

高氮奥氏体不锈钢金属注射成形喂料的流变行为研究

Rheological Properties of Feedstock for Metal Injection Molding of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel

崔大伟¹, 姜军生¹, 温效朔¹, 曲选辉²

(1 潍坊学院 机电系, 山东 潍坊 261061; 2 北京科技大学 材料科学与工程学院, 100083)

CUI Da wei¹, JIANG Jun sheng¹, WEN Xiao shuo¹, QU Xuan hui²

(1 Department of Machinery, Weifang University,

Weifang 261061, Shandong, China; 2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 采用金属注射成形制备高氮奥氏体不锈钢, 研究了石蜡(PW)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)以及硬脂酸等几种聚合物组成的注射成形喂料的黏度、剪切速率以及温度对黏度的影响, 比较了聚合物组元对喂料流变行为的影响。研究结果表明, 黏结剂配方为 65%PW/30%HDPE/5%SA(质量分数, 下同)所组成喂料具有较好的综合流变性能, 更适合作为高氮奥氏体不锈钢粉末注射成形的有机载体。

关键词: 高氮不锈钢; 金属注射成形; 流变行为

中图分类号: TG142.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)11-0024-04

Abstract: High nitrogen austenitic stainless steel was prepared by metal injection molding, and the effect of viscosity of feedstock consisted of paraffin wax (PW), high density polyethylene (HDPE), polypylene(PP) and aric acid (SA), as well as shear rate and temperature on the viscosity was investigated. And the influence of polymer components on the rheological behavior of feedstock was also compared. The results showed that the feedstock exhibited better rheological properties when the binder was made of 65%PW, 30%HDPE and 5%SA, which is more suitable as the organic vehicle for MIM of high nitrogen austenitic.

Key words: high nitrogen stainless steel; metal injection molding; rheological behavior

高氮无镍奥氏体不锈钢由于可以解决“镍敏”问题, 且具有一系列优异的力学和物理性能, 在生物医用材料方面具有广阔的市场空间, 在国际上引起了广泛注意^[1,2]。高氮不锈钢的制备工艺是关键问题。粉末冶金、固态渗氮工艺以其独特优势成为最有希望的制备高氮钢的工艺路线之一。金属注射成形(MIM)作为传统粉末冶金与先进塑料注塑工艺相结合的产物, 在制备具有三维复杂几何形状、均匀组织结构和高性能的近净形产品方面具有独特的优势^[3,4]。并且该技术采用较细粉末粒度, 有利于后期烧结将氮扩散到粉末颗粒中去以提高氮含量, 最终获得高氮不锈钢, 目前国内外采用注射成形技术生产无镍高氮奥氏体不锈钢材料的研究尚处于初步开展阶段。

在 MIM 工艺中, 喂料稳定流动、均匀填充模腔成形是其中的关键^[5]。因此喂料的流变行为是影响成形

制品质量的一个关键因素。粉末注射成形喂料是由粉末和黏结剂混合而成的一种分散的两相流体, 其流变行为较复杂, 受黏结剂成分、粉末装载量、粉末与黏结剂之间的相互作用等诸因素的影响^[5]。本工作以注射成形制备高氮无镍奥氏体不锈钢(原料粉末成分为 Cr16.75%, Mn11.15%, Mo2.82%, C0.023%, 命名为 00Cr17Mn11Mo3 钢, 烧结渗氮后成为 0Cr17Mn11Mo3N 钢)为对象, 研究了黏结剂组分对喂料流变行为的影响, 确定一种具有较好流变性能的理想黏结剂体系, 为获得高质量高氮奥氏体不锈钢注射成形坯体奠定基础。

1 实验

00Cr17Mn11Mo3 粉末采用惰性气雾化方法生

产,其平均粒径为 16 38μm,粉末形貌如图 1 所示。

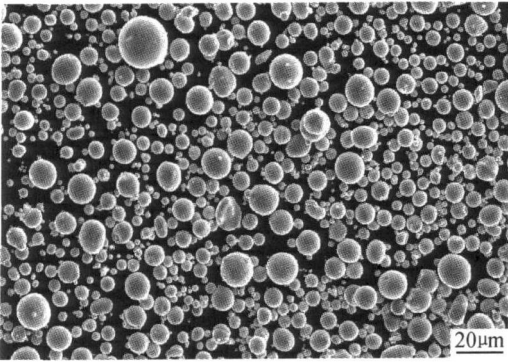


图 1 雾化不锈钢粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of gas atomized stainless steel

黏结剂采用热塑性蜡基黏结剂体系,其组分包括石蜡(PW),聚丙烯(PP)高密度聚乙烯以及硬脂酸(SA),主要配方组成如表 1 所示。将不同成分的黏结剂分别和相同体积分数(均为 64%)金属粉末在 LH60Roller 混炼机上于 160℃混合 1h 后得到喂料。采用 Instron3211 毛细管流变仪测量喂料的黏度和流变学性能。

表 2 三种喂料在不同温度和剪切速率时的黏度值

Table 2 Viscosity values of three feedstocks at various temperatures and shear rates

No	Temperature/℃	Shear rate/s ⁻¹					
		3.54	11.81	35.43	118.11	354.33	1181.1
A	155	4176	2497	1405	907.6	613.8	383.75
	165	4032	2264	1385	817.1	592.4	341.9
	175	3909	2168	1304	755.7	485.9	292.9
B	155	4074	2327	1238	790	470	304.9
	165	2511.8	1288.4	933.3	631	354.8	245.5
	175	3758	1997	872	587	307	208.5
C	155	4122	2407	1310	850	540	330.3
	165	3162.3	1584.9	1259	758.6	436.5	275.4
	175	3820	2042	1024	650	387	244.7

剪切速率条件下三种喂料的黏度值。

比较表 2 中的各组数据,可以看出在相同的温度和剪切速率条件下,喂料 B 的黏度都是最低,说明其流动填充模腔性能最好,这样从喂料的黏度来判断,喂料 B 最好。

2 2 剪切速率对喂料黏度的影响

图 2 为 165℃时三种喂料的黏度与剪切速率的关系,可以看出随着剪切速率的增加,黏度值降低,呈现假塑性体流变行为。

对于假塑性体材料的黏度^[7,8],有:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \tag{1}$$

表 1 黏结剂的化学成分

Table 1 Chemical composition of binder

Feedstock	Binder	Mass fraction of binder / %			
		PW	HDPE	PP	SA
A	a	65	30	—	5
B	b	65	—	30	5
C	c	65	15	15	5

2 实验结果与讨论

2 1 喂料的黏度

在 MIM 工艺过程中,评价喂料流变性能的主要指标是喂料黏度以及黏度对应变和温度的敏感性^[6]。黏度是描述熔体流变行为最为重要的量度,它是表征熔体抵抗外力引起流动变形能力的指标^[7]。粉末注射喂料体系黏度值的大小还体现了喂料本身的混合均匀程度,即在相同混炼条件、相同固体颗粒装载量的前提下,黏度值越小说明粉末颗粒与有机物黏结剂体系的相容性、均匀性越好,流动越容易,注射时填充模腔性能越好,也说明在此条件下能获得更加高的固体颗粒装载量。表 2 为采用毛细管流变仪测得的不同温度和

式中 η 为黏度, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, K 为系数, n 为应变敏感性因子, $n < 1$ 。 n 表示流体对剪切速率变化的敏感性, n 值越大表明黏度随剪切速率的变化速度越慢,喂料流动变形的稳定性较好,但 n 值太大则没有足够的剪切稀化效果,要取得好的流动性也就成了问题。一般的观点是在 $n > 0.2$ 的前提下,尽可能小一些^[9]。这是因为 n 越小,喂料黏度随剪切速率的变化而上升或下降的速度越快。注射成形过程是在一定温度和压力作用下进行的,喂料黏度随剪切速率上升而迅速下降对较窄模腔的充型是非常有利的。作黏度与剪切速率的双对数图,经过线性拟合,可以得到各喂料的 n 值,

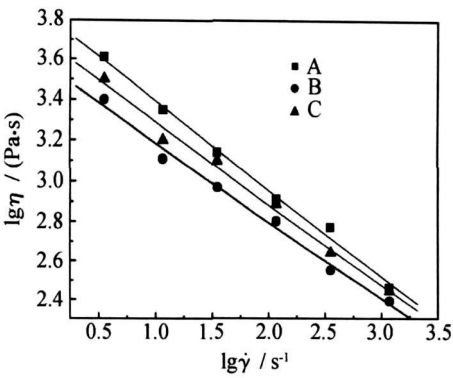


图 2 不同喂料的黏度随剪切速率的变化曲线(温度 165℃)

Fig 2 Shear rate dependence of viscosity of various feedstock at 165℃

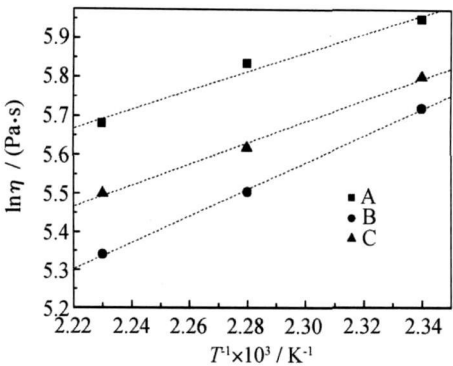


图 3 不同喂料黏度与温度的关系(剪切速率 1181.1 s⁻¹)

Fig 3 Correlation between viscosity and reciprocal temperature from various feedstock at shear rate of 1181.1 s⁻¹

分别为 $n_A = 2.44$, $n_B = 2.74$, $n_C = 3.46$ 。A 喂料的 n 值最小, 从应变敏感性来看, A 喂料最好。

2.3 温度对喂料黏度的影响

除剪切速率外, 另一个影响黏度的重要因素是温度。从表 2 中已经发现, 喂料的黏度随着温度的升高而逐渐降低。这主要是由于随着温度的升高, 提供流动性的粘结剂分子链平直化, 并且粘结剂之间的相互斥力增加。由于温度的影响是一个热激活过程, 因此温度和黏度的关系可以通过 Arrhenius 关系来表述^[6, 10]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left[\frac{E}{RT}\right] \quad (2)$$

E 是粘流活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 是气体常数 $8.314 (\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$, T 是温度 (K), η_0 是指前因子。 E 值的大小表征了黏度对温度的敏感性。 E 值越小表明黏度对温度的变化越不敏感。对于 MIM 喂料这一点非常重要。因为物料进入模腔会产生较大的温度变化, 如果黏度变化太大, 则必然引起应力集中、开裂、变形等一系列的缺陷, 因此选择较小的 E 值的喂料对于 MIM 非常有利。

在剪切速率为 1181.1 s^{-1} (与注射时的剪切速率相当) 的条件下, 取三种喂料的黏度和温度的关系如图 3 所示。通过线性拟和所得到的 E 值分别为 $E_A = 20.3 \text{ kJ/mol}$, $E_B = 22.8 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_C = 28.7 \text{ kJ/mol}$ 。从 E 值的大小判断, 喂料 A 的 E 值较低, 说明其黏度对温度变化的敏感性最小, 可以有较宽的注射温度区间。

2.4 喂料的综合流变性能

由上述讨论已知, 注射料的黏度越低, 应变敏感性因子越小, 粘流活化能越小, 流变学性能越好。然而, 这几个参数是相互制约的。模塑性指数 α_{STV} 通常被用来评价喂料的综合流变性能^[6]。其表达式为:

$$\alpha_{\text{STV}} = \frac{1}{\eta_b} \frac{\left| \frac{\partial \lg \eta}{\partial \lg \dot{\gamma}} \right|}{\left| \frac{\partial \lg \eta}{\partial 1/T} \right|} = \frac{1}{\eta_b} \frac{|n-1|}{E/R} \quad (3)$$

其中 α_{STV} 的下标 STV 代表了剪切敏感性、温度敏感性和黏度的综合影响。 α_{STV} 值越大, 流体流变性能越好。温度为 165°C , 剪切速率为 1181.1 s^{-1} 时, 三种喂料的 α_{STV} 值分别为 $(\alpha_{\text{STV}})_A = 6.37 \times 10^{-4}$, $(\alpha_{\text{STV}})_B = 5.79 \times 10^{-4}$ 和 $(\alpha_{\text{STV}})_C = 4.3 \times 10^{-4}$, 喂料 A 的 α_{STV} 值最大, 说明其具有较好的流变性能, 也进一步说明了粘结剂配方为 65%PW+ 30%HDPE+ 5%(质量分数)SA 更适合作为高氮无镍奥氏体不锈钢粉末注射成形的有机载体。

另外为了更深入地了解粘结剂 1# 的特性, 本工作对剪切速率与活化能之间的关系进行了研究。活化能 E 以及 η_0 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化如图 4 所示。

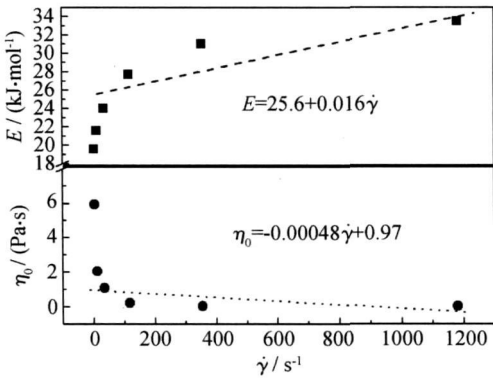


图 4 活化能 E 以及 η_0 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线

Fig 4 Relationship among E , η_0 and $\dot{\gamma}$

从图 4 可以看出, 随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增大, η_0 迅速减小。这是由于 $\dot{\gamma}$ 增大, 聚合物分子链平直化、构型简化, 相应的分子间接触、交割弱化, 代表相互作用的指

前因子减小。当 $\dot{\gamma} > 35.4 \text{ s}^{-1}$, η_0 与 $\dot{\gamma}$ 的关系可以近似地表述为: $\eta_0 = -0.00048\dot{\gamma} + 0.97$ 。而粘流活化能 E 随着 $\dot{\gamma}$ 的增加而增加, 可能是由于颗粒的部分有序化使系统处于较低的能态, 因而引起活化能的升高。活化能 E 与 $\dot{\gamma}$ 的关系可近似地表述为: $E = 25.6 + 0.016\dot{\gamma}$ 。这样一个多因子的流变方程可以建立起来:

$$\eta = (0.97 - 0.00048\dot{\gamma}) \exp\left[\frac{0.016\dot{\gamma}}{RT}\right] \exp\left[\frac{25.6}{RT}\right] \quad (4)$$

这种经验公式在注射成形有过程的工程数值计算是有参考价值的。因为在实际的注射成形过程中, T , $\dot{\gamma}$ 总是同时变化的。

3 结论

(1) 64% (体积分数) 气雾化高氮奥氏体不锈钢粉末与蜡基粘结剂(主要组分为石蜡、高密度聚乙烯、聚丙烯以及硬脂酸)混合后得到的喂料的表观黏度均随着剪切速率的增加或温度的升高而降低, 呈假塑性流体, 具有较好的充模性。

(2) 在三种喂料中, 配方为 65% PW + 30% HDPE + 5% SA (质量分数) 的粘结剂体系所组成喂料具有较好的综合流变性能, 更适合作为高氮奥氏体不锈钢粉末注射成形的有机载体, 其黏度随剪切速率和温度的变化可以通过经验公式表示: $\eta = (0.97 - 0.00048\dot{\gamma}) \exp\left[\frac{0.16\dot{\gamma}}{RT}\right] \exp\left[\frac{25.6}{RT}\right]$ 。

参考文献

- [1] SIMMOUS J W. Overview: High nitrogen alloying of stainless steels[J]. Materials Science and Engineering, 1996, A207: 159–169.
- [2] TSENG C M, LIOU H Y, TSAI W T. The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steel[J]. Materials Science & Engineering, 2003, A 344: 190–200.
- [3] 李松林, 曲选辉, 李益民, 等. 国外注射成形不锈钢研究的进展[J]. 粉末冶金工业, 2001, 11(3): 18–20.
- [4] 曲选辉, 李益民, 黄伯云. 金属粉末注射成形技术[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1996, 1(2): 33–38.
- [5] GERMAN R M. Powder Injection Molding [M]. 曲选辉译. 长沙: 中南大学出版社, 2001.
- [6] 李益民, 曲选辉, 黄伯云. 金属注射成形喂料的流变学性能评价[J]. 材料工程, 1999, (7): 32–35.
- [7] 李益民, 曲选辉, 黄伯云, 等. 金属注射成形喂料的流变行为及粘度参数的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 26(1): 41–44.

- [8] 谢志鹏, 杨金龙, 黄勇. 陶瓷注射成形的研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 324–328.
- [9] 梁叔全, 黄伯云. 粉末注射成形流变学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000, 35–48.
- [10] HUANG B Y, LIANG S Q, QU X H. The rheology of metal injection molding [J]. Journal of Material Processing Technology, 2003, 137(1–3): 132–137.

收稿日期: 2007-09-28; 修订日期: 2008-01-10

作者简介: 崔大伟(1975—), 男, 博士, 主要从事粉末注射成形高氮不锈钢的研究. 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所(100083)。E-mail: sbren@sohu.com

洛克希德·马丁公司瞄准纳米科技

可重复利用的材料和应用用于喷漆等的传感器是洛克希德·马丁公司在纳米科技领域关注的两项关键技术。洛克希德的纳米科技工作正处于研发阶段, 但是分子水平上的科技优势对洛克希德所有商业部门都非常重要, 因为它可以为航电系统传感器提供更强、更轻的材料。

洛克希德制造并用于美国和墨西哥边境上空进行侦察的高空飞艇就对纳米自愈合材料有非常强的需求, 因为这些飞艇经常被击穿而不得不降下来进行修补, 而用纳米自愈合智能材料就可以省掉很多麻烦。同样, 这些材料和结构可以应用到外太空。

洛克希德公司也正在开发纳米复合材料粘合剂, 这种黏合剂可以为这些结构在进入太空时导电和导热, 并且这种涂层可以使飞机具有隐身性能。

同时, 洛克希德公司还在为航天往返飞行器构件研发电磁干涉纳米技术。他们主要应用含碳纳米管的薄涂层, 这种薄层可以提供独特的性能。纳米涂层在近期内将得到应用。随着研究的进行, 这种涂层将变得更加复杂, 并在 3 到 5 年内可以制造出埋有传感器的基体材料或涂层。

洛克希德公司刚刚收购了位于马萨诸塞州 Woburn 的 Nantero 纳米科技公司, 这家公司主要开发纳米设备, 比如军用传感器等。洛克希德最近也在 Rice 大学成立了科技中心 LANCER, 主要负责开发纳米产品, 这是洛克希德公司在大学里成立的第一个科技中心, 很快将开始进行相关工程的研发。