

# Fe-Cu-C 合金的凝胶注模成形工艺的研究

## Study on Gelcasting of Fe-Cu-C Alloys

刘卫华, 贾成厂, 史延涛

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

LIU Wei-hua, JIA Cheng-chang, SHI Yan-tao

(School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 采用凝胶注模成形工艺制备 Fe-Cu-C 合金, 研究了该合金体系中不同固相体积分数对凝胶注模干燥速率和干燥收缩的影响, 以及不同粒度所能达到的最大固相体积分数及其对干燥速率和干燥收缩的影响。并用此工艺制备出了相对密度为 90%, 抗拉强度为 365MPa, 抗弯强度为 1080MPa, 且组织均匀、形状复杂的 Fe-Cu-C 合金。

**关键词:** 凝胶注模; 固相体积分数; 粒度; 干燥速率; 干燥收缩

中图分类号: TM205.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)04-0033-04

**Abstract:** The application of the Fe-Cu-C alloys in gelcasting was discussed. Effects of the solid volume fraction and granularity on the drying rate and the shrinkage ratio were studied. Effects of the granularity on the maximal solid volume fraction were investigated. It is suggested that the process can obtain uniform structure and complex shapes of Fe-Cu-C alloys, the products have relative density of 90%, tensile strength of 365MPa and flexural strength of 1080MPa were prepared by gelcasting.

**Key words:** gelcasting; solid volume fraction; granularity; drying rate; shrinkage ratio

随着材料学与高分子化学、胶体化学、微电子学等学科的相互渗透, 新型的成形工艺得到了迅速的发展<sup>[1-4]</sup>。20 世纪 90 年代初, 美国某国家重点实验室提出了凝胶注模成形技术<sup>[5-7]</sup>, 首次将传统工艺和聚合物化学有机地结合起来: 先以有机单体的水溶液为介质制备出高固含量、低粘度的浆料, 浆料注模后, 再利用催化剂和引发剂的作用, 使浆料中的有机单体交联聚合成三维网络聚合物凝胶, 从而使浆料原位凝固成形状复杂且显微结构均匀的坯体。这是一种近净尺寸的成形方法, 是一种实用性强, 应用前景广泛的成形工艺。本工作通过此种工艺制备 Fe-Cu-C 合金, 研究了不同固相体积分数及不同粒度分布的铁粉对干燥速率和干燥收缩的影响, 并用此工艺制备出了形状复杂、组织均匀、性能优良的 Fe-Cu-C 合金。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

平均粒度为 2.3 $\mu$ m 羰基铁粉、25 $\mu$ m 和 48 $\mu$ m 铁粉各占 32.4% (质量分数, 下同)。38 $\mu$ m 纯铜粉 2%, 碳含量  $\geq$ 98.0%, 粒度为 48 $\mu$ m 的石墨粉 0.8%, 有机

单体丙烯酰胺 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub> (代号 AM), 交联剂为 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CONH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (代号为 MBAM), 引发剂为过硫酸铵 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (代号 APS)。以去离子水做溶剂。

### 1.2 实验过程

实验过程如图 1 所示。首先将有机单体丙烯酰胺和交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺按照一定比例配合成混合溶液, 加入 97.2% 混合铁粉、2% 纯铜粉、0.8% 石墨粉, 球磨 10~15h, 得到流动性较好的浆料, 再借助真空搅拌工艺排除浆料中的气泡后, 加入引发剂过硫酸铵, 将浓悬浮液注入无孔模具中, 充分混合均匀后放入 60℃ 烤箱中固化, 模具内的有机单体发生聚合反应将粉体包裹, 成为由大分子网络定型的坯体。再经室温干燥处理, 然后坯体脱模进行烧结后直接成为金属部件。

### 1.3 性能测试

根据阿基米德原理对烧结后试样密度进行测试, 利用三点弯曲梁法测量坯体的抗弯强度, 所用设备是深圳市瑞格尔仪器有限公司微机控制电子万能实验机测量, 试样尺寸为 30mm × 3mm × 1.5mm, 跨距为 25mm, 加载速率为 1mm · min<sup>-1</sup>; 拉伸实验所用设备

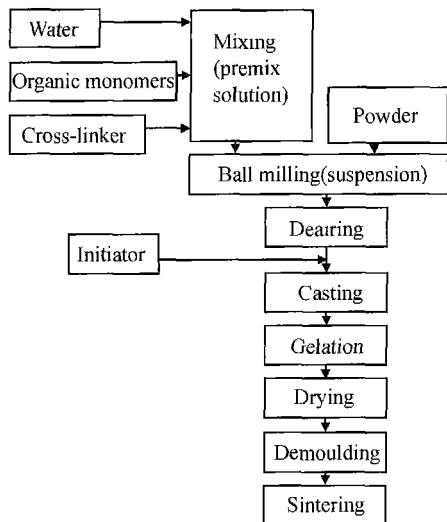


图1 Fe-Cu-C 合金的凝胶注模成型工艺流程

Fig. 1 The gelcasting flowchart of Fe-Cu-C alloys process

为深圳市三思实验设备有限公司的微机电子万能实验机。加载速率为  $1\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 利用洛氏硬度分析仪对制品的硬度进行测量; 试样的微观组织与断口采用扫描电子显微镜观察。

干燥速率用式(1)计算:

$$V_{\text{干}} = (\Delta m / M_0) \times 100\% / t \quad (1)$$

式中:  $\Delta m$  为干燥时蒸发的水分质量(g);  $M_0$  为试样干燥前的质量(g);  $t$  为干燥时间(h)。

收缩率用式(2)计算:

$$\Delta L = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $L_0$  为试样原始长度(m);  $L_1$  为试样干燥后长度(m)。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 固相体积分数对干燥速率和干燥收缩的影响

在凝胶注模成型工艺中, 约占坯体 1/4 质量的水需要通过干燥去除, 因此, 干燥是工艺的重要环节之一。图 2 所示为不同固相体积分数对试样质量减少的影响。从图 2 可以看到, 在前 3h, 不同固相体积分数的质量减少随时间的变化基本相同。这说明, 在前 3h 固相体积分数对干燥速率的影响不大。但是固相体积分数较小时干燥时间较长, 固相体积分数较大时干燥时间较短。长时间的凝胶化反应, 会引起料浆中颗粒的分层, 但干燥时间太快, 又不利于料浆内部气体的排出。选择不同的固相体积分数会改变料浆的流动性、稳定性及固化时间, 在保证料浆具有良好浇注性能的情况下, 固相体积分数越高越好, 固相体积分数的提高有利于增加材料的密度和强度, 降低气孔率。由图 2 还可以得出, 固相体积分数较小时, 最终

的干燥收缩较大。由于过大的干燥收缩对于形状复杂坯体容易导致变形和开裂, 因此, 浆料固相体积分数控制在 50% 以上比较有利。

图 3 为固相体积分数为 40% 的试样对干燥速率和干燥收缩的影响, 凝胶注模成型工艺的干燥类似于纯凝胶的干燥<sup>[8]</sup>。由图 3 可以看到, 凝胶注模试样的干燥可以大致分为三个阶段, 第一阶段是等速干燥阶段, 坯体的收缩主要发生在这个阶段, 图中在 0~3.48h, 干燥速率基本保持稳定在  $0.77\text{ g/h}$  左右, 可以认为这段时间坯体处于等速干燥阶段。在该阶段, 坯体基本上完成了长度方向的收缩, 收缩率约为 7%, 而且收缩基本上是线性收缩, 但是水分排除量仅为 6% 左右, 也就是还有 10% 的水分要在后续的干燥阶段排出。第二个阶段是降速干燥阶段, 干燥速率大幅度下降, 试样尺寸发生微小的变化。第三阶段是高分子扩散阶段, 这个阶段干燥曲线斜率较小, 近乎于线性, 干燥速率较低, 试样收缩较小。

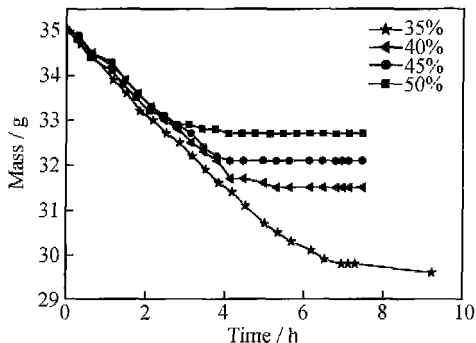


图2 不同固相体积分数对试样质量减少的影响

Fig. 2 The effects of solid volume fraction on the mass decrease

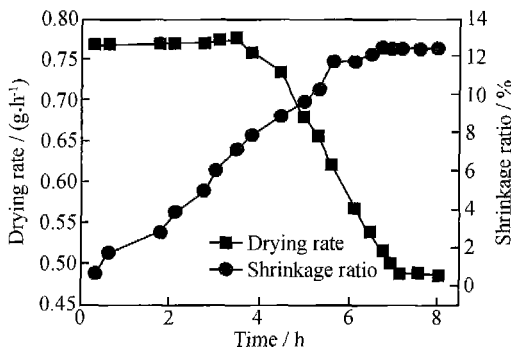


图3 40% 固相体积分数对干燥速率和收缩的影响

Fig. 3 The effects of the solid volume fraction 40% on the drying rate and the shrinkage ratio

### 2.2 铁粉粒度对最大固相体积分数及干燥速率和干燥收缩的影响

图 4 是不同粒度的铁粉对试样质量减少的影响, 由图 4 可以看到, 不同粒度铁粉试样的质量减少在前

4. 6h 基本相似, 干燥时间变化相差不大。表 1 是铁粉粒度对固相体积分数及干燥收缩的影响, 由表 1 可以得出粒度小的铁粉的干燥收缩较粒度大的要小。粒度越大可以达到的最大固相体积分数越小, 但是粒度过小, 固相体积分数并没有提高得太多。这是由于细粉单位质量的比表面积较大, 表面能较高, 颗粒表面有较强的吸附作用使得颗粒不容易分散而易团聚。所以实验中选用不同粒度的铁粉配合使用, 固相体积分数可达到 52%。

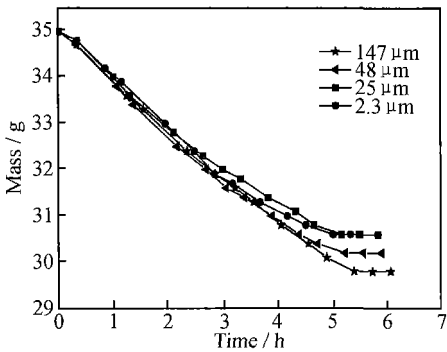


图 4 不同粒度铁粉对试样质量减少的影响

Fig. 4 The effects of the iron particle size on the mass decrease

表 1 铁粉粒度对固相体积分数及干燥收缩的影响

Table 1 The effects of granularity on the solid volume fraction and the shrinkage ratio

Iron powder granularity/ $\mu\text{m}$	Maximal solid volume fraction/ $\%$	Shrinkage ratio/ $\%$	Drying rate/ $(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})$
147	34	15.2	2.81
48	37	14.1	2.69
25	40	12.6	2.46
2.3	43	12.0	2.39

2.3 烧结后制品的性能与显微组织

实验制备出固相体积分数为 50% 的浆料, 成形干燥后, 采用 1200℃ 流动氮气气氛烧结, 保温 1h。图 5– 7 分别为固相体积分数为 50% 的烧结体表面形貌图、组织形貌图及断面的 SEM 形貌图。由图 5 可以看出, Fe-Cu-C 烧结体内存在较均匀的孔隙, 其中孔隙的面积约为 1%。图 6 为用 3% (体积分数) 硝酸酒精浸蚀过的组织, 可以看到除孔隙与石墨外, 显微组织为铁素体和珠光体。图 7 为拉伸断口形貌, 这些都与普通粉末冶金烧结件类似。图 8 为用凝胶注模成形工艺制得的形状较为复杂的 Fe-Cu-C 合金制品。

对凝胶注模成形工艺得到的样品与传统的粉末冶金工艺得到的样品性能进行了比较<sup>[9]</sup>, 材料的成分为铜 2% (质量分数, 下同), 碳 0.6%~0.8%, 其他元素<0.2%, 余量为铁。传统的粉末冶金工艺

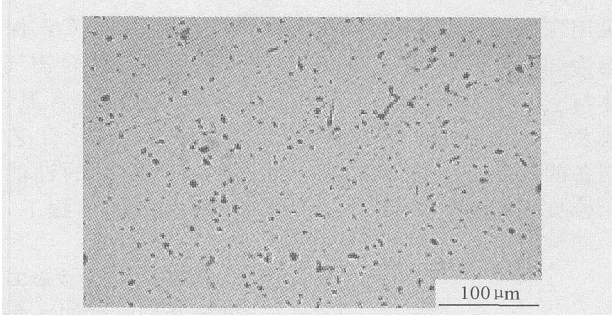


图 5 Fe-Cu-C 合金的表面形貌

Fig. 5 Microstructure of Fe-Cu-C alloys

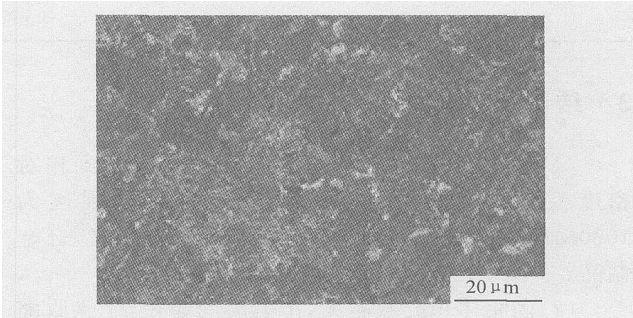


图 6 Fe-Cu-C 合金的组织形貌

Fig. 6 SEM image of Fe-Cu-C alloys

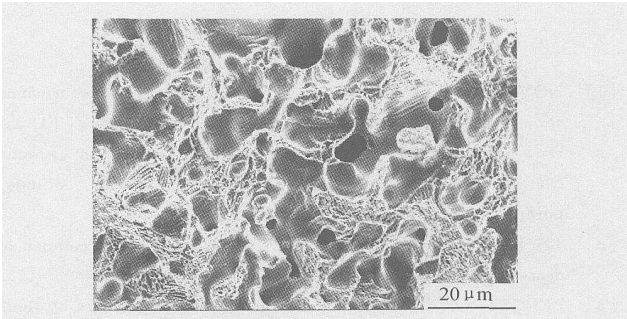


图 7 Fe-Cu-C 合金的断口形貌

Fig. 7 SEM image of the fracture sections of Fe-Cu-C alloys

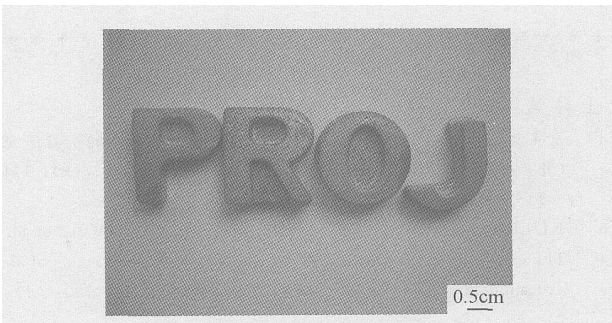


图 8 用 Fe-Cu-C 合金制作的复杂形状制品

Fig. 8 Fe-Cu-C alloys parts with complex shapes by gelcasting

采用压力约 450~ 800MPa, 烧结温度为 1130℃, 保温为 30min, 采用吸热性气氛(由各种碳氢化合物气体与空气产生不完全燃烧之吸热反应, 分解成含氮、氢及一氧化碳混合气氛) 烧结。凝胶注模成形工艺制备的制品与普通粉末冶金方法制备的制品的性能比较见表 2。可以看出, 在相同材料成分的前提下,

采用凝胶注模成形的样品密度可以达到传统的粉末冶金工艺的样品密度, 而且烧结体具有较高的强度和硬度。凝胶注模成形工艺制备出的 Fe-Cu-C 合金零件可以达到普通粉末冶金工艺制备的零件水平。因此可以把凝胶注模成形工艺引入到粉末冶金中用来成形金属粉末。

表 2 两种成形工艺所得制品的性能比较  
Table 2 Properties of samples made by gelcasting and powder metallurgy

	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Flexural strength/MPa	Tensile strength /MPa	Rockwell hardness(HRb)
Common P/M	≥6.8	≥800	≥340	≥60
Gelcasting	6.9	1080	365	65

3 结论

(1) 经 1200℃流动氮气气氛, 1h 烧结, 得到相对密度为 90%, 抗弯强度为 365MPa, 抗拉强度为 1080MPa 的性能优良、且形状复杂的 Fe-Cu-C 合金制品。  
(2) 固相体积分数越大, 干燥时间越短, 干燥收缩越小; 铁粉粒度越大, 最大固相体积分数越小, 干燥收缩越大, 干燥速率越大。

参考文献

[1] NOVICH B E. Cost effective technology for high performance ceramic heat engine components[ A ]. YAN Dong-sheng, FU Xi-ren, SHI Chang-xu. 5th International Symposium on Ceramic Material and Component for Engines Singapore [ C ]. Singapore: Word Scientific, 1995. 846~ 852.  
[2] LANGE F F, VALAMAKANNI B V. Method for preparation of dense ceramic products [ P ]. USA Patent:5188780, 1993- 02- 03.  
[3] BERGSTROM L. Method for forming ceramic powders by temperature induced flocculation [ P ]. USA Patent: 5340532, 1994- 08- 23.

[4] GRAULE T J, GAUCKLER L J, BAADER F H. Process for fabrication of ceramic green bodies by double layer compression[ P ]. Swiss Patent: 01096, 1993- 06- 01.  
[5] OMATE O O, POLLINGER J P. Gelcasting and aqueous injection maddling for silicon nitride structural ceramics [ A ]. LANGE F F, 6th internal Research [ C ]. California: Laboratory at UCSB, 1997.  
[6] JANNEY M A. Gelcasting- a new way to form large near-net-shape ceramic parts [ J ]. Mater Tech, 1994, 9(5- 6): 97- 105.  
[7] YOUNG A C, OMATE O O. Gelcasting of alumina [ J ]. J Am Ceram Soc, 1997, 74(3): 612- 618.  
[8] ABBAS E N, HARN Y P, DRASKOVICH B S, et al. Physical model for the drying gelcast ceramics[ J ]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 513- 520.  
[9] 马莒生. 精密合金及粉末冶金材料 [ M ]. 北京: 机械工业出版社, 1980.

收稿日期: 2005-08-15; 修订日期: 2005-12-24  
作者简介: 刘卫华(1976- ), 女, 博士生, 主要从事凝胶注模成形工艺在粉末冶金中的应用研究, 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所(100083)。

(上接第 15 页)

[4] 文秀芳, 苗昌华, 杨卓如, 等. 自干型水溶性醇酸树脂的实验研究 ( ) [ J ]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 27(9): 111- 116.  
[5] KULIKOVA O A, INDEJKIN E A, MANEROV V B, et al. The effect of emulsification circumstances on the properties of alkyd emulsions[ J ]. Pigment and Resin Technology, 2000, (1): 10- 13.  
[6] 刘毅, 阚成友, 刘德山. 自干型水溶性醇酸树脂的配方设计[ J ]. 化学建材, 2004, (1): 17- 20.  
[7] 文秀芳, 杨卓如, 苗昌华, 等. 自干型水溶性醇酸树脂的实验研

究(I) ——合成工艺的研究[ J ]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 27(6): 104- 108.  
[8] 冯新德, 张鸿志, 林其凌. 饱和聚酯与缩聚反应[ M ]. 北京: 科学出版社, 1986.

收稿日期: 2005-10-25; 修订日期: 2005-12-12  
作者简介: 刘峰(1981- ), 男, 硕士研究生, 从事高分子材料方面研究, 联系地址: 同济大学工程试验馆 325 房间(200092)。