

工艺参数对凝胶注模成型不锈钢坯体强度和烧结密度的影响

李 艳 郭志猛 郝俊杰 高玉喜

北京科技大学粉末冶金研究所, 北京 100083

摘 要 为了制备高坯体强度和烧结密度的凝胶注模成型不锈钢制件, 研究了凝胶注模工艺参数包括预混液单体含量和单体/交联剂比例、浆料固相含量及引发剂加入量等对坯体抗弯强度及烧结体密度的影响规律。结果表明, 对于 316L 不锈钢的凝胶注模成型, 可同时获得较好的坯体强度和烧结密度的工艺条件为: 预混液单体质量分数 18%~22%, 单体/交联剂比例 90:1~240:1; 浆料固相体积分数 52%~55%; 引发剂用量约为单体质量的 0.8%~1.4%。最终获得坯体强度高于 30.0 MPa、烧结密度高于 97% 的复杂形状烧结不锈钢零件, 其烧结体力学性能略低于粉末注射成型时的性能, 但远高于美国 MIPF 标准。

关键词 316L 不锈钢; 凝胶注模成型; 复杂形状; 坯体强度; 烧结密度

分类号 TF 124.3

Effects of process parameters on the gelcasting green strength and sintered density of stainless steel

LI Yan, GUO Zhimeng, HAO Junjie, GAO Yuxi

Institute of Powder Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT An approach for fabricating sintered stainless steel with high green strength and sintered density by gelcasting was presented. The effects of gelcasting process parameters such as monomer content, ratio of monomer/cross-linker in premixed solution, solid loading of slurry, and initiator content on the green strength and sintered density of stainless steel were investigated. The results show that the appropriate process parameters of 316L stainless steel gelcasting are as follows: monomer mass fraction 18%–22%, ratio of monomer/cross-linker 90:1–240:1, solid loading 52%–55%, and initiator content 0.8%–1.4% (based on the mass of monomer). Under the above condition, complex-shaped stainless steel parts with green strength more than 30.0 MPa, sintered density more than 97% and mechanical properties slightly less than those of parts by metal powder injection molding (MIM) were obtained.

KEY WORDS 316L stainless steel; gelcasting; complex-shape; green strength; sintered density

烧结不锈钢优异的抗氧化和耐蚀性能令其在许多工程领域获得广泛应用^[1]。但是, 现有的烧结不锈钢成型方法, 例如传统粉末冶金压制成型、注射成型及粉浆浇注成型, 均存在一定局限。传统粉末冶金压制成型难于获得复杂形状的零部件; 注射成型及粉浆浇注虽然容易获得复杂形状制件, 但注射成型由于坯体含质量分数 6%~10% 的有机物 (包括石蜡、高密度聚乙烯、硬脂酸等成分)^[2-4], 脱脂过程

的局限使得大尺寸零件制备比较困难; 粉浆浇注所得坯体强度很低, 并且生产周期长, 生产率低^[5-6]。

20 世纪 90 年代初, 美国橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory) 发明了一种原位固化成型技术——凝胶注模成型 (gelcasting)。其成型机理是利用有机单体的交联反应, 将金属或陶瓷粉料颗粒原位固定于高分子三维网络中, 从而获得复杂形状、大尺寸的制品^[7-9]。与金属注射成型及粉浆浇注相比, 凝胶注模成型具有易制备复杂形状、大尺寸、组分均匀、密度均匀、有机物含量少的高强度坯体 (有机物总量约为干坯质量的 1.0%~2.5%)、

收稿日期: 2006-09-30 修回日期: 2006-12-14

作者简介: 李 艳 (1979—), 女, 博士研究生; 郭志猛 (1959—), 男, 教授, 博士生导师

不需专门的脱脂工序、模具成本低廉等独特优势^[10-11]。

坯体强度的提高对于凝胶注模成型技术而言，不仅意味着在烧结前的搬运过程中坯体的损坏大大减少，而且大尺寸零件的生产变得相对容易，甚至可以对坯体进行直接机械加工^[12-13]。对于烧结不锈钢材料来说，高的烧结密度和低孔隙度非常重要。这是因为烧结不锈钢的性能，尤其是机械强度和耐腐蚀性，大大取决于材料烧结后的致密度^[14]。实验发现，一些凝胶注模成型工艺参数对于坯体强度和烧结密度同时存在影响。本文通过对预混液单体浓度和单体/交联剂比例、浆料固相含量及引发剂加入量等因素对坯体抗弯强度及烧结体密度的影响规律的研究，制备出高坯体强度和烧结密度的复杂形状烧结不锈钢零件。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用不锈钢粉料为市售 316L 气雾化粉，其平均粒径为 17.4 μm，松装密度 3.9 g·cm⁻³，振实密度为 4.9 g·cm⁻³。其显微形貌如图 1 所示。

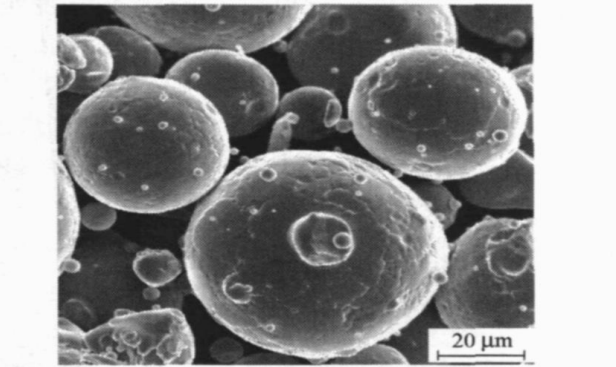


图 1 316L 不锈钢粉末扫描电镜照片

Fig.1 SEM micrograph of 316L stainless steel powder

凝胶体系中，有机单体为丙烯酰胺 (AM, C₂H₃CONH₂)，交联剂为 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM, (C₂H₃CONH)₂CH₂)，引发剂为过硫酸铵 (APS, (NH₄)₂S₂O₈)，催化剂为 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TEMED, C₆H₁₆N₂)，分散剂 DP-1 为自制。以上试剂均为分析纯。

1.2 成型工艺过程

丙烯酰胺体系不锈钢凝胶注模成型工艺过程示意图见图 2。首先，将适当比例的丙烯酰胺单体及 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺交联剂均匀混合，此混合物以适当浓度溶解于去离子水中，即制得预混液。将适量自制分散剂溶于预混液，以防止高密度、大粒

径的不锈钢粉料沉降。之后将 316L 不锈钢粉料及消泡剂加入预混液中，在不锈钢球磨罐、氮气气氛下球磨 24 h，以制备具有良好分散性、低黏度、均匀的浆料。经过真空除泡，加入引发剂和催化剂的浆料被注入非多孔模具中并在 60℃ 保温以保证固化反应完全。脱模后的湿坯经真空室温干燥后，按照典型 316L 不锈钢烧结路线于氢气气氛中烧结 2 h。

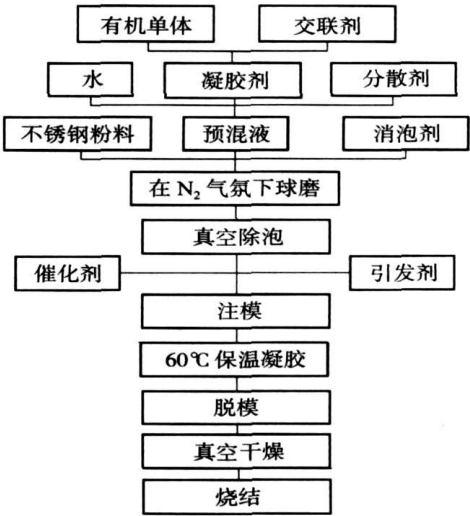


图 2 316L 不锈钢凝胶注模成型工艺

Fig.2 Flow chart of gelcasting process for 316L stainless steel

1.3 分析方法

316L 不锈钢坯体抗弯强度以及烧结体的力学性能以 Instron 材料试验机、采用三点弯曲法测定，取 10 个试条测量结果的平均值。试条大小为 3 mm × 4 mm × 36 mm，加载速率 3.0 mm·min⁻¹，跨距 24 mm。以扫描电镜观察样品微观形貌 (Cambridge S-250MK2)。烧结密度依据阿基米德定律测定。

2 实验结果及讨论

2.1 预混液组成对坯体强度及烧结密度的影响

与粉末注射成型和粉浆浇注工艺相比，凝胶注模的一个主要优点是含有较少有机粘结剂 (总量约为干坯质量的 1.0%~2.5%) 的坯体具有足够的强度，甚至能够进行机械加工。预混液的组成是影响坯体强度和烧结密度的关键因素之一，其中适当的单体含量、单体/交联剂比例等对于获得较高的坯体强度和烧结密度具有重要意义。

图 3 为预混液单体浓度对坯体强度及烧结密度的影响曲线 (固相体积分数 55%，单体/交联剂比例 AM/MBAM 为 90:1)。可以发现，坯体的强度随着单体含量的增加而明显增强，当单体质量分数为 20% 时，坯体的强度可以达到 33.7 MPa。对于凝胶

注模工艺,浆料中单体的聚合能够形成一个较强的三维网络来固定固体粉末,所以单体含量较高时,所形成的网络较密集,因而强度较高。尽管进一步增加单体含量有助于坯体强度的提高,如预混液单体质量分数为30%时坯体强度可以达到42 MPa,但烧结体密度只有93.8%。这种密度的降低可能是由于粘结剂较多,脱除后留下较多的孔隙;与较少的粘结剂相比,坯体脱脂后将更难烧结致密。

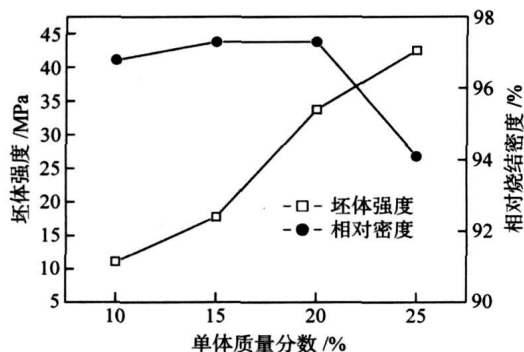


图3 预混液单体含量对不锈钢坯体强度及烧结密度的影响

Fig.3 Effects of monomer content on the green strength and sintered density

同时,实验发现,单体/交联剂比例(AM/MBAM)对坯体抗弯强度存在很大影响。图4为预混液中单体/交联剂比例对坯体强度和烧结密度的影响曲线(预混液中有机单体质量分数为20%,固相体积分分数55%)。可以看出,坯体的抗弯强度随着AM/MBAM比例的升高而增大;当AM/MBAM比例很小(如3:1)时,即凝胶网络中单体的相对量较少、交联剂较多时,坯体的强度很低;AM/MBAM比例处于15:1到60:1之间时,坯体强度处于15~30 MPa之间;当该比例大于90:1后,坯体强度即大于30 MPa,基本上处于水平状态。这是因为凝胶注模的成型原理是有机单体和交联剂的凝胶聚合成空间网状结构从而使坯体具有强度,其中交联剂充当

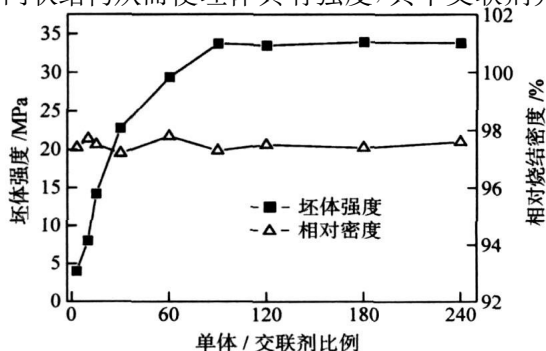


图4 预混液单体/交联剂比例对坯体强度和烧结密度的影响

Fig.4 Effects of AM/MBAM on the green strength and sintered density

“节点”的作用,把有机单体的分子链联结起来。如果交联剂越少,也就是“节点”越少,聚合物的分子链就越长,分支越少,聚合物弹性越好,具有足够链长的聚合物可在粉末颗粒之间架桥,形成不规则网状结构,将粉末颗粒包裹,因而生坯强度升高;当交联剂的量少到一定程度时,坯体的强度基本上就是丙烯酰胺的聚合物聚丙烯酰胺的长链所决定,强度不再有明显变化。同时,由图4可见,随AM/MBAM比例的变化烧结密度只有一些微小的波动,即AM/MBAM比例对烧结密度没有明显影响。

2.2 浆料固相含量对坯体强度和烧结密度的影响

为了获取具有优良力学性能的致密烧结体,在凝胶注模成型中,在保证满足注模所需黏度的前提下,往往倾向于选择提高浆料的固相含量。但是,实验发现,高固相含量浆料所制得的坯体强度往往较低。

图5显示了不锈钢凝胶注模成型中浆料固相含量对坯体强度和烧结体密度的影响(预混液有机单体质量分数20%,AM/MBAM为90:1)。由图5可以看出,随着固相含量的升高,坯体的抗弯强度呈下降趋势。这主要是由于随着固相体积分数的提高,颗粒的总表面积增加,有机物在颗粒单位表面的吸附量减少,有机物的粘结力量减弱,从而坯体强度下降。但是也可以看出,即使在固相体积分分数为58%时,坯体强度仍能保持15 MPa以上,这个强度足以承受一定程度的机械加工。同时,在固相含量相对较低时,随着固相含量的升高,烧结密度逐渐增大;但固相体积分分数提高至55%以上时,烧结密度的变化曲线首先出现一个平台期,然后下降,这是因为固相含量较高时,浆料的黏度较大,其中存在的气泡不易排出,固化成型后坯体中残留较多的气孔等缺陷,导致烧结密度降低。

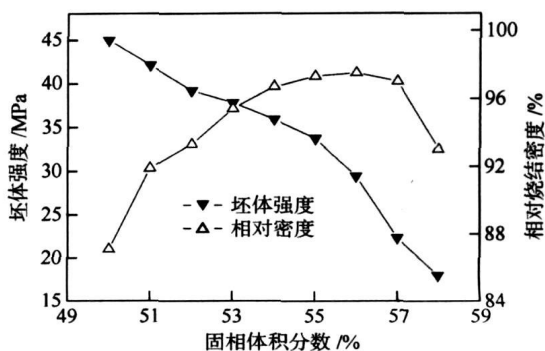


图5 浆料固相含量对坯体强度和烧结密度的影响

Fig.5 Effects of the solid loading of slurry on the green strength and sintered density

2.3 引发剂加入量及固化气氛对坯体强度和烧结密度的影响

引发剂的加入量是控制浆料固化过程的主要因素之一。在调整引发剂加入量以获得适当注模时间的实验中,发现引发剂加入量对坯体强度和烧结密度也存在一定程度的影响,如图 6 所示(预混液有机单体质量分数 20%,AM/MBAM 为 90:1,固相体积分数 55%)。

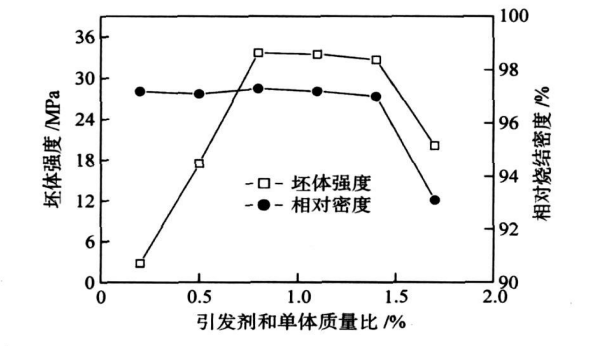


图 6 引发剂浓度对坯体强度的影响

Fig.6 Effects of initiator content on the green strength and sintered density

可以看出,随着引发剂用量的增加坯体强度是增加的,当引发剂用量为单体质量的 0.8%~1.4% 时,坯体强度可以达到 33.0 MPa 以上。但是进一步增加引发剂用量,坯体强度反而下降,并且烧结密度也随之下降。尽管少量的引发剂即可使浆料聚合,但是坯体由于引发过快、交联没有充分进行而表现出较低的强度,所以为了使坯体具有足够强度,需要增加引发剂用量;但是过量的引发剂可以使局部聚合快速发生从而在坯体中产生凝胶肿块,降低了坯体强度和烧结体密度。

综上所述,对于 316L 不锈钢的凝胶注模成型,可同时获得较好的坯体强度和烧结密度的工艺条件为:预混液单体质量分数 18%~22%,单体/交联剂比例 90:1~240:1;浆料固相体积分数 52%~55%;引发剂用量约为单体质量的 0.8%~1.4%。

凝胶注模气雾化 316L 不锈钢粉末的烧结体性能如表 1 所示。比较粉末注射成型的 316L 烧结不锈钢性能和美国 MPIF 标准,采用凝胶注模制备的烧结不锈钢的力学性能略低于粉末注射成型时的性能,但是远高于美国 MPIF 标准。

3 结论

(1) 凝胶注模成型不锈钢坯体强度、烧结密度受预混液单体含量、单体/交联剂比例以及浆料固相

含量、引发剂用量等因素的同时影响。

表 1 烧结 316L 不锈钢性能

Table 1 Properties of sintered 316L stainless steel prepared by gelcasting or metal powder injection molding

成型工艺	密度/ (g·cm ⁻³)	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	硬度 (HRB)
凝胶注模成型	7.67(97.1%)	189	553	67
注射成型 ^[2]	7.84(99.2%)	263	630	70
MPIF	—	140	455	67

(2) 对于 316L 不锈钢的凝胶注模成型,可同时获得较好的坯体强度和烧结密度的工艺条件为:预混液单体质量分数为 18%~22%,单体/交联剂比例为 90:1~240:1;浆料固相体积分数为 52%~55%;引发剂用量约为单体质量的 0.8%~1.4%。

(3) 凝胶注模气雾化 316L 不锈钢可制备坯体强度高于 30.0 MPa、烧结相对密度高于 97% 的复杂形状烧结不锈钢零件,其烧结体力学性能略低于粉末注射成型件的性能,但是远高于美国 MPIF 标准。

参 考 文 献

[1] Wu C J, Chen G L, Qiang W J. *Metal Material Science*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000
(吴承建, 陈国良, 强文江. 金属材料学. 北京: 冶金工业出版社, 2000)

[2] Jiang F, Li Y M, Li S L. Influence of sintering atmosphere on microstructure and properties of MIM 316L stainless steel. *Powder Metall Ind*, 2003, 13(6): 18
(姜峰, 李益民, 李松林. 烧结气氛对 MIM316L 不锈钢微观组织和性能的影响. 粉末冶金工业, 2003, 13(6): 18)

[3] Zhong S Y. Powder injection molding technology and its recent development. *China Plast*, 2005, 19(11): 12
(钟世云. 粉末注射成型技术及其发展. 中国塑料, 2005, 19(11): 12)

[4] Huang S J, Zhang H C, Zhang Z R, et al. Investigation and prospect in the metal powder injection molding. *Mod Plast Process Appl*, 2005, 17(6): 58
(黄诗君, 张宏超, 章争荣, 等. 金属粉末注射成型工艺. 现代塑料加工应用, 2005, 17(6): 58)

[5] Omatete O O, Janney M A, Nunn S D. Gelcasting: From Laboratory development toward industrial production. *J Eur Ceram Soc*, 1997, 17 (2/3): 407

[6] Xie Z P, Cheng Y B, Huang Y. Formation of silicon nitride bonder silicon carbide by aqueous gelcasting. *Mater Sci Eng A*, 2003, 349(1/2): 20

[7] Janney M A. *Method for Forming Ceramic Powders into Complex Shapes*; America, 4894194. 1990

[8] Janney M A, Omatete O O. *Method for Molding Ceramic Powders Using Water-based Gelcasting*; America, 5028362. 1991

[9] Walls C A, Kirby G H, Janney M A, et al. *Gelcasting Methods*;

America, 6066279. 2000

[10] Gillissen R, Erauw J P, Smolders A, et al. Gelcasting, a near net shape technique. *Mater Des*, 2000, 21(4): 251

[11] Stampfl J, Liu H C, Nam S W, et al. Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries. *Mater Sci Eng A*, 2002, 334 (1/2): 187

[12] Janney M A. Gelcasting superalloy powder// *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, America, 1995; 139

[13] Janney M A, Ren W J, Kirby G H, et al. Gelcast tooling: net shape casting and green machining. *Mater Manuf Process*, 1998, 13(3): 389

[14] Guo S J, Yang X, Chen B F. Enhanced sintering of P/M 316L stainless steel for high sintered density. *Mater Mech Eng*, 2004, 28(7): 7

(果世驹, 杨霞, 陈邦峰. 粉末 316L 不锈钢的高密度强化烧结. 机械工程材料, 2004, 28(7): 7)

(上接第 20 页)

[3] Liu L H, Qi H B, Lu Y P, et al. A review on weathering steel research. *Corros Sci Prot Technol*, 2003, 15(2): 86

(刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平, 等. 耐大气腐蚀钢的研究概况. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 86)

[4] Nishimura T. Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments. *Corros Sci*, 2000, 42: 1611

[5] Hou B R, Zhang J L, Wang J, et al. Study on influence of alloy elements on the corrosion resistance of low alloy steel. *Stud Mar Sin*, 1995, 36: 137

(侯保荣, 张经磊, 王佳, 等. 合金元素对低合金钢耐腐蚀性能影响的研究. 海洋科学集刊, 1995, 36: 137)

[6] Melchers R E. Effect on marine immersion corrosion of carbon content of low alloy steels. *Corros Sci*, 2003, 45: 2609

[7] Chen Y Y. Corrosion resistance and mechanical properties of low alloy steels under atmospheric conditions. *Corros Sci*, 2005, 47: 1001

[8] Piao X Y, Yue L J, Wang L M, et al. Evaluation of weathering steel's corrosion-resistant performances. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2005, 27(5): 549

(朴秀玉, 岳丽杰, 王龙妹, 等. 耐候钢耐蚀性能的评定. 北京科技大学学报, 2005, 27(5): 549)

[9] Zhang C L. A study on the dual-phase treatment of weathering steel 09CuPCrNi. *Mater Lett*, 2004, 58: 1524

[10] Zhang Q C. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. *Mater Chem Phys*, 2002, 77: 603