

文章编号:1673-9981(2018)04-0249-05

B元素对粉末注射成形304L不锈钢粉末的影响

李聪, 翁廷, 李志, 周晚珠, 曾克里

广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650



摘要:在304L粉末中添加不同量的作为烧结助剂的FeCrBSi铁基预合金粉末,研究其添加量对采用金属注射成形法制备的304L不锈钢(MIM 304L)烧结性能的影响.通过电子密度计、金相显微镜及洛氏硬度计等仪器,对MIM 304L的烧结密度、金相显微组织及硬度等性能进行了分析.结果表明:当烧结温度为1340℃时FeCrBSi与304L形成了超固相线液相烧结,液相的增加有利于烧结致密化;随着FeCrBSi添加量的增加,烧结密度随之升高而孔隙度逐渐降低,当添加量为3%~5%时烧结密度达到7.80~7.85 g/cm³,当添加量增至7%时出现烧结变形;硬度随添加量的增加呈先升后降的趋势,在FeCrBSi添加量为3%达到最大值75 HRB,而高于5%时晶粒长大变粗,硬度开始下降.

关键词:金属注射成形;304L不锈钢;FeCrBSi粉末;液相烧结

中图分类号:TG142.71

文献标识码:A

金属注射成形(Metal Injection Molding, MIM)是一种近净成形的粉末冶金技术,该技术特点是适用材料范围宽、产品性能优异、可连续生产复杂形状的精密部件,已广泛应用于不锈钢、硬质合金、钛合金、Kovar合金及磁性材料等多种材料体系^[1-4]. 304L不锈钢是一种典型的奥氏体不锈钢,因其具有良好的综合力学性能及比316L相对便宜的特性,且能生产形状复杂、尺寸精度高的MIM不锈钢产品,在化工、石油、海洋等领域中都有广阔的应用前景^[5-6].然而由于304L烧结温度较高(高于1365℃),以及致密度和硬度偏低,不宜用于制作承受较重负荷及对硬度有较高要求的设备或部件,从而在一定程度上限制了其应用范围.

为了提高不锈钢致密度和改善物理性能,通常在不锈钢的制备过程中添加某些低熔点的烧结助剂,如铜、硼、硅、铝、钼和镍等助剂,通过其在烧结时形成的液相,可以使不锈钢的孔隙度大大地降低,从而提高不锈钢的致密度和力学性能^[7-9].硼作为烧结助剂已广泛应用于不锈钢的液相烧结改性中,其化

合物FeB, NiB, CrB₂, Cr₃B₂和BN等与不锈钢均有较好的润湿性,可降低表面能,且烧结产生的液相可提高质量传递速率、活化烧结^[10]. FeCrBSi是一种添加有B和Si等元素的铁基预合金粉末,其自熔性和润湿性能好,具有优良的耐磨性和坚韧性,生产成本低廉,在烧结时易形成液相而填充不锈钢颗粒间的孔隙,从而提高不锈钢的致密度和硬度,使得其有很大的应用优势^[11].因此,本实验在304L不锈钢基体中添加一定量的FeCrBSi铁基预合金粉末作为烧结助剂,利用烧结时产生的液相来改善MIM法制备的304L不锈钢(MIM 304L)的烧结性能,降低MIM 304L不锈钢的生产成本.

1 试验部分

1.1 粉末性能与形貌

实验原料为普通304L不锈钢粉末和FeCrBSi预合金粉末. FeCrBSi预合金粉末采用高压水雾化法生产,其作为烧结助剂,硬度为44 HRC、熔融温

收稿日期:2018-06-14

作者简介:李聪(1987-),男,贵州贵阳人,本科,主要从事粉末冶金材料制备技术方面的研究工作.

度为 1200 °C,成分列于表 1.

表 1 FeCrBSi 预合金粉末组成成分

Table 1 Composition of FeCrBSi prealloyed powder

成分	C	Cr	Si	B	Ni	Fe
含量 $w/\%$	0.11	14.32	1.71	1.38	13.22	余量

用 BT-9300S 型激光粒度分析仪测试原料粉末的粒径及粒径分布、HY-100 型粉体密度仪测量振实密度、ON-1000 型氧氮分析仪分析氧含量、用 JXA-8100 型扫描电子显微镜观察表面形貌. 304L 与 FeCrBSi 的粉末物理性能列于表 2,表面形貌如图 1 所示.

表 2 304L 与 FeCrBSi 粉末的物理性能

Table 2 Physical properties of 304L and FeCrBSi powder

粉末	粒径分布/ μm			平均粒径/ μm	振实密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	氧含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
	D10	D50	D90			
304L 粉末	2.416	9.000	25.170	13.810	4.950	3413
FeCrBSi 预合金粉末	7.450	16.740	27.450	17.100	5.100	835

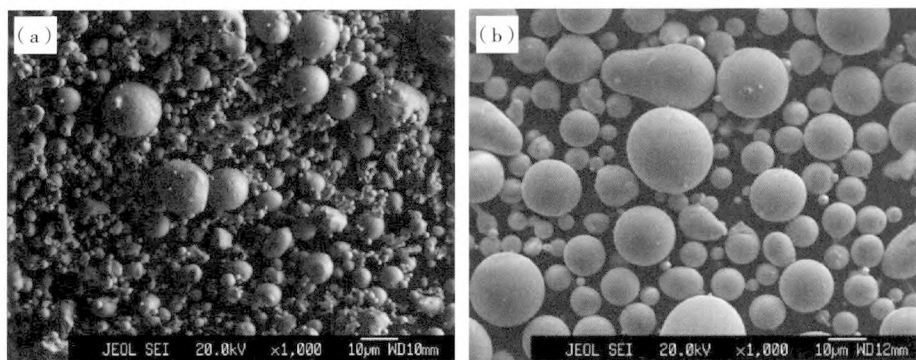


图 1 304L (a)与 FeCrBSi (b)粉末的表面形貌图

Fig. 1 Surface morphology of 304L (a) and FeCrBSi (b) powder

1.2 实验方法

首先将原料粉末用 POM 系塑基粘结剂混炼成为喂料,然后在亘易隆 MIM88 型注塑机上注射成 50 mm×10 mm×5 mm 的方条,其中注射温度为 190 °C、压力为 90 MPa. 然后在星特烁 STZ-C300L 型脱脂炉中进行催化脱脂,脱脂温度为 120 °C、时间 4 h,脱脂率为 7.9%. 最后脱脂坯在恒普 VM40/40/150 型真空烧结炉中烧结,烧结温度为 1340 °C、保温时间 2 h.

用 ZMD-2 型电子密度计,采用排水法测量烧结试样的烧结密度;用 Leica DM4000 型显微镜,对烧结试样的横截面进行孔隙度测试;用 DM400M 型金相显微镜,对烧结试样进行显微组织分析;用 HR-150A 型洛氏硬度计,测量试样的硬度(HRB).

2 结果与讨论

2.1 显微组织的影响

图 2 为不同添加量 FeCrBSi 对 304L 不锈钢试样显微组织的影响. 从图 2 可以看出:当 FeCrBSi 添加量为 1%时,孔隙较多不规则,且大都分布在晶界处,这是由于烧结试样中液相量较少导致的;随着添加量的增加,液相在晶界处、气孔-晶粒边界处及颗粒接触处迅速发生扩散,孔隙由不规则形状逐渐球化且孔隙度明显减少,晶粒开始长大;当 FeCrBSi 添加量增大到 7%时,孔隙进一步球化,但晶粒出现异常长大的现象,表现为大晶粒吞并小晶粒,显微组织粗化.

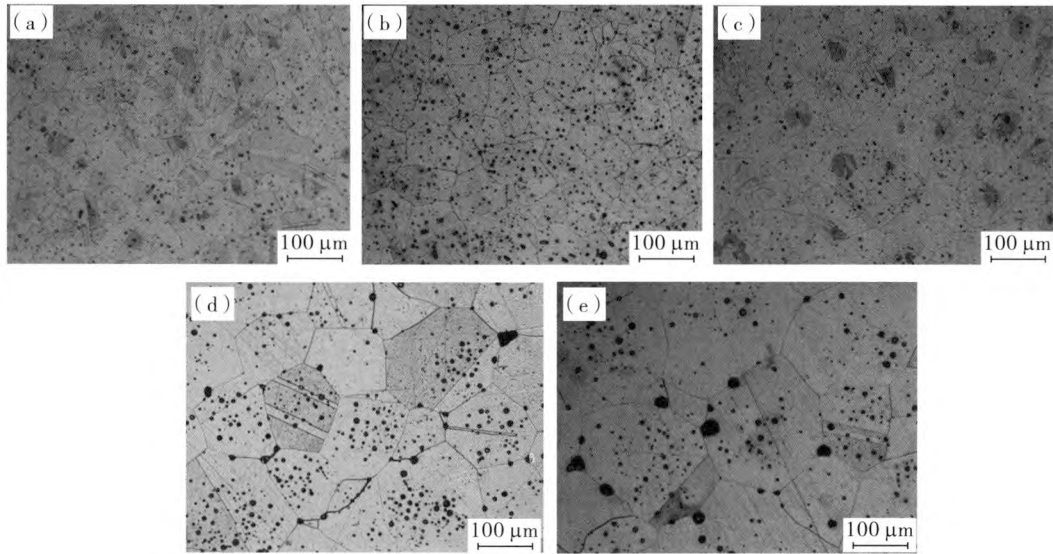


图 2 不同 FeCrBSi 添加量的 304L 烧结试样的显微组织
(a) 0%;(b) 1%;(c) 3%;(d) 5%;(e) 7 %

Fig. 2 Microstructure of sintered 304L with different FeCrBSi addition

由此可知,在 1340 °C 烧结温度下加入的 FeCrBSi 预合金粉末与 304L 不锈钢发生了液相共晶反应,其液相和铁的互溶性很低,包围在固相晶粒周围形成了典型的超固相液相烧结(Supersolids Liquid Phase Sintering, SLPS)^[12]. SLPS 是将完全预合金化的粉末加热至固线相与液相线之间某一温度,使每个预合金粉末的颗粒表面、晶界处及晶粒内部均形成液相.液相对固相有润湿作用,且由于毛细管力的作用,液相能够迅速扩散至颗粒接触区或颗粒内的晶界处,使晶粒间及晶粒内部发生粘性流动的晶粒重排.与此同时,奥氏体晶粒开始在液相中发生溶解-析出,颗粒表面曲率较大的地方将优先溶解,通过液相流动传质,在大颗粒凹陷处或孔隙处再析出来,达到快速传递物质的目的,从而使 304L 不锈钢迅速致密化.

2.2 烧结密度和孔隙度的影响

当 FeCrBSi 添加量分别为 0,1%,3%,5%和 7 %时,对 MIM 304L 不锈钢试样烧结性能的影响进行了研究.图 3 为不同添加量 FeCrBSi 对 304L 试样的烧结密度和孔隙度的影响.从图 3 可见,在 1340 °C 烧结温度下,烧结密度随着 FeCrBSi 添加量的增加而提高,分别为 7.69,7.74,7.80,7.85 和 7.89 g/cm³,而孔隙度则反之,表明 FeCrBSi 的添加对试样在较低温度下烧结时的致密度有增强作用.

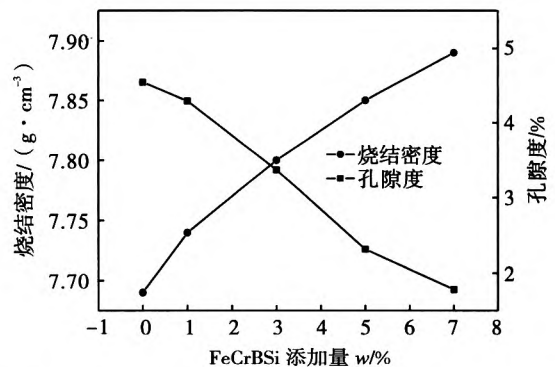


图 3 不同添加量的 FeCrBSi 对 304L 烧结密度和孔隙度的影响

Fig. 3 Effects of different amounts of FeCrBSi addition on sintered density and porosity of 304L

当 FeCrBSi 添加量为 1%时,试样烧结密度变化不大,孔隙较多,这是因为这时液相相对较少,表现为密度提高不大;随着添加量的增大,烧结密度提高显著,孔隙度逐渐降低,这是由于随着 FeCrBSi 添加量的增加,产生的液相越来越多,其几乎完全包覆在固相晶粒周围,从而使试样的致密度有较大提高,烧结密度明显提高;而当 FeCrBSi 添加量增至 7%时,烧结密度大幅提高,但此时样品出现了一些熔融变形,且试样表面变得粗糙,这是因为形成的液相过多,颗粒致密化速度过快,且由于高温下液相中的小颗粒不断溶解,在大颗粒凹陷处不断析出,从而使大

颗粒长得过大,出现烧结变形。

2.3 硬度的影响

图4为FeCrBSi添加量对304L不锈钢硬度的影响。从图4可见,随着FeCrBSi添加量的增加,烧结试样的硬度呈现先增加后降低的趋势。在添加量为3%时出现一个峰值,硬度达到最大值75 HRB。而随着添加量继续增加,硬度却开始下降,在添加量为7%时硬度急剧降低,只有60 HRB。这是因为在FeCrBSi添加量低于3%时,硬度的变化主要与试样的致密度有关,硬度会随着其致密度的上升而提高,故FeCrBSi添加量增大会有利于硬度的提升,同时FeCrBSi中的大量高硬质相,如 Cr_7C_3 (1450 HV), Fe_2B (1290~1680 HV)和 CrB_2 (1800 HV)等化合物,也可进一步提高烧结硬度;而当FeCrBSi添加量高于5%,此时虽然致密度增加,但由于液相量过多,晶粒开始长大变粗,致使硬度降低。

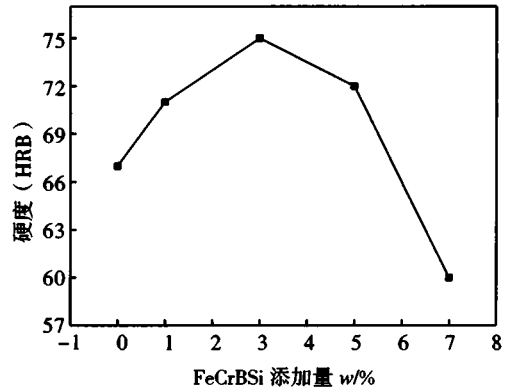


图4 不同添加量的FeCrBSi对304L烧结硬度的影响
Fig. 4 Effects of different amounts of FeCrBSi on sintered hardness of 304L

2.4 力学性能及耐腐蚀性能的影响

对不同添加量FeCrBSi的烧结试样进行相关力学性能及盐雾试验测试,其中耐腐蚀性测试条件为温度35℃下5%的NaCl中性盐雾,测试结果列于表3。

表3 304L烧结件的力学性能及耐腐蚀性

Table 3 Mechanical properties and corrosion resistance of 304L sintered parts

$w(\text{FeCrBSi})$ / %	烧结密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	硬度 (HRB)	屈服强度 $R_p0.2$ /($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	抗拉强度 R_m /($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	断后伸长率 A / %	耐腐蚀性时间 /h
0	7.69	67	151	397	33	142
1	7.74	71	199	406	42	161
3	7.80	75	204	447	55	185
5	7.85	72	193	402	45	185
7	7.89	60	—	—	—	72

由表3可知,FeCrBSi添加量为7%时试样发生变形,无法进行同一条件下标准的力学试验,其余不同添加量的试样指标均能满足304L不锈钢标准,烧结件的耐腐蚀性能也得到少许提升,但差异不大。当FeCrBSi添加量为3%时,试样的屈服强度、抗拉强度及断后伸长率均表现优异。

3 结论

(1)在304L不锈钢基体中添加了1%~7%的FeCrBSi作为烧结助剂,在烧结温度为1340℃时,试样的烧结密度随着FeCrBSi添加量的增加而升高,但孔隙度逐渐降低。当添加量为3%~5%时,烧

结密度达到7.80~7.85 g/cm^3 。

(2)预合金粉FeCrBSi与304L发生了液相共晶反应,即超固相液相烧结,液相的增加有利于烧结致密化,但当添加量增至7%时,过多的液相会使晶粒长大,烧结试样出现变形。

(3)烧结硬度随着其致密度的上升而提高,在FeCrBSi添加量为3%时达到最大值75 HRB,而高于5%时由于晶粒长大变粗,硬度呈下降趋势。

(4)当FeCrBSi添加量为3%时,304L的屈服强度、抗拉强度及断后伸长率均表现优异。

参考文献:

[1] 徐延龙,郭志猛,罗骥,等. 烧结工艺对316L不锈钢组织与性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2014, 32(5):

- 378-395.
- [2] 赵丽明,曲选辉,何新波,等. Ti-47.5Al-205V-1.0Cr 注射成形[J]. 北京科技大学学报,2008,30(10):1144-1148.
- [3] 高建祥,范景莲. YT5 硬质合金注射成形喂料流变学行为研究[J]. 硬质合金,2010,27(6):338-343.
- [4] 段柏华,曲选辉,章林,等. 磁粉粒度对注射成形粘结 NdFeB 磁体性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2007,17(10):1627-1631.
- [5] 曹勇家. 金属注射成形不锈钢[J]. 粉末冶金技术,2000,17(4):274-282.
- [6] HANS W, MARTIN B, DIETER W. 粉末注射成形不锈钢制取工艺、性能、应用[J]. 粉末冶金工业,2002,12(4):7-15.
- [7] OZKAN GÜLSOY H. Dry sliding wear in injection molded 17-4PH stainless steel powder with nickel boride additions[J]. Wear,2007,262(3-4):491-497.
- [8] WANG W F, WU M J. Effect of silicon content and aging time on density, hardness, toughness and corrosion resistance of sintered 303LSC-Si stainless steels [J]. Materials Science and Engineering, 2006, 425 (1-2): 167-171.
- [9] 孟飞,果世驹,张恒,等. 添加金属粉末对粉末冶金 316L 不锈钢性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2006,11(6):341-344.
- [10] KAZIOR J, NYKIEL M, PIECZONKA T, et al. Activated sintering of P/M duplex stainless steel powders [J]. Journal of Materials Processing Technology,2004,157-158:712-717.
- [11] 刘燕. FeCrBSi 预合金粉末对金刚石锯片磨损特性的影响[J]. 金属材料与冶金工程,2007,35(4):10-13.
- [12] GERMAN R M. Supersolidus liquid-phase sintering [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1990,26(1):23-34.

Effects of element B on powder injection molding of 304L stainless steel powder

LI Cong, WENG Ting, LI Zhi, ZHOU Wanzhu, ZENG Keli

Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China

Abstract: Different amounts of FeCrBSi iron-based pre-alloyed powder as sintering additive had been added into the 304L powder, and the effect of the addition amount on the sintering properties of 304L stainless steel (MIM 304L) prepared by metal injection molding was studied. The properties of MIM 304L sintered density, metallurgical microstructure and hardness were investigated by electronic density meter, metallographic microscope and rockwell hardness tester, respectively. The results show that supersolidus liquid phase sintering is formed by FeCrBSi and 304L when the sintering temperature was 1340°C, and the increasing of liquid phase is beneficial to the sintering densification. The sintered density is increased with the increasing of amounts of FeCrBSi, and porosity decreases in contrast. The sintered density is up to 7.80-7.85 g/cm³ when the amount is 3-5 wt.%, whereas deformation is emerged when the amount increased to 7 wt.%. Hardness increases at first, and then decreases with the increase of the addition amount. The maximum hardness of 75HRB is reached when the dosage of FeCrBSi is 3 wt.%, while hardness decreased as the dosage is higher 5 wt.%, which is attributed to the grain growth and coarsening.

Key words: metal injection molding; 304L stainless steel; FeCrBSi powder; liquid phase sintering