法是基于粘结剂体系中部分组分可溶于某溶剂, 溶解脱除粘结剂组分的脱脂方法。溶剂脱脂过程大致是: 溶剂溶解试样表面的粘结剂可溶组分, 溶液马上扩散到溶剂中, 同时试样表面会形成很多溶解通道, 溶剂从溶解通道进入试样内部, 继续溶解粘结剂可溶组分, 试样周围的溶剂与试样内部的溶液存在浓度差, 溶液由溶解通道向试样外扩散, 最终进入溶剂本体中^[6,9,18]。

超细硬质合金注射成形坯内部微观形貌如图 2 (a) 所示, 图中可以明显看到 WC 颗粒, 有机低分子组分包裹着 WC 颗粒, 很多“丝状”有机高分子组分布满整个坯体内部。脱脂坯内部显微形貌如图 2 (b) 所示, 在高倍电镜下可以看出, 脱脂后的注射坯中被粘结剂包裹的颗粒显得十分“单薄”, 颗粒之间的孔隙变大, 但有很多丝状的粘结剂组分相连接, 表明丝状的高分子组分在溶剂脱脂中没有发生变化。

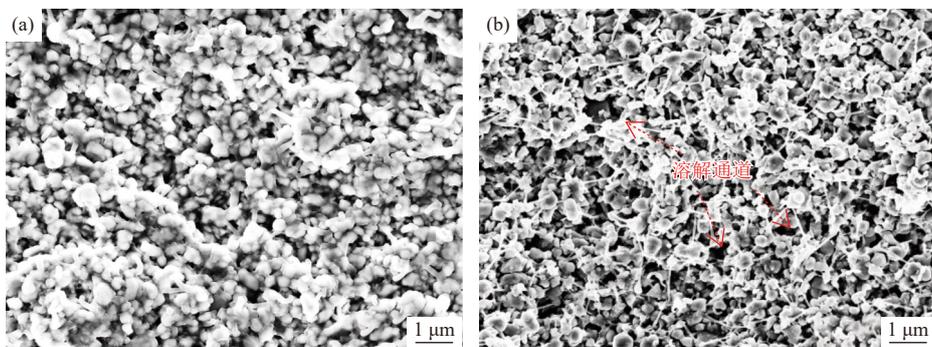


图 2 超细硬质合金注射成形坯脱脂前后的内部微观形貌: (a) 脱脂前; (b) 脱脂后

Fig.2 SEM images of the ultrafine cemented carbides by injection molding: (a) before debinding; (b) after debinding

注射坯经过汽油溶剂脱脂, 包裹混合料颗粒的低分子组分石蜡逐渐被溶解, 形成了很多孔隙, 也叫溶解通道。高分子组分不溶于汽油溶剂, 在溶剂脱脂阶段不发生变化, 作为骨架起支撑作用, 使样品保持原有的形状, 而不至于坍塌变形。汽油溶剂沿着溶解通道进入到坯体内部, 溶解石蜡后的汽油溶液因为浓度差向注射坯体外扩散, 又形成新的溶解通道。这个溶解-扩散过程一直持续到坯体内部

的石蜡等可溶组分全部溶解掉。

2.2 脱脂裂纹

如图 3 所示, 在溶剂脱脂过程中, 有两个现象会使注射坯体产生内应力, 一个是坯体内部粘结剂中可溶组分溶解于汽油溶剂时对坯体会产生一定的溶胀; 另一个是脱脂温度的不合理, 使得高分子骨架组分产生一定的体积膨胀; 同时, 溶解后的溶液由溶解通道向坯体外部扩散, 扩散会缓解溶胀和热

膨胀造成的应力。注射坯溶胀和热膨胀产生内应力，溶剂脱脂扩散消除内应力，这些应力场综合在一起，当高分子组分骨架能够承受这种综合内应力，坯体就不会产生裂纹；否则，高分子组分骨架难以继续保持试样原有的形状，坯体就会出现脱脂裂纹。

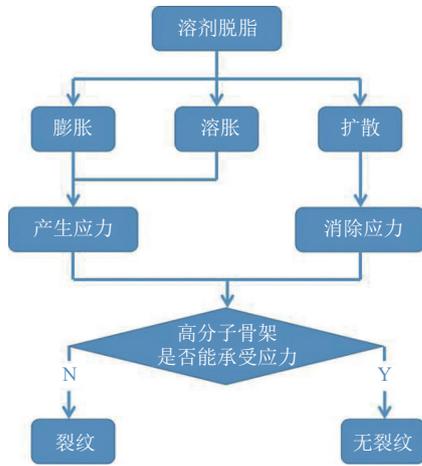


图3 脱脂裂纹产生示意图

Fig.3 Flow chart of the debinding crack generation

模具排气系统不理想、注射参数不合理等情况下，注射坯内部会出现气孔或真空孔缺陷。在溶剂脱脂过程中，气孔或真空孔缺陷部位的溶剂-扩散速度与其他部位不同，该部位会出现较大的应力集中，高分子骨架组分无法承受较大的应力而发生断裂，于是出现了脱脂裂纹。脱脂温度对注射坯的溶剂脱脂行为影响显著，随着脱脂温度的升高，脱脂率增加^[6]。在硬质合金注射成形、溶剂脱脂工艺合理的情况下，一般在一个脱脂温度范围内，坯体能够完全脱脂且没有脱脂裂纹。当脱脂温度过高时，粘结剂组分剧烈膨胀，容易导致坯体裂纹；当脱脂温度过低时，溶液向坯体外的扩散非常缓慢，溶胀的溶液在脱脂通道的扩散时间较长，也容易导致坯体裂纹。图4和图5分别是内部孔、脱脂温度不合理引起的脱脂裂纹，在高倍电镜下可以看到裂纹的末端出现了被拉长而未断的高分子组分。综上所述，溶剂脱脂裂纹的本质表现形式是高分子组分骨架断裂。

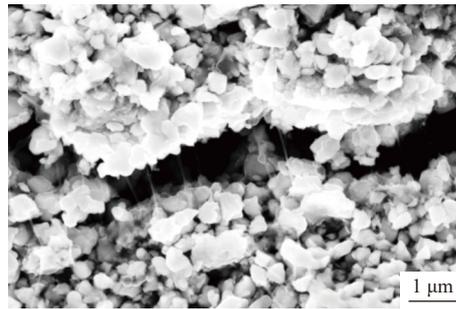
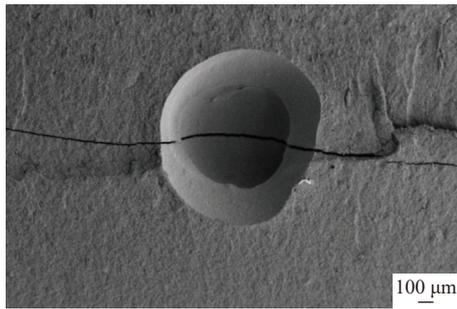


图4 内部孔引起脱脂裂纹

Fig.4 Debinding cracks caused by the inner holes

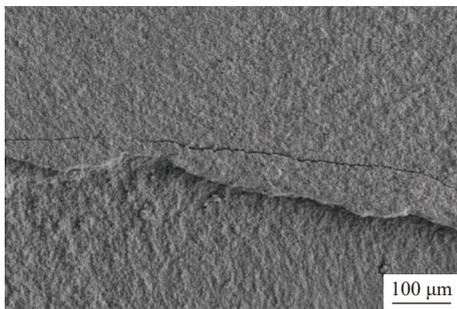


图5 脱脂温度不合理引起脱脂裂纹

Fig.5 Debinding cracks caused by the unreasonable debinding temperature

2.3 脱脂临界厚度

根据硬质合金的市场需求，除了尺寸较小的产品，还需要能注射成形尺寸相对较大的产品。在产

品开发过程中，发现厚度较大的产品对脱脂温度、脱脂时间的控制有更高的要求，工艺参数稍有不合理，产品极容易出现脱脂裂纹。

各个厚度试样的脱脂温度数据如图 6 所示。由图可知, 随着试样厚度的增加, 脱脂温度范围越来越窄。随着试样厚度的增加, 为了将试样粘结剂中低分子组分全部脱出, 溶解-扩散需要进入到离试样表面距离更远的芯部, 芯部粘结剂中可溶组分和溶剂之间的扩散变得越发困难, 扩散的路径越来越长^[9], 溶胀和膨胀引起的内部应力越来越大。需要适当提高脱脂温度, 加快扩散的速度, 但是提高温度会使粘结剂的膨胀加剧, 产生更多的内应力。当试样达到一定厚度时, 扩散的路径太长、太曲折, 溶胀和膨胀引起的综合内应力不能被可溶组分及时扩散到外部, 无法被溶剂消耗掉, 过大的综合内应力造成高分子骨架断裂, 最终坯体不可避免地出现裂纹缺陷。

对采用费氏粒度为 $0.71\ \mu\text{m}$ 的 WC 为原料制备的硬质合金注射坯进行溶剂脱脂实验。4.5 mm 厚度试样在 $36\sim 48\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内脱脂无裂纹, 5.5 mm 厚度试样在 $42\sim 48\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内脱脂无裂

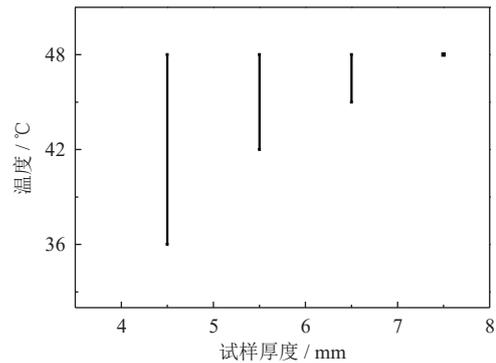


图 6 不同厚度试样的脱脂温度范围

Fig.6 Debinding temperature range of the specimens with the different thickness

纹, 6.5 mm 厚度试样在 $45\sim 48\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内脱脂无裂纹, 7.5 mm 厚度试样在 $48\ ^\circ\text{C}$ 温度下脱脂无裂纹, 8.5 mm 及更厚的试样在 $30\sim 54\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内脱脂都有裂纹, 同时也尝试了低于 $30\ ^\circ\text{C}$ 和高于 $54\ ^\circ\text{C}$ 温度的溶剂脱脂, 都出现了裂纹, 结果如图 7 (b) 所示。

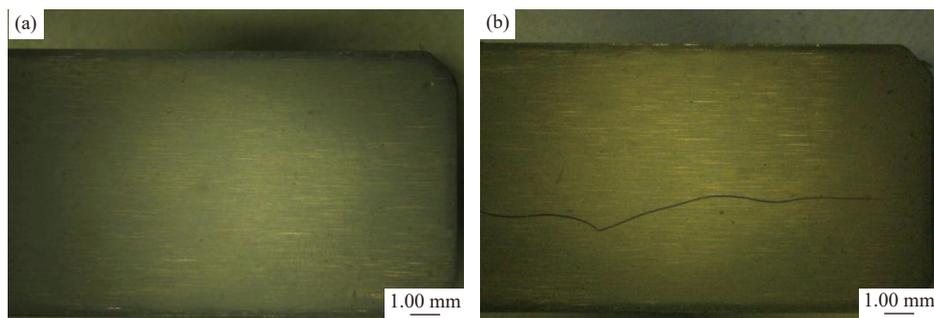


图 7 无裂纹 (a) 和有裂纹 (b) 的脱脂坯

Fig.7 Non-cracked (a) and the cracked (a) debinding blanks

对采用费氏粒度为 $0.53\ \mu\text{m}$ 的 WC 为原料制备的硬质合金注射坯进行溶剂脱脂实验。6.5 mm 厚度试样在 $48\ ^\circ\text{C}$ 温度下脱脂无裂纹, 7.5 mm 及更厚的试样在 $30\sim 54\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内脱脂都有裂纹。与以费氏粒度为 $0.71\ \mu\text{m}$ 的 WC 为原料的硬质合金注射坯相比, 以费氏粒度为 $0.53\ \mu\text{m}$ 的 WC 为原料的硬质合金注射坯的 WC 颗粒更细, 颗粒之间间隙更小, 会降低溶液和溶剂的扩散速度, 注射坯内部会产生更多的综合内应力, 在溶剂脱脂时, 后者更容易出现脱脂裂纹。因此, 对于不同 WC 粒度的硬质合金注射成形, 临界厚度与 WC 粒度有关, 粒度越细, 临界厚度越小, 这一规律与李益民的临界厚度研究结论一致^[15]。

综上所述, 对于硬质合金注射成形, 存在临界

厚度, 当样品厚度超过临界厚度值, 调整脱脂温度、时间等参数, 样品都会出现脱脂裂纹。对于本实验中的石蜡基粘结剂体系的超细硬质合金注射成形, 在汽油溶剂脱脂工艺下, 以费氏粒度为 $0.71\ \mu\text{m}$ 和 $0.53\ \mu\text{m}$ 的 WC 为原料的硬质合金注射成形的临界厚度分别为 7.5 mm 和 6.5 mm。

3 结论

(1) 溶剂脱脂是溶解-扩散的过程, 包裹 WC 颗粒的低分子组分石蜡逐渐被溶解, 高分子组分作为骨架起支撑作用, 使样品保持原有的形状。

(2) 溶剂脱脂裂纹的本质表现形式是高分子骨架组分断裂。

(3) 硬质合金注射成形存在一个临界厚度,

基于本实验条件下石蜡基粘结剂体系的超细硬质合金注射成形,在汽油溶剂脱脂工艺下,以费氏粒度为 $0.71\ \mu\text{m}$ 和 $0.53\ \mu\text{m}$ 的WC为原料的硬质合金注射成形的临界厚度分别为 $7.5\ \text{mm}$ 和 $6.5\ \text{mm}$ 。

参 考 文 献

- [1] Li X J, Lu H B, Zhou J C. Development of study on the binder and debinding in powder injection molding. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 1999, 4(3): 207
(李新军, 吕海波, 周继承. 粉末注射成形粘结剂及脱脂技术研究进展. *粉末冶金材料科学与工程*, 1999, 4(3): 207)
- [2] Gao J X, Zhou X L, Qu X H. Study of solvent debinding process of multicomponent binder in YT5 powder injection molding. *Cement Carb*, 2003, 24(3): 153
(高建祥, 周兴灵, 曲选辉. YT5硬质合金注射成形新型溶剂脱脂工艺研究. *硬质合金*, 2003, 24(3): 153)
- [3] Xie X C, Lin C G, Jia C C, et al. Research on debinding process of ultrafine-grained WC/6Co molded compacts. *Cement Carb*, 2014, 31(6): 340
(谢兴铖, 林晨光, 贾成厂, 等. 超细WC-6%Co注射坯的脱脂工艺研究. *硬质合金*, 2014, 31(6): 340)
- [4] Zhu B J, Qu X H, Tao Y, et al. Study on solvent debinding process of wax-based binder in powder injection molding. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2001, 6(4): 272
(祝宝军, 曲选辉, 陶颖, 等. 粉末注射成形蜡基粘结剂溶剂脱脂行为研究. *粉末冶金材料科学与工程*, 2001, 6(4): 272)
- [5] Fan J L, Huang B Y, Hu J. Investigation of solvent debinding process on tungsten heavy alloy injection parts. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2001, 6(4): 308
(范景莲, 黄伯云, 胡婧. 钨基高比重钨合金注射坯溶剂脱脂工艺研究. *粉末冶金材料科学与工程*, 2001, 6(4): 308)
- [6] Wang J H, Shi Q N, Xu G H, et al. Research on solvent debinding process for titanium alloy injection molded compacts. *Foundry Technol*, 2011, 32(3): 361
(王家惠, 史庆南, 许国红, 等. 粉末注射成形钛合金溶剂脱脂过程研究. *铸造技术*, 2011, 32(3): 361)
- [7] Liao X S, Cheng H C, Fan J L, et al. Defects and properties control of cemented carbide by powder injection molding. 2007, 12(4): 238
(廖雪松, 成会朝, 范景莲, 等. 注射成形硬质合金制品的缺陷及性能分析. *粉末冶金材料科学与工程*, 2007, 12(4): 238)
- [8] Zhao G Z, Zhang H N, Wang B. Cracking analysis of cemented carbide extruded bar during solvent debinding process. *Mater Mech Eng*, 2008, 32(5): 68
(赵国璋, 张鹤年, 王滨. 硬质合金挤压棒坯溶剂脱脂开裂原因分析. *机械工程材料*, 2008, 32(5): 68)
- [9] Liu W S, Cai Q S, Ma Y Z. Solvent debinding characteristics for forward extrusion parts of tungsten heavy alloy. *Chin J Nonferrous Met*, 2011, 21(2): 364
(刘文胜, 蔡青山, 马云柱. 大厚度钨基合金正挤压棒坯的溶剂脱脂特性. *中国有色金属学报*, 2011, 21(2): 364)
- [10] Li H S, Zhong W. Study on solvent debinding of 316L/317L MIM green parts. *Powder Metall Technol*, 2004, 22(6): 350
(李宏书, 钟伟. 316L、317L的MIM注射成形生坯件溶剂脱脂工艺研究. *粉末冶金技术*, 2004, 22(6): 350)
- [11] Chen H, Jing X L, Liu B, et al. Catalytic debinding for 304L powder injection molding. *Powder Metall Technol*, 2016, 34(6): 440
(陈慧, 敬小龙, 刘兵, 等. 304L不锈钢粉末注射成形研究. *粉末冶金技术*, 2016, 34(6): 440)
- [12] Liu C, Kong X J, Wu S W, et al. Study on powder injection molding of Ti6Al4V alloys for biomedical application. *Powder Metall Ind*, 2019, 29(2): 7
(刘超, 孔祥吉, 吴胜文, 等. 生物医用Ti6Al4V合金注射成形研究. *粉末冶金工业*, 2019, 29(2): 7)
- [13] Shang F, Fu J, Qiao B, et al. Study on injection molding process of WC-10Co ultrafine grained cemented carbide. *Rare Met Cement Carb*, 2017, 45(5): 63
(尚峰, 付杰, 乔斌, 等. WC-10Co超细晶硬质合金的注射成形工艺研究. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(5): 63)
- [14] Zheng Z S, Qu X H, Zhu B J. Mathematical model for solvent extraction debinding and optimization of debinding process of powder injection molding. *Chin J Nonferrous Met*, 2002, 12(5): 869
(郑洲顺, 曲选辉, 祝宝军. 粉末注射成形溶剂脱脂过程的数学模型. *中国有色金属学报*, 2002, 12(5): 869)
- [15] Li Y M, Zhao L G, Huang B Y. Critical thickness of thermal debinding in MIM. *Rare Met Mater Eng*, 2004, 33(8): 797
(李益民, 赵利刚, 黄伯云. 金属注射成形的脱脂临界厚度. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(8): 797)
- [16] Guo S B, Zhang H A, Zhang R F, et al. Research on Solvent debinding process of titanium alloy compacts by metal injection molding. *Rare Met Mater Eng*, 2007, 36(3): 537
(郭世柏, 张厚安, 张荣发, 等. 钛合金粉末注射成形溶剂脱脂工艺研究. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(3): 537)
- [17] Xiang Z. The criterion of WC grain size in cemented carbide. *Cement Carb*, 2006, 23(1): 68
(湘子. 硬质合金晶粒度分级标准. *硬质合金*, 2006, 23(1): 68)
- [18] Ma Y Z, Cai Q S, Liu W S. Review on solvent debinding in near net-shape technology of powder metallurgy. *J Mater Sci Eng*, 2011, 29(3): 461
(马云柱, 蔡青山, 刘文胜. 粉末近净成形溶剂脱脂技术. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(3): 461)