

非水基凝胶方法制备高质量纯铜粉末凝胶坯体^{*}

卡瑞玛^{**} 唐怡 贾成厂^{***}

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 本文采用非水基凝胶注模方法制备纯铜粉末坯体并对其抗弯性能进行了测定, 探究了凝胶高分子三维网络结构及其对铜粉颗粒的包覆, 最终得到所需复杂形状的坯体。坯体的抗弯强度取决于包覆铜颗粒的三维网络高分子聚合物强度, 当交联剂和单体的比例为 0.1 时, 坯体的抗弯强度有最优值, 通过三点抗弯试验, 测得坯体抗弯强度最大可达 19.61 MPa, 已达到机械加工的强度。

关键词: 凝胶注模; 非水基; 坯体; 抗弯强度

High quality greenbodyof pure copper fabricated by non-aqueous gelcasting

Karima, Tangyi, Jia Chengchang

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In this article, non-aqueous gelcasting was used for making greenbodies of pure copper, and its flexure strength was measured, the copper powder coated by gel polymer three-dimensional network structure was studied, at final the greenbody in complex shape was got. The flexure strength of greenbody depended on the strength of polymer coated the copper powder. The optimum value of flexure strength is 19.61 MPa suitable for machining when the volume ratio of crosslinker and monomer is 0.1.

Key words: Gelcasting; Non-Aqueous, Greenbody; Flexure Strength

上个世纪 90 年代, 美国 Janny, Omatete 等提出凝胶注模技术^[1], 凝胶注模技术作为一项新的近净尺寸成形技术, 适用于制造各种高质量, 复杂形状的制品, 并被广泛应用于工业生产中^[2-3]。它将高分子物理化学, 胶体化学以及陶瓷和金属材料制备工艺完美结合起来。用这种方法可以制备高强度的凝胶坯体并且这种坯体可以直接用于机械加工, 这就降低了注模过程中对模具的要求^[4]而且提高了产品的精确度。此后, Janney M A 成功开发了水基体系凝胶注模成形工艺^[5], 并广泛应用于陶瓷材料制品的生产制造中^[6-8]。

目前, 水基凝胶体系在陶瓷材料制品上的应用已经较为成熟, 但金属粉末以及水敏性陶瓷粉末容

易与体系发生反应, 严重影响烧结质量^[9-11]。所以, 非水基凝胶体系的开发与应用具有明确理论和实用意义。

1 试验

1.1 原料和试剂

试验采用北京兴荣源提供的球形铜粉(如图 1), 粉末粒度为 -250 目, 化学成分: Cu ≥ 99.85%, Fe ≤ 0.02%, Pb ≤ 0.05%, As ≤ 0.005%, Bi ≤ 0.004%, S ≤ 0.004%, O ≤ 0.15%。试验中铜粉的固相含量达到 50%; 单体为甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)(北京东方化工厂, 分析纯 AR); 交联剂为二乙二醇二丙烯酸酯(DEDA)(分析纯, 北京东方化

* 国家自然科学基金项目(51274041)

** 卡瑞玛(1988-), 女, 博士研究生。E-mail: krmbekouche21@yahoo.com

*** 通讯作者: 贾成厂(1949-), 男, 教授, 博士生导师。E-mail: jiachc@126.com

收稿日期: 2015-04-01

工厂);分散剂使用聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)(天津市致远化学试剂有限公司,分析纯 AR);溶剂使用 1,2-丙二醇(PDO)(西陇化工股份有限公司,分析纯 AR);以 0.5g 过氧化苯甲酰(广东汕头市西陇化工厂,分析纯 AR)与 2.5ml 的 N,N-二甲基乙酰胺(北京化学试剂公司,分析纯 AR)所配的混合溶液为引发剂;催化剂使用 N,N-二甲基苯胺(DMA)(国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR)。

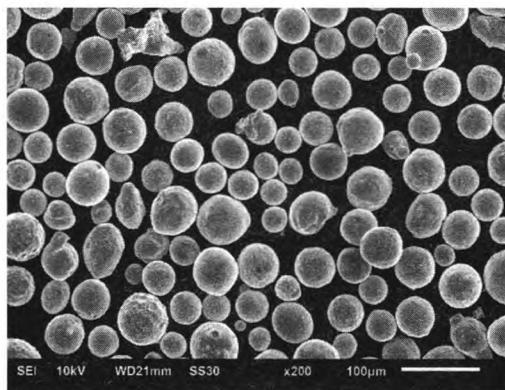


图 1 250 目球形铜粉形貌图

Fig. 1 Appearance of 250 mesh spherical copper powder

1.2 成形与干燥

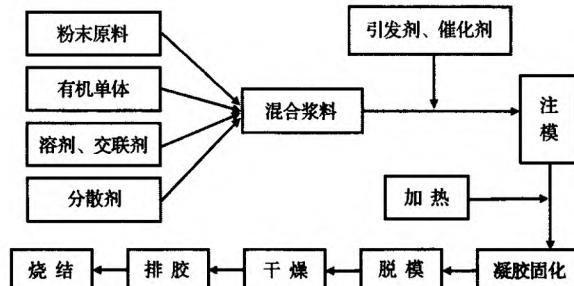


图 2 凝胶注模工艺流程图

Fig. 2 The process flowchart of gelcasting

试验过程如图 2 所示,将有机单体与交联剂按照一定的比例溶于溶剂中,并加入一定量的分散剂配成预混溶液;将该溶液置于 60℃ 的水浴箱中加热保温,直至分散剂完全溶解;然后按固相含量的计算结果加入一定质量的球形铜粉,为了保证铜粉分散均匀,应分多次缓慢添加并充分搅拌形成混合浆料;向浆料中加入消泡剂并将其置于 B85-2 恒温磁力搅拌器上搅拌至少 15 分钟,搅拌的主要目的是让浆料分散均匀,降低粘度并配合消泡剂去除气泡;搅拌完

全后,铜粉在分散剂的作用下均匀分散在浆料中,然后按比例加入引发剂和催化剂,搅拌均匀后迅速注模。此时,浆料中的引发剂通过氧化还原反应生成引发自由基并引发单体形成单体自由基,单体自由基同时引发其他单体聚合形成线性长链,这些长链在交联剂的作用下交联聚合形成三维网状结构,将铜粉颗粒包裹,通过大分子网络将铜粉颗粒原位固定,从而形成具有一定形状的坯体。

将模具放于 70℃ DZ-1BC 型真空干燥箱中,待浆料固化后保温 30 分钟脱模,继续保温 3 个小时取出。

将 70℃ 下干燥后的式样按照 29.7 × 5.0 × 4.8 mm 规格切好(如图 3),在 130℃ 下干燥两个小时,进一步排除坯体中的有机溶剂,得到具有一定强度的坯体。

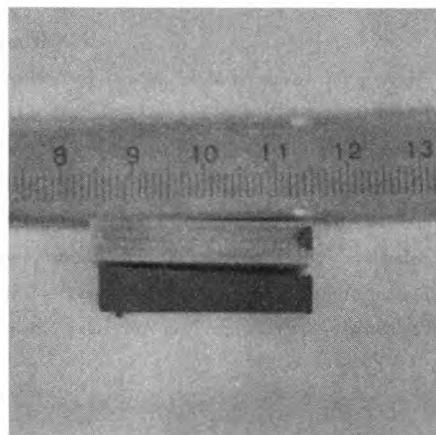


图 3 70℃ 干燥后的坯体

Fig. 3 Greenbody dried at 70℃

1.3 分析测试

采用阿基米德排水法测量坯体上端和下端致密度:

$$\rho = \frac{m_1 \times D_1}{m_3 - m_2},$$

式中 ρ 为样品的测量密度(g/cm^3), m_1 为干燥试样的质量(g), m_2 为饱和试样的表观质量(g), m_3 为饱和试样在空气中的质量(g), D_1 为试验温度下, 浸渍液体的密度(g/cm^3);本试验浸渍液体为水, D_1 取 $1 \text{ g}/\text{cm}^3$;

采用光学显微镜及日本日立公司的扫描电镜观察粉体、坯体和烧结体的显微形貌和成分特征;

抗弯强度测试:用 Instron 万能拉力试验机测定

坯体的三点抗弯强度,按式 2.3.1 进行计算:

$$\sigma = 3PL/2b^2h \times 10^{-6} \quad (2.3.1)$$

式中 σ —抗弯强度(MPa); b —试样宽度(m); h —试样厚度(m); L —试样跨度(m); P —压力(N)。

2 结果与讨论

2.1 非水基凝胶注模方法制备铜坯体形貌

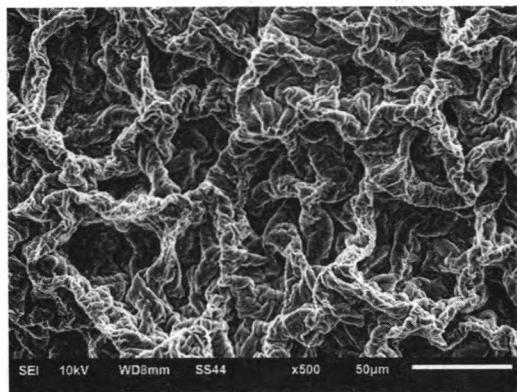


图 4 单体聚合形成的三维网状结构

Fig. 4 3D-net structure of the gel

图 4 是用非水基凝胶方法制备的凝胶的三维网状结构照片,图中可以看出由单体聚合而成的高分子长链在交联剂的交联作用下交联形成三维网。图 5 可以看出,70℃温度下干燥后,铜粉颗粒被网络包覆并固定,坯体由此成形各种复杂形状。

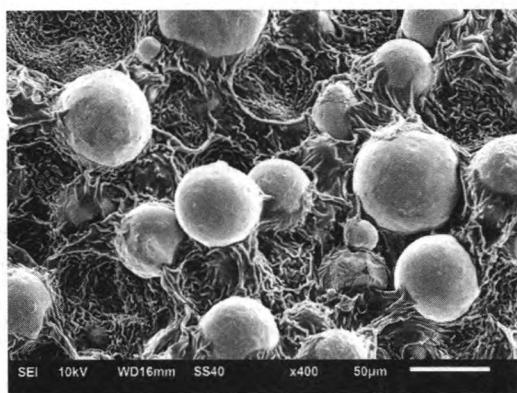


图 5 70℃ 干燥 3 h 后坯体内形貌

Fig. 5 Inner appearance of greenbody dried for 3 h at 70 °C

2.2 坯体致密度

如图 6 所示,铜粉由于重力作用,在溶液中会发生沉降。从图中可以看出,坯体上下两端部分致密

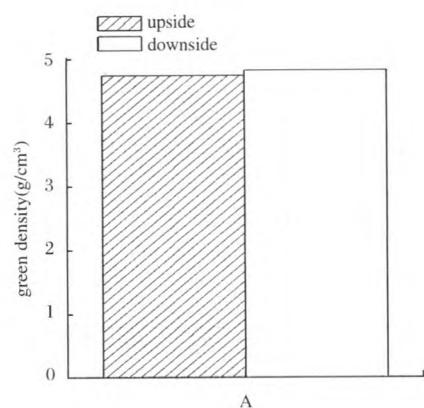


图 6 坯体致密度

Fig. 6 Green density

度差别很小,铜粉颗粒在坯体中分布均匀。这是由于 250 目铜粉颗粒的相对比较面积较小,本身难以相互吸附团聚,同时分散剂通过溶剂的溶化作用能与吸附在颗粒表面的吸附层所产生的空间静电位阻作用抑制铜粉颗粒在溶液中团聚。

2.3 抗弯强度

图 7 是坯体经过 130℃ 干燥后弯曲断裂所形成的断口形貌。

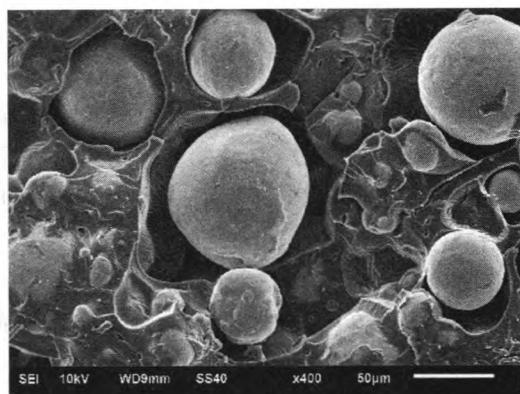


图 7 130℃ 干燥后断口形貌

Fig. 7 Appearance of fracture dried at 130 °C

从图 7 中可以看出,此时铜粉颗粒仍然分散在坯体中,此时坯体的强度取决于单体聚合物长链与交联剂交联形成的三围网络的强度。改变单体的量以及改变交联剂与单体的比例,坯体抗弯强度变化如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,随着单体含量的增加,坯体的抗弯强度先增加后趋于平缓,抗弯强度最高可达 17.21 MPa。这是因为单体含量的增加会产生更多

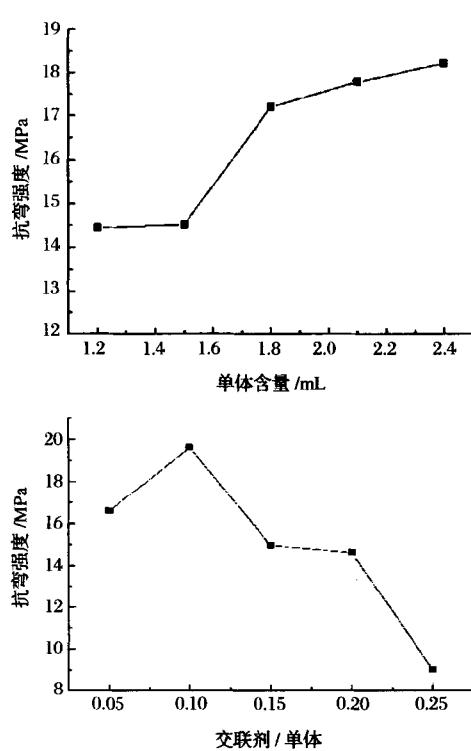


图8 不同单体含量以及交联剂与单体比例下的抗弯强度变化

Fig. 8 Flexure strength in different monomer concentration and differen ratio of crosslinker and monomer

的单体自由基,单位体积内的聚合反应得到加强,生成的凝胶网络更加密集,坯体的强度得到显著提升;随着交联剂与单体比例的增加,坯体的抗弯强度先增加后减小,最高可达到19.61 MPa。这是因为在一定范围内,交联剂含量的增加提升了高分子聚合物的聚合程度,固化时,高分子长链之间的空间较大,具有一定的柔顺性,这样在干燥过程中避免了体积不均匀收缩,得到的坯体性能更加均匀。当交联剂含量超过一定值后,高分子聚合物的聚合程度降低,同时,网络整体性的降低和多个收缩中心的使得聚合物长链断裂,无法有效地固定铜粉颗粒,所以130℃干燥前坯体会出现掉粉,干燥后坯体内部和表面都会出现裂纹,造成坯体整体强度下降。

总体而言,高质量的凝胶坯体其固相含量应不低于50%,粉末颗粒在坯体中均匀分布,同时平衡凝胶体系中各组分的含量是保证坯体强度的关键所在。

3 结论

(1)采用非水基凝胶方法制备了纯铜粉的凝胶坯体,铜粉颗粒在坯体中均匀分布,致密度相差不超过0.8g/cm³;

(2)坯体的强度取决于用于固定粉末颗粒的三维网络高分子聚合物的强度,综合不同单体含量以及交联剂与单体比例的坯体抗弯试验结果,交联剂与单体比例为0.1时,坯体抗弯强度有最大值,最大可达19.61 MPa。

参考文献

- [1] Young A C, Omatete O O, Janney MA, Gelcasting of alumina. Journal of the American Ceramic Society. 1991, 74(3): 612 - 618
- [2] Mahata S, Nand M M, Mondal B, Preparation of high solid loading titania suspension in gelcasting using modified boiling rice extract (MBRE) as binder, Ceramics International 2012 (38) 909 - 918
- [3] Janney M A, Omatete O O, Walls C A, et al. Development of low-toxicity gelcasting systems, J. Am. Ceram. Soc. 1998 (81) 581 - 591.
- [4] Chen Yali, Xie Zhipeng, Yang Jinlong, et al. Casting Based on Gelation of Gelatine, Journal of the European Ceramic Society 1999 (19) 271 - 275
- [5] 贾成厂,卡瑞玛,袁海英,等,金属粉末的非水基凝胶注模成形,粉末冶金技术,2013,31(3):223 - 228
- [6] Liu Yafei, Liu Xingqin, Wei Hui, et al, Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting, Ceramics International 2001 (27) 1 - 7.
- [7] Xie Rui, Zhang Dou, Zhang Xiaoyong, et al, Gelcasting of alumina ceramics with improved green strength, Ceramics International 2012 (38) 6923 - 6926.
- [8] Wan Wei, Yang Jian, Zeng Jinzhen, et al, Aqueous gel-casting of silica ceramics using DMAA, Issue 1, Part A, January 2014, 40; 1257 - 1262.
- [9] 高杰,贾成厂,非水基凝胶注模成形高速钢粉末的研究,金属世界,2008,3:69 - 70
- [10] 刘卫华,贾成厂,郭志猛.铁基粉末凝胶注模成形工艺的研究.粉末冶金工业,2006,16(1):6 - 10
- [11] 史延涛,胡学晨,贾成厂,等.铝基材料的凝胶注模成形.粉末冶金工业,2007,17(6):28 - 32