

铁粉和石墨粒径对 Fe-C 系预混合粉性能的影响*

聂晓琳^{1)***} 贾成厂¹⁾ 李发长²⁾ 李一^{2)***} 柳学全²⁾

1)(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083) 2)(钢铁研究总院,北京 100081)

摘要: 以不同粒度分布的还原铁粉及石墨为原料,采用粘结剂处理工艺制备 Fe-C 系预混合粉。研究了铁粉粒度分布、石墨粒径对预混合粉石墨粘结效率、松装密度、流动性以及烧结件密度、抗弯强度、硬度等性能的影响。结果表明,粒度分布均匀的铁粉有利于提高预混合粉的松装密度、流动性和压坯性能,石墨粒度为-2 000 目的预混合粉中,石墨分布更加均匀,石墨的粘结效率为 98.3%,其工艺性能和烧结性能更好。

关键词: Fe-C; 石墨粒度; 预混合粉

Effect of particle size of iron and graphite powder on the properties of Fe-C premixed powder

Nie Xiaolin¹⁾, Jia Chengchang¹⁾, Li Fachang²⁾, Li Yi²⁾, Liu Xuequan²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Fe-C premixed powder was prepared by binding reduced iron powder of different distribution of particle size with graphite of different particle size. The effect of distribution of particle size of reduced iron powder and graphite particle size on graphite binding efficiency, apparent density, flow rate of the premixed powder, and the density, bending strength and hardness of sintered parts were investigated. The results indicate that reduced iron powder with even distribution of particle size can improve apparent density, flow rate and the compact property. In premixed powder with graphite particle size of -2 000 mesh, the graphite distributes more evenly, graphite binding efficiency is 98.3%, and the premixed powder has superior processing properties and sintering character.

Key words: Fe-C; premixed powder; graphite particle size

预混合粉是粉末生产企业根据市场的特定需求开发出的一种粉末,它是将合金元素粉末通过粘结剂粘附在铁粉基体上来制备的新型粉末。与传统的机械混合粉相比,预混合粉有如下优点^[1~8]:工艺简单,成本低廉;各成分混合均匀,减小了合金元素的偏析;粉末流动性好,对模具的填充性高;生坯在压制、烧结工序中成分和组织均匀;产品的性能和尺寸一致性高。

从上世纪 90 年代起,国外钢铁粉末公司开发高品质铁基预混合粉,并进行商业化生产。瑞典

Höganäs 公司开发了牌号为 StarmixTM,日本神户制钢公司开发了 SeglessTM的预混合钢粉,美国 Hoeganäs 公司开发出了 ANCORBON[®] 一代、二代和三代相关产品。我国鞍钢与莱钢也于近年成功开发出了铁基预混合粉,并已批量生产。相比国外研究和生产现状,我国在粉末预混合技术方面的研发能力落后,缺乏相应的系统而深入的研究,生产的预混合钢粉在性能上与国外先进企业所生产出的同类型粉差距较大,高品质铁粉仍主要依赖于进口。

Fe-C 系预混合粉是粉末冶金机械零件生产中

* 国家高技术研究发展计划(863)资助计划(2013AA031102)

** 聂晓琳(1988-),女,硕士研究生。E-mail:niexl0123@163.com

*** 通信作者:李一(1969-),男,博士,教授级高级工程师。E-mail:lyhost@sina.com

收稿日期:2014-09-20

使用量最大的一类混合粉^[9],原料主要包括铁粉和石墨,其粒度大小会对预混合粉的最终性能产生重要的影响。铁粉的粒度分布会直接影响预混合粉的松装密度和流动性;石墨粒度的大小会影响预混粉中碳元素分布的均匀程度。国内对预混合粉原料方面的研究不够深入,本文以不同粒度分布的铁粉和石墨作为原料,采用粘结剂处理工艺来制备Fe-C系预混合粉,研究了铁粉和石墨粒径对Fe-C预混合粉性能的影响。

1 试验

1.1 试验原料及制备流程

本试验所使用的原料铁粉为辽宁朝阳金河(集团)粉末冶金材料有限公司生产的JHF100.27C还原铁粉,石墨粉为青岛天和达石墨有限公司生产的高纯石墨(-300目和-2000目),所用粘结剂为一种高分子树脂,其使用量不超过1%,润滑剂为硬脂酸锌,其使用量为0.8%。原料铁粉进行粒度调控后,与石墨粉和润滑剂进行混合,然后按图1所示工艺流程制备Fe-C预混合粉。为了对比预混合粉和机械混合粉的性能,采用传统机械法制备了机械混合粉。所制备的混合粉中石墨添加量均为0.6%。

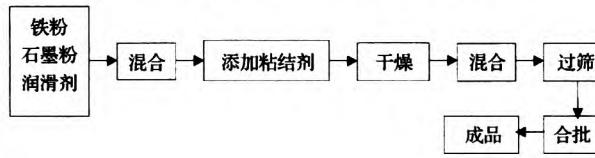


图1 预混合粉的常规制备流程

Fig. 1 Conventional preparation process flow of premixed powder

1.2 性能测试

用JEOL公司生产的JSM-6510A型扫描电镜下观察粉末形貌。根据GB/T1479.1-2011和GB/T1482-2010测定混合粉的松装密度和流动性。

自制测定装置(如图2所示)来测试石墨的粘结效率^[13],测试方法是将20 g预混合粉放置于400目的不锈钢筛网上,从筛网的下方通入流量约为2 L/min的干燥氮气,时间为5 min,在氮气气流的作用下,预混合粉末呈流态化,未被粘结的石墨颗粒在气流的作用下就会被吹离,另外粘附力不强的石墨粉也会被吹离预混合粉。最后测定处理前后预混合粉中的石墨含量,以处理后剩余石墨含量占处理前所添加石墨含量的百分比作为该预混粉中的石墨粘结效率。

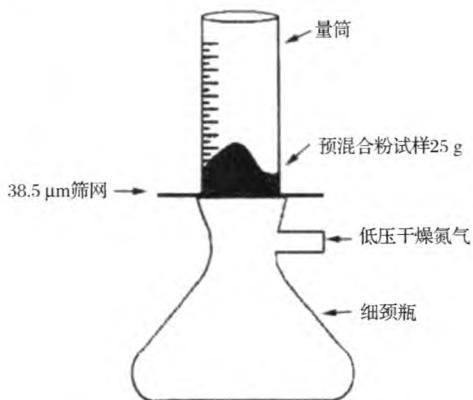


图2 石墨粘结效率测试装置示意图

Fig. 2 The sketch map for testing device of graphite bonding efficiency

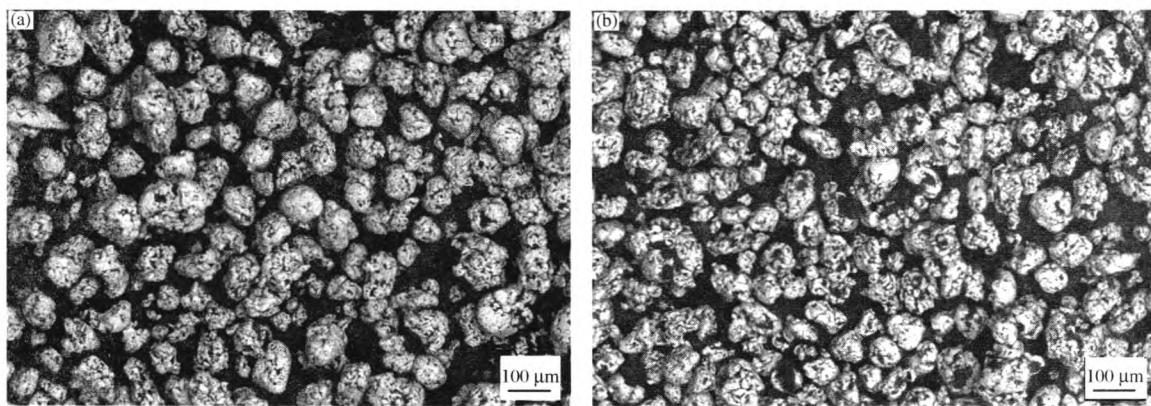
为进一步评估预混粉的烧结性能,将所制备的混合粉在500 MPa压力下压制30 mm×12 mm的生坯,在90/10的N₂/H₂气氛下,1120 ℃下烧结30 min制成烧结件。用上海沪工高峰有限公司生产的150DTPCS型硬度仪测量烧结件的洛氏硬度;根据阿基米德原理用排水法测量烧结件的密度;根据GB/T5319-2002测量烧结件抗弯强度。

2 结果与分析

2.1 混合粉形貌及工艺性能

图3是Fe-C预混合粉和机械混合粉的显微形貌照片。该照片是以扫描电子显微镜(SEM)在背散射(BES)模式下摄取的,在此模式下,原子序数较高的区域由于收集到的背散射电子数量较多,图像较亮。Fe的原子序数是26,C的原子序数是6,照片中Fe呈现灰白色,C呈现为黑色。可以看出,在机械混合粉中,除少量粒径较小的石墨粉镶嵌在铁粉颗粒的孔隙中外,大部分鳞片状石墨粉颗粒以游离的状态分散于铁粉颗粒之间,而在预混合粉中,大部分鳞片状石墨粉颗粒粘结在铁粉颗粒表面。

表1比较了机械混合粉与预混合粉的工艺性能。从表中数据可以看出,通过预混合工艺,混合粉的松装密度提高了0.35 g/cm³,流动性提高了9.9 s/50 g。粉末的松装密度取决于:颗粒间的粘附力、相对滑动的阻力和粉末孔隙被小颗粒填充程度。影响松装密度的因素通常有颗粒本身致密度、颗粒形



(a) 机械混合粉; (b) 预混合粉

图 3 机械混合粉与预混合粉的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of admixed powder and premixed powder

状、粉末粒度及粒度分布。预混合工艺使较小粒度的石墨颗粒通过粘结剂粘附在铁粉颗粒表面,使混合粉中粒度较大颗粒的比例增加,另外,较小颗粒的石墨在混合过程中镶嵌在海绵状的还原铁粉颗粒的孔隙中,降低了还原铁粉颗粒表面的粗糙度,因此,预混合粉的松装密度相较于机械混合粉有较大幅度的提高。

粉末的流动性影响因素可用如下公式表示^[14]:

$$t = \frac{M \cdot S \cdot R}{S_0 \cdot k \cdot c} \cdot \frac{\rho}{\rho_a}$$

式中, t 为粉末流出的时间; M 为流出粉末的质量; S 为粉末的比表面积; R 为与颗粒表面粗糙度有关的因素; S_0 为粉末流出孔的面积; k 为比例系数; ρ 为粉末材料的密度; ρ_a 为粉末的松装密度。可以看出,粉末颗粒越大,粒度组成中极细粉末所占的比例越小,粉末的比表面积 S 越小; 颗粒形状越规

则,与颗粒表面粗糙度有关的因素 R 越小; 松装密度 ρ_a 越高; 粉末流出时间 t 就越小,即粉末的流动性越好。因此,预混合粉的流动性比机械混合粉更好。

以上分析表明,试验所采用的粘结剂处理工艺能成功制备出 Fe-C 预混合粉。与机械混合粉相比,所制备的预混合粉松装密度和流动性都明显提高。

表 1 机械混合粉和预混合粉的工艺性能

Table 1 Processing properties of admixed powder

and premixed powder		
工艺性能	机械混合粉	预混合粉
松装密度/(g·cm ⁻³)	2.82	3.17
流动性/(s·50 g ⁻¹)	32.3	22.4

2.2 铁粉粒度的影响

为研究铁粉粒度分布对预混粉性能的影响,按表 2 所示方案对铁粉进行粒度调控,然后采用粘结剂工艺制备成预混合粉。

表 2 还原铁粉的粒度分布

Table 2 Particle size distribution of reduced iron powder

%

粒度分布	106~150 μm	90~106 μm	75~90 μm	63~75 μm	45~63 μm	<45 μm
①号铁粉	20	20	20	15	15	10
②号铁粉	40	10	5	5	10	30
③号铁粉	20	40	20	10	5	5
④号铁粉	20	20	40	10	5	5

由表 2 可以看出,方案 1 的铁粉粒度分布较为均匀; 方案 2 铁粉增大了小粒径颗粒及大粒径颗粒的比例, $<45 \mu\text{m}$ 的颗粒达到 30%, $106~150 \mu\text{m}$ 的颗粒达 40%; 方案 3 铁粉相对于方案 1 铁粉, 增加 $90~106 \mu\text{m}$ 的粉末比例到 40%, $<75 \mu\text{m}$ 的颗粒

比例减少; 方案 4 铁粉相对于方案 3 铁粉, 增加了 $90~106 \mu\text{m}$ 的颗粒比例到 40%。图 4 比较了预混合粉的松装密度和流动性。由图可以看出, 松装密度与流动性基本一致, 松装密度高的预混合粉流动性也比较好。还原铁粉粒度分布较均匀时, 如方案

1号铁粉,制备的预混合粉的松装密度较高,流动性也比较好;方案2号铁粉由于小粒径($<45\mu\text{m}$)的颗粒增加,预混合粉松装密度较低,流动性也较差;从方案3号和4号来看,增大较大粒径($>75\mu\text{m}$)颗粒的比例并不能显著提高预混合粉松装密度和流动性,可能的原因是较大粒径($>75\mu\text{m}$)颗粒的比例增加时,其粘附石墨的概率相应增加,而石墨的粒径很小,粘附作用对其颗粒尺寸的增加效果并不明显,因此其松装密度和流动性不如铁粉粒度分布均匀的预混合粉。

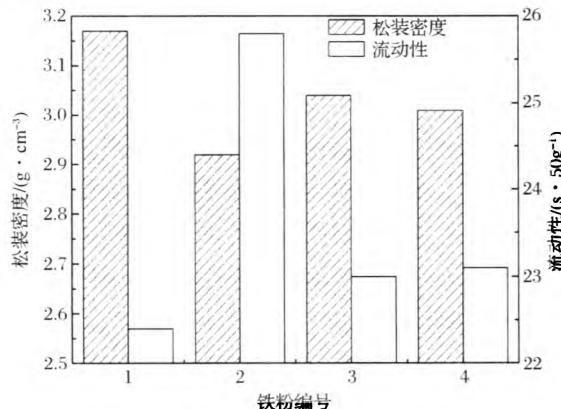


图4 预混合粉的松装密度和流动性

Fig. 4 The apparent density and flow rate of premixed powder

图5反映了不同粒度分布原料铁粉所制备的预混合粉的石墨粘结效率和压坯密度。可以看出,除方案2号铁粉的石墨粘结效率较低为84.8%外,其余预混合粉的石墨粘结效率均在90%以上。方案2号铁粉的石墨粘结效率低是因为小粒径颗粒($<45\mu\text{m}$)比例过大,致使铁粉的比表面积增大,铁粉颗粒表面的粘结剂层较薄,因而对石墨的粘附力不足。压坯密度的变化趋势与松装密度基本一致,这是由于当松装密度较小时,粉末在模具中的填充容积大,因而必须有较大的模腔尺寸,在压制过程中模冲的运动距离和粉末之间的内摩擦力都会增加,压力损失随之增加,因而压坯密度较低。除2号铁粉压坯密度较低外,其余预混合粉的压坯密度都在 6.6 g/cm^3 以上。

从预混合粉所表现的综合性能来看,铁粉粒度分布较为均匀的方案1号原料铁粉所制备的预混合粉有更优异的性能。因此,在进行预混合粉原料铁粉的选择时,应尽量选择粒度分布更加均匀的原料铁粉,或者通过粒度调控使铁粉粒度分布更加均匀。

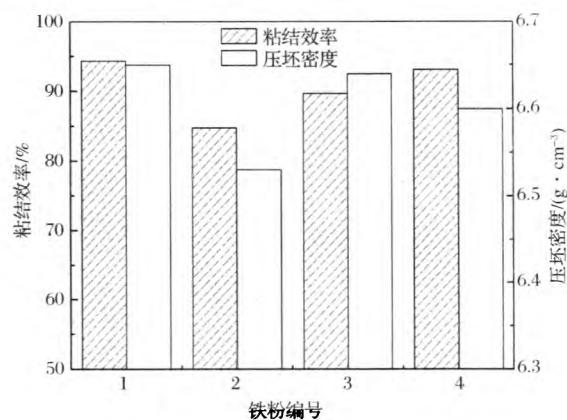


图5 预混合粉的粘结效率和压坯密度

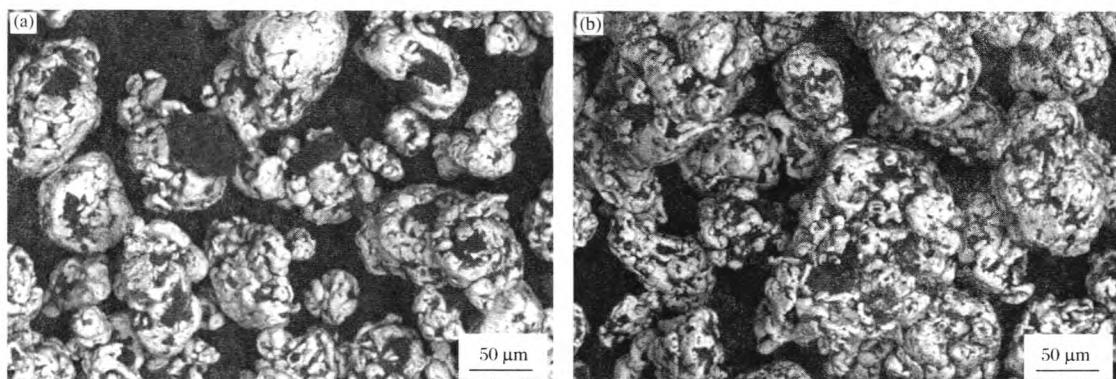
Fig. 5 The bonding efficiency and compact density of premixed powder

2.3 石墨粒度的影响

为了研究石墨粒度对预混合粉性能的影响,按照方案1粒度分布调控原料铁粉,分别选用-300目和-2000目石墨粉作为碳源,采用粘结剂处理工艺制备成预混粉A和B。

图6所示为预混合粉A、B的SEM形貌照片。可以看出,当石墨颗粒较大,如图6(a)时,部分鳞片状石墨粘附在铁粉表面,也有部分石墨会嵌入到铁粉较大孔隙当中;而当石墨颗粒较小,如图6(b)时,铁粉表面的绝大部分孔隙都被石墨充填,石墨在铁粉颗粒表面分布比较均匀。

表3比较了预混合粉A、B的松装密度、流动性和粘结效率。从表中可以看出,两种预混合粉的松装密度相差不大,预混合粉A的松装密度更高一些。这可能是因为A粉中铁粉表面粘附的石墨颗粒较大,一定程度上增大了颗粒尺寸,从而提高了松装密度。另外,预混合粉B的流动性和粘结效率明显优于预混合粉A。这是因为预混合粉B中的石墨颗粒更小,小颗粒的石墨对铁粉颗粒孔隙的填充性更好,使得颗粒形状更加规则,流动性会提高;同时石墨在铁粉表面更均匀的分布也能减小粉末颗粒之间的摩擦力,粉末流动性提高。关于粘结效率,粒度较大的石墨粘附在铁粉颗粒上需要更大的粘附力,当粘结剂使用量相同时,粒度较大的石墨可能会因粘附力不足而无法粘附;并且与小颗粒石墨相比,已经粘附在表面的较大的石墨颗粒也更容易脱落。因此,预混合粉B的石墨粘结效率明显要高。



(a) 预混合粉 A(300 目石墨粉);(b) 预混合粉 B(2 000 目石墨粉)

图 6 石墨粉粒度不同的预混合粉 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of premixed powder with graphite of different particle sizes

表 3 预混合粉的工艺性能

Table 3 Processing properties of premixed powder

工艺性能	预混合粉 A	预混合粉 B
松装密度/(g·cm ⁻³)	3.17	3.13
流动性/(s·50 g ⁻¹)	22.6	21.8
石墨粘结效率/%	94.3	98.3

表 4 比较了不同粒度石墨所制备的预混合粉零件的烧结性能,密度标准差可以反映烧结件的密度一致性。从表 4 可以看出,石墨粒度对烧结件密度及其一致性的影响并不大,但是预混合粉 B 烧结件抗弯强度和硬度都明显优于预混合粉 A。这是因为加入相同质量分数的石墨时,粒度细小的石墨在预混合粉中的分布更加均匀,并且小颗粒石墨比表面积要比大颗粒石墨大,与铁粉之间的颗粒接触更多,在烧结过程中更容易进入铁粉内部生成 Fe_3C ,因而小颗粒石墨的强化作用更加明显,提高了烧结件的抗弯强度和硬度。

表 4 预混合粉烧结件的性能

Table 4 Properties of sintered parts of premixed powder

粉末编号	密度均值/(g·cm ⁻³)	密度标准差/(g·cm ⁻³)	硬度/HRC	抗弯强度/MPa
预混合粉 A	6.684	0.021	21.27	323.0
预混合粉 B	6.689	0.019	36.07	339.4

3 结论

1) 所采用的粘结剂处理工艺能够成功制备性能优异的 Fe-C 预混合粉。与机械混合粉相比,预混粉松装密度由 2.82 g/cm^3 提高到 3.17 g/cm^3 ,流动性由 32.3 s/50 g 提高到 22.6 s/50 g 。

2) 制备 Fe-C 预混合粉的原料铁粉粒度分布要求比较均匀。对于 100 目铁粉,较优的粒度分布为 $106\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 20% (质量分数,下同), $90\sim106\text{ }\mu\text{m}$ 20%, $75\sim90\text{ }\mu\text{m}$ 20%, $63\sim75\text{ }\mu\text{m}$ 15%, $45\sim63\text{ }\mu\text{m}$ 15%, $<45\text{ }\mu\text{m}$ 10%。

3) 制备 Fe-C 预混合粉的原料要求采用小颗粒石墨作为碳源。添加小颗粒石墨所制备的预混合粉流动性更好,石墨粘结效率更高;所制备的烧结件硬度和抗弯强度也更高。添加 2 000 目石墨所得 Fe-C 预混合粉流动性为 21.8 s/50 g ,石墨粘结效率达到 98.3%;500 MPa 压制并烧结后零件抗弯强度达到 339.4 MPa,硬度达 36.07 HRC。

参考文献

- [1] 李建云,袁勇,刘世民. 预混合粉末的研制. 粉末冶金工业, 2003, 13(1): 12-14
- [2] Semel. Iron-based Powder Mixture: US, 4834800. 1989-05-30
- [3] Gosselin. Segregation-Free Metallurgical Powder Blends Using Polyvinyl Pyrrolidone Binder: US, 5069714. 1991-12-03
- [4] Yves Traudel. QMP Expands Capacity and Product Range. Metal Powder Report, 1995, 11: 32-36
- [5] Luk S H, Hamill J A. Dust and Segregation-Free Powders For Flexible P/M Processing. Advances In Powder Metallurgy & Particular Materials, 1993, 1: 153-169
- [6] Mc Dermott M J. P/M Parts Fabrication Experience with ANCORBOND (Binder Treated) Premixes. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 1990, 1: 209-237
- [7] Semel F J, Luk S H. Continuing improvements in binder treatment technology. Advances in Powder Metallurgy & Particular Materials. 1996, 4: 353-364

(下转第 426 页)

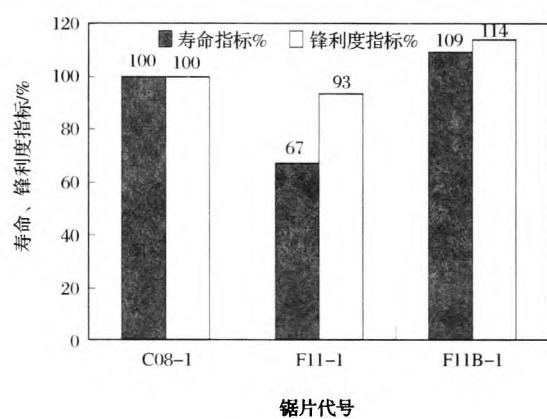


图 3 三种锯片的寿命、锋利度比较

Fig. 3 Comparison of life and sharpness for three kinds of saw blades

用也就越大^[9]；颗粒内晶粒大小对烧结过程也有一定影响，晶粒细则晶界面多，对扩散烧结有利，粉末颗粒愈细，形状和结构愈复杂，则比表面积愈大，同时压制时颗粒的接触性愈好，从而有利于扩散烧结和合金均匀化、致密化；也有利于金属粉末与金刚石的润湿，提高胎体对金刚石的把持力。

本次球磨工艺选用磨筒转速 37 r/min，按球磨比(磨球与粉末重量比)4~6 进行长达 24 h 球磨，不同粉末经冲击挤压黏合、压扁、粉碎，这个过程反复循环进行，不同成分不断揉合使结合尺度减小，组织结构逐步细化，在固态下实现均匀化，也叫机械合金化；同时，球磨后粉末晶格急剧变形，自由能较高，有利于烧结体的致密化与均匀化。

本文球磨合金化使锯片寿命提高是因为胎体合金化、均匀化使其硬度提高，而锋利度也同时提高归功于球磨使胎体对金刚石的把持力提高。使用本文的铁基(含铜)胎体配方和球磨工艺，成功研制出成本明显降低性能较高的新产品，并已批量生产。

(上接第 422 页)

- [8] 高一平. 金属粉末技术的进步. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 39~49
- [9] 韩凤麟. Fe-C 混合粉的混合制度探索. 粉末冶金技术, 1992, 13(2): 115~118
- [10] UIFENGSTRÖM. 粉末冶金钢中的 Cu. 粉末冶金技术, 2012, 30(6): 460~470
- [11] Wu C Y, Cocks A C F. Flow behavior of powders during die filling.

3 结论

- 1) 球磨金属粉末胎体可以提高铁基胎体的硬度和刀头的抗弯强度。
- 2) 球磨工艺使铁基锯片的寿命提高，且锋利度同时得到提高。说明球磨能够使胎体对金刚石的把持力提高。
- 3) 锯切过程中，锯片保持稳定的锋利度，说明胎体磨耗与金刚石的磨耗与自锐是相匹配的，胎体设计是成功的。
- 4) 改变设计参数，锯片的寿命与锋利度指标走势往往是相反的，本文锯片寿命锋利度同步提高的结论，说明了机械合金化的优势和潜力。
- 5) 应用本文的球磨工艺和配方，成功研制出成本明显降低、性能较高的新产品，已批量生产。

参考文献

- [1] 徐浩翔, 麻洪秋, 罗锡裕, 等. 雾化预合金胎体粉末的制备及其在金刚石工具中的应用. 金刚石与磨具磨料工程, 2004, 2(1): 45~48
- [2] 朱永伟, 黄辉. 部分预合金化对金刚石锯片胎体烧结过程的影响. 矿业工程, 2002, 22(4): 91~98
- [3] 罗锡裕, 麻洪秋, 黄漫, 等. 金刚石工具预合金代钴粉末的研究及应用. 金刚石与磨具磨料工程, 2006(1): 18~24
- [4] 李忠林, 王振东. 用水雾化法生产低氧含量超细预合金粉末. 第五届郑州国际超硬材料及制品研讨会论文集, 郑州: 海洋出版社, 2008
- [5] 丁天然, 龙伟民, 乔培新, 等. 预合金粉对金刚石复合体组织结构影响及机理分析. 焊接学报, 2011(7): 75~78
- [6] 丁星好, 王日初, 张绍和. 预合金粉末胎体对切割花岗岩锯片性能的影响研究. 第五届郑州国际超硬材料及制品研讨会论文集, 郑州: 海洋出版社, 2008
- [7] 张绍和, 丁星好, 杨仙, 等. 金刚石工具胎体预合金粉末制取与应用. 金刚石与磨料磨具工程, 2006(12): 22~27
- [8] 李云妹, 谢祖华. 球磨金属粉末对金刚石锯片胎体的影响. 机电技术, 2010(5): 113~116
- [9] 王秦生. 金刚石烧结制品. 北京: 中国标准出版社, 2000

Powder Metallurgy, 2004, 47(2): 127~136

- [12] 崔建民. 无偏析预混合钢粉研究与开发的进展. 粉末冶金工业, 2007, 17(1): 43~48
- [13] Chris Schade, Mike Marucci, Fran Hanejko. 通过预混合粉的粘结剂处理改善粉末性能. 粉末冶金技术, 2011, 29(6): 468~473
- [14] 廖寄乔. 粉末冶金实验技术. 长沙: 中南大学出版社, 2003