

分类号

密级

UDC

编号

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目: 高熔点不锈钢泡沫的制备及其表面改性研究

研究生姓名: 王辉

学科、专业: 电化学工程

学院(系、所): 冶金科学与工程学院

指导老师: 李 劫(教授), 周向阳(副教授)

分类号 UDC_____

密级_____

硕士学位论文

高熔点不锈钢泡沫的制备及其表面改性研究

The preparation and superficial modification research of
high melting point stainless steel foam

作者姓名：王辉

学科专业：电化学工程

学院(系、所)：冶金科学与工程学院

指导教师：李劼(教授)

副指导教师：周向阳(副教授)

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学

2008 年 5 月

摘要

金属泡沫的独特结构与性能,使得其在化工、冶金、能源、航空、汽车、建筑等领域受到越来越广泛的重视。高熔点金属泡沫由于具有更高的比强度及优异的抗氧化、耐腐蚀性能等优点,使得其在汽车尾气处理、高温冶金熔体的净化等领域有着广阔的应用前景。然而,目前的制备方法大大限制了高温泡沫的应用范围与实用化进程,因此,研究新颖的高温泡沫制备技术意义相当重大。本论文主要研究了具有良好三维通孔结构、较高抗弯强度的不锈钢泡沫的制备工艺,并对如何提高不锈钢泡沫的抗高温氧化性和耐腐蚀性能进行了分析研究。主要的研究结果如下:

(1) 在课题小组前期工作的研究过程中,找到了制备前驱体的较优工艺。本论文在前期工作的基础上,对制备工艺进行了改良,对前驱体分步进行脱脂和烧结,可制得具有良好三维通孔结构的不锈钢泡沫材料。

(2) 通过对聚乙烯醇、聚氨酯海绵和前驱体的 DSC-DTA 分析,制定了前驱体的真空热脱脂工艺,将整个热脱脂过程分为四个阶段,在 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,控制 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热,其中分别在 300°C 和 600°C 保温 60min。脱脂后,有机物基本上能被脱除,试样表面没有宏观缺陷,试样中的有机物脱除后,留下大量空洞,且颗粒之间已形成部分烧结颈,使试样具有了一定的强度。

(3) 对热脱脂过程中粘结剂脱除机理进行了初步探讨。在脱脂过程中,粘结剂的脱除需要一定的通道。因此,首先在试样表面形成初始表面孔隙;初始表面孔隙形成以后,由于毛细管力的作用,内部熔化状态的粘结剂被吸出,伴随着粘结剂的流动,金属粉末随之发生颗粒重排,从而使脱脂后试样表面金属小球数量增多,有利于烧结时的致密化。

(4) 对脱脂后的前驱体进行真空烧结时,不锈钢泡沫的表观密度和线收缩率随温度的升高而增大,开孔孔隙率随温度的升高而减小;抗弯强度在 1200°C 到 1260°C 之间是随温度升高而增大的,当温度超过 1260°C 后,其抗弯强度反而有所降低;保温时间对制品表观密度、线收缩率、开孔率和抗弯强度的影响没有烧结温度影响那么强烈。随保温时间的延长,烧结制品的表观密度和线收缩率增大,抗弯强度增大,开孔率降低;在烧结过程中,如果升温速度太快或烧结温度太高,都会使不锈钢泡沫产生开裂、塌陷变形等缺陷。不锈钢泡沫的较优烧结工艺参数为在 1260°C 温度下保温 60min,在此工艺条件下制得的不锈钢泡沫,具有良好的三维通孔结构,没有缺陷产生,其孔径大小为 1mm 左右,开孔率为 81.4%,抗弯强度为 56.8MPa。

(5) 孔隙是影响泡沫材料抗高温氧化性和耐蚀性能的主要因素,较多数量和较大尺寸的孔隙会增加氧气和腐蚀介质与样品的接触面积,从而使抗高温氧化性和耐腐蚀性降低。而烧结制品的烧结密度随着烧结温度的升高而增大,因此,提高烧结温度有利于烧结制品抗高温氧化性和耐蚀性的提高。

(6) 提出了一种进一步提高不锈钢泡沫抗高温氧化性和耐腐蚀性的方法,即对不锈钢泡沫进行固体粉末包埋渗铝处理。固体粉末包埋渗铝处理可使不锈钢泡沫表面形成厚度约 100 μm 的铝渗层,渗层表面的 EDX 分析表明,表面铝的质量分数达到 22.83 %,渗层与基体之间结合紧密,渗层主要由 NiAl 和 Ni_3Al 相组成;对渗铝试样进行热氧化处理,可在其表面获得比较致密均匀、且主体成分为氧化铝的表面膜。对比了渗铝前后不锈钢泡沫材料的性能变化,发现渗铝处理能够有效的提高其抗高温氧化性和耐腐蚀性,这主要是由于渗铝层在高温下所形成的致密氧化膜层阻止了氧化性气体和腐蚀介质对基体的进一步氧化和腐蚀。

关键词 不锈钢泡沫, 热脱脂, 真空烧结, 粉末渗铝, 抗高温氧化性

ABSTRACT

Metal foams have been widely applied in chemical industry, metallurgy, energy, aviation, automobile and architecture industry due to their special structure and performances. With higher specific tenacity and excellent oxidation resistance performance and corrosion resistance performance, the high melting point metal foam is found an increasing application in the automobile exhaust treatment, purification gas and high- temperature metallurgical melts. However, the present preparation technology of melting point metal foam has limited the application scope and the practical advancement greatly. Therefore, researching on the novel preparation technology is significant. This paper mainly studied the preparation technology of the stainless steel foam with 3-D and open-cell network structure and high bending strength, and how to enhance the oxidation resistance performance and corrosion resistance performance has also been analyzed. Main research conclusions are as follows:

(1) The preparation technology of precursor had been found in the work by the group. The present paper had carried on an improvement to the preparation technology on the basis of the initial work. The stainless steel foam with 3-D open-cell network structure could be obtained by debinding and sintering the precursor separately.

(2) According to the DSC-DTA testing of polyvinyl alcohol, polyurethane sponge and precursor, the thermal debinding technology in vacuum is formulated in which the process will be divided into four stages. The sample was heated up by 1 °C/min and kept warm at 300 °C and 600 °C for 60min. After debinding, the organic compounds could be removed effectively with no size and pore morphology change; some sintering necks were formed to make the sample have certain intensity.

(3) The removing mechanism of binder has carried on the preliminary discussion. In the debinding process, binder needs certain channel to remove. At first, the initial surface pore formed on the surface of sample; as a result of capillary force, internal melted binder were aspirated; at the same time, the metal powders rearranged with the mobile of binder, which is advantageous to the densification of sintering.

(4) During the sintering process of precursor, with the rise of the sintering temperature, the apparent density and linear shrinkage rate of the sintered products

augments, the open porosity reduces, the bending strength increases with the hoist of the sintering temperature from 1200°C to 1260°C, after the temperature exceeds 1260°C, the bending strength reduces; with the soaked time prolonging, the apparent density, linear shrinkage and the bending strength of the sintered products augments and the open porosity decreases, but the influence degree is markedly less than that of sintering temperature; in sintering process, if the elevation of temperature speed is too quick or the sintering temperature is too high, defects such as distortions, collapses and cracks may generate. The better technical parameters is to sinter the precursor at 1260°C for 60min, in which a stainless steel foam with aperture size of about 1mm, open porosity of 81.4% and bending strength of 56.8 MPa can be obtained.

(5) Pore is the primary factor affecting the oxidation resistance performance and corrosion resistance performance of the stainless steel foam, numerous pores with big size will increase contact area with the oxygen and the corrosive medium, thus causing the oxidation resistance performance and corrosion resistance performance reduce. But with the rise of the sintering temperature, the density augments, therefore, it is advantageous to enhance the oxidation resistance performance and corrosion resistance performance.

(6) Pack aluminizing technology is introduced to enhance the oxidation resistance performance and corrosion resistance performance of stainless steel foam. By the pack aluminizing technology on the stainless steel surface, the aluminized layer with a thickness of about 100μm which is mainly composed of NiAl and Ni₃Al can be obtained, and the good adherence can be seen between the layer and substrate; the EDX analysis of the aluminized layer indicated that the content of aluminum is 22.83wt%; a compact and uniform film can be formatted on the surface of aluminized stainless steel foam by conventional thermal oxidation treatment; compared with the untreated stainless steel foam, aluminizing treatment can effectively improve oxidation resistance performance and corrosion resistance performance due to the fact that further oxidation and corrosion on substrate is held back by the compact film from the oxidation of aluminized layer.

KEY WORDS stainless steel foam, thermal debinding, vacuum sintering, pack aluminizing, oxidation resistance performance

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 文献综述.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 不锈钢泡沫的结构和性能特点.....	1
1.2.1 不锈钢泡沫的结构特点.....	1
1.2.2 不锈钢泡沫的性能特点.....	2
1.3 不锈钢泡沫的应用.....	3
1.3.1 不锈钢泡沫作为结构材料的应用.....	3
1.3.2 不锈钢泡沫作为功能材料的应用.....	4
1.4 不锈钢泡沫的制备方法研究概况.....	6
1.4.1 添加造孔剂法.....	6
1.4.2 粉末冶金发泡法.....	7
1.4.3 渗流铸造法.....	8
1.4.4 颗粒堆积法.....	9
1.4.5 金属纤维烧结.....	10
1.4.6 中空球料法.....	10
1.4.7 空心球料法.....	10
1.5 国内外研究概况.....	11
1.6 本论文研究的意义及主要内容.....	13
第二章 不锈钢泡沫的制备工艺及测试方法.....	14
2.1 引言.....	14
2.2 实验原料与主要实验设备.....	14
2.2.1 主要实验原料.....	14
2.2.2 主要实验设备.....	15
2.3 不锈钢泡沫的制备工艺流程.....	15
2.4 实验过程中的相关参数表征与主要测试方法.....	17
2.5 本章小结.....	20
第三章 前驱体的热脱脂研究.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 脱脂方法的确定.....	21
3.3 结果与讨论.....	23
3.3.1 聚乙烯醇、聚氨酯海绵和前驱体的 DSC-DTA 分析.....	23
3.3.2 脱脂工艺的确定.....	24
3.3.3 不同气氛对脱脂过程的影响.....	26
3.3.4 热脱脂过程中粘结剂脱除机理初探.....	27
3.4 本章小结.....	30
第四章 烧结工艺对不锈钢泡沫性能的影响.....	31
4.1 引言.....	31
4.2 烧结制度的确定.....	31
4.2.1 烧结方式的选择.....	31

4.2.2 烧结制度的确定.....	32
4.3 结果与讨论.....	33
4.3.1 烧结温度对烧结制品性能的影响.....	33
4.3.2 保温时间对烧结制品性能的影响.....	39
4.3.3 烧结过程中的缺陷分析.....	40
4.3.4 优化条件下不锈钢泡沫的宏观形貌与内部结构.....	41
4.4 本章小结.....	42
第五章 不锈钢泡沫的表面渗铝处理.....	44
5.1 引言.....	44
5.2 不锈钢泡沫表面处理的原因分析.....	44
5.3 不锈钢泡沫表面渗铝方法的确定.....	48
5.4 实验过程.....	51
5.5 结果与讨论.....	51
5.5.1 渗铝机理以及影响渗铝过程的速度控制步骤.....	51
5.5.2 渗层成分及结构分析.....	52
5.5.3 氧化层组织.....	53
5.5.4 抗高温氧化性能.....	54
5.5.5 耐腐蚀性能.....	56
5.6 本章小结.....	56
第六章 结论与展望.....	58
6.1 结论.....	58
6.2 展望.....	59
参考文献.....	61
攻读硕士学位期间主要研究成果.....	66
致 谢.....	67

第一章 文献综述

1.1 前言

随着社会的进步和科学技术的发展,人类对材料要求的不断提高,尤其在高新技术领域,对超轻结构及多功能材料提出了新的要求。泡沫金属材料是顺应这一要求在国际上迅速发展起来的一种集物理功能与结构一体化的新型多功能材料。泡沫金属是一种内部结构含有很多孔隙的新型功能材料,有的呈骨架结构,有的呈蜂窝状结构,其特性和用途与材料的高孔隙率密切相关。泡沫金属本身所固有的轻质、高比强度、高比表面积的特点,以及其所具有的过滤、减振、阻尼、吸音、隔音、散热、吸收冲击能、电磁屏蔽等多种物理性能,使得其既可以用作结构材料,又可以作为功能材料。因此,多孔泡沫金属在汽车、建筑、环保等领域得到了越来越广泛的应用^[1-3]。

现阶段研究得最多的是铝、镁轻金属泡沫,通常所用的制备方法有熔体直接发泡法、渗流铸造法及粉末冶金法等^[4-9]。高熔点泡沫金属除具有一般泡沫金属所具有的特性外,还具有比轻金属泡沫高得多的强度、吸能缓冲性和耐高温性等。近几年来,人们也开展了高熔点泡沫金属材料的研究^[10-12]。高熔点泡沫金属大都采用添加造孔剂的粉末冶金方法制备,也有的使用纤维烧结的方法,这几种方法所制备的主要是微孔或闭孔的泡沫材料^[13-14]。对具有三维通孔结构、孔隙率高的高熔点、高强度不锈钢泡沫材料的制备研究,国内外还很少报道。

1.2 不锈钢泡沫的结构和性能特点

1.2.1 不锈钢泡沫的结构特点

不锈钢泡沫从结构上可以分为闭孔不锈钢泡沫和通孔不锈钢泡沫两种。前者含有大量的独立气泡,而后者则是连续畅通的三维通孔结构。其结构表征参数包括:孔隙率、孔的尺寸(孔径)、通孔度、比重及比表面等^[15-17]。一般说来,泡沫钢具有以下的结构特点。

(1) 质轻,比重小: 不锈钢泡沫是金属和气体的混合物,比重仅为同体积钢的 $1/10\sim 3/5$ 。

(2) 孔隙率高: 总孔隙率是指孔隙所占体积与总体积之比,一般不锈钢泡沫的孔隙率在 $10\%\sim 90\%$ 。孔隙率及孔径可根据制造条件及选择的方法进行控制。

(3) 比表面积大：不锈钢泡沫的比表面积可达到 $10\sim 40\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

(4) 孔径范围较大：通过工艺控制，可获得的孔径范围在微米级至厘米级之间。

1.2.2 不锈钢泡沫的性能特点

不锈钢泡沫是一种集材料本性和宏观、微观结构特性为一体的新型多功能金属材料，与传统不锈钢材料相比，具有如下的一些独特性能。

1.2.2.1 力学性能

不锈钢泡沫的力学性能主要取决于它的密度。在不锈钢泡沫内部存在许多的孔洞，通常用孔隙率、孔径大小、孔的均匀性、孔的连通性及封闭性等来体现不锈钢泡沫的密度^[18]。当密度减小时，不锈钢泡沫的力学性能将急速下降。不锈钢泡沫的抗弯强度、弹性模量、屈服应力随孔隙率的增大而呈指数函数降低。图1-1和图1-2分别为不锈钢泡沫和泡沫铝的应力-应变曲线，由图可见不锈钢泡沫的强度远高于泡沫铝^[19]。

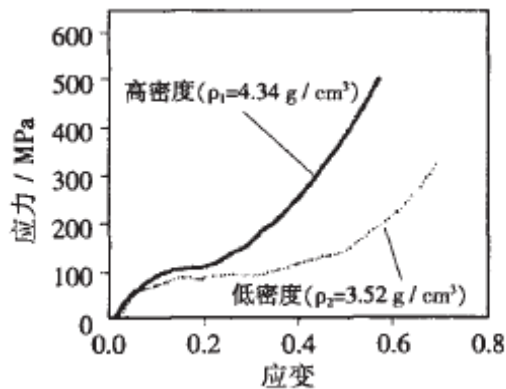


图 1-1 不锈钢泡沫的应力-应变曲线

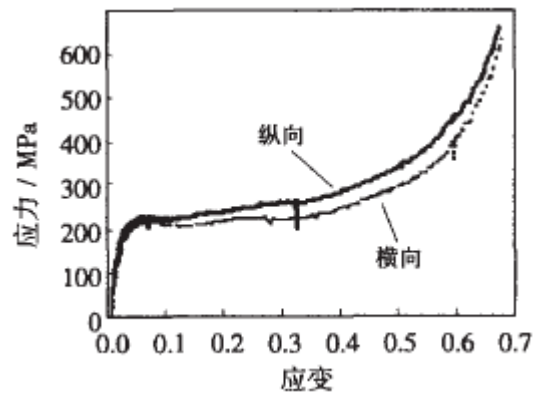


图 1-2 泡沫铝的应力-应变曲线

1.2.2.2 热物理性能

不锈钢泡沫具有耐高温的特点。通孔不锈钢泡沫的表观导热系数远低于一般金属及合金的导热系数。不锈钢泡沫的导热系数随孔隙率的增大而减小，所以不锈钢泡沫具有较好的耐高温性能。不锈钢泡沫具有较大的比表面积及复杂的三维结构，因此具有高的散热性能。自然对流时，一定范围内增大孔径、孔隙率可以增加对流热能力；强对流时可以显著提高换热能力^[20-21]。

1.2.2.3 声学及电磁性能

对于通孔不锈钢泡沫材料，当声波接触材料表面时，经过漫反射进入不锈钢泡沫的孔洞内，使材料内部振动将声能转变为热能，起到消音的作用^[22]。有研究表明：当频率较低时，在比较宽的频率范围内，不锈钢泡沫都具有较高的声音吸收度；孔隙愈细小，孔隙相互连接在一起的程度愈高，声音吸收能力也愈大；采用两个不同孔隙尺寸的不锈钢泡沫板，可加宽材料的最大吸声频率范围。

用电磁波对不锈钢泡沫材料进行试验,发现不锈钢泡沫也有吸收电磁波的作用,因此泡沫钢还有对电磁波的屏蔽作用。

1.2.2.4 吸收冲击能量的性能

不锈钢泡沫的多孔结构造成了组织的极不均匀,应变严重滞后于应力,在压缩-应变曲线中包含很长的一个平缓阶段,所以不锈钢泡沫是一种具有高能量吸收特性的轻质高阻尼材料,其阻尼性能随着比表面的增大(小孔径、高孔隙率)而增强。

1.2.2.5 流通及渗透性能

不锈钢泡沫具有好的流通及渗透性能。不锈钢泡沫的流通及渗透性是随孔径的增大而增大,但同时也受表面粗糙度的影响,而且受闭孔数目的影响很大,只有具有开孔结构的不锈钢泡沫才具有高的通透性^[23]。

1.2.2.6 其它性能

除了上述性能外,不锈钢泡沫钢还具有气敏性、催化性、抗氧化、耐腐蚀、可回收等多种性能优点。

1.3 不锈钢泡沫的应用

由于不锈钢泡沫具有如此多的优异性能,使得其作为结构材料和功能材料在众多领域具有广阔的应用前景,下面将对其应用作一简单的概述。

1.3.1 不锈钢泡沫作为结构材料的应用

1) 交通运输行业

在交通运输方面,轻量化已成为世界性的课题。为了减轻交通工具(汽车、机车、飞机、轮船)的自重,一是改进结构,二是轻量化材料,前者已大致到了尽头,只有后者才有潜力可挖。将原来的钢构件换作泡沫结构的材料,可有效的减轻其质量^[24]。另外,不锈钢泡沫的优异吸能减震性能,还可将其生产火车上用的零部件,从而达到有效防止火车等在碰撞中发生的变形。再者,还可用它来生产减震器或其它地方的缓冲材料,如车用集装箱、航空集装箱、其它的密封件或容易被扭曲和压缩的保护装置等等。用不锈钢泡沫材料制作汽车的前后防冲挡(保险杠),可以吸收冲撞力,受撞击时能够保护人和汽车免遭伤害。如果采用不锈钢泡沫材料制造盖板、卡车盖与滑动顶板等可减轻重量并提高刚度。

2) 建筑业

不锈钢泡沫在建筑业中有着广泛的应用范围。在建筑行业所需要的高消声性能、良好绝热性能方面,不锈钢泡沫材料可以用来制作室内外装修与天花板的材

料,既轻便美观,又可以起到防火、隔音的效果。由于不锈钢泡沫对噪声有很强的消声能力,它还可用来生产空压机的消声器材、公路的防声壁、工厂的防声墙、机械防声屏、门内消声件、音响室及需要降低噪声的场合等。具体来说可以用作室外建筑材料、室内装饰材料、天花板、滑动门、护墙板、天棚、间壁活动间壁、计算机房地板、移动房、陈设品、告示板、铁路标志线、护栏、包装材料、黑板、屋面天线等^[25]。

3) 航空航天工业

轻质安全是飞机、飞船等航空航天飞行器的基本要求。轻质结构不仅可以减少发动所需的动能,降低单位能耗,而且可以提高飞行器的灵活性和机动性。减轻航天器的重量是航天产品设计的重要课题之一,我们都知道飞机、宇宙飞船等飞行器质量的减轻往往以克为单位计算,目前每送入轨道1kg有效载荷,发射费需用上万美元^[26]。现在,不锈钢泡沫材料在航天方面的应用是美国重点研究的方向之一。主要应用方向为:支撑高精度的一般光学系统、用于光学系统大型支架、机翼金属外壳的支撑体,导弹的防外壳高温塌陷支撑体、雷达镜的反射材料。可用来制造电子设备减震垫、宇宙飞船起落架、减震元件和精密仪器的保护、机内装饰、飞机整流罩、阻流板、副翼、方向舵、侧壁、车门等承受载荷不大,但是要求刚度高、重量轻的结构部件及相应零件^[27]。

1.3.2 不锈钢泡沫作为功能材料的应用

1) 用作催化剂载体

化学反应尤其是有机化学反应中,催化剂常常起着非常重要的作用,催化剂的表面积也是越大越好,高孔隙率使得不锈钢泡沫材料具有大的比表面积。例如,化学化工行业中,可直接使用不锈钢泡沫作催化剂,或将不锈钢泡沫制成催化剂载体。高孔隙率的不锈钢泡沫金属作为支撑可能使催化剂高度分散并发挥更大的作用,其性能远远的优越于陶瓷催化剂载体。在汽车尾气净化处理中,不锈钢泡沫热容量小、热导率高,一方面可以提高在汽车冷启动时催化剂的加热速率,从而提高冷启动时对尾气的净化效果;另一方面还可以改善载体内部温度分布的均匀性,特别是当气缸内燃烧不完全的气体排出到净化器内进行燃烧而大量放热时,在陶瓷载体中将可能因传热慢而导致载体局部过热,从而使载体受到损坏,采用不锈钢泡沫金属载体则可以有效地避免这种损坏的发生^[28]。

2) 过滤器

过滤器主要是从液体中分离固体颗粒或从气体中分离固体和液体,要求具有良好的过滤性能,耐蚀性以及优良的力学性能等。利用不锈钢泡沫良好的透过性能,可将其应用于制备过滤器的重要材料,由于它与粉末冶金多孔金属相比,有

孔径大、孔隙率高的特点，用它制作的过滤器应用范围较广。可用于从流体（如水，溶液，汽油，润滑油，冷冻剂，聚合物熔体）中滤出固体或悬浮物。在现实生活中，不锈钢泡沫可以用来过滤汽车尾气、过滤火电厂或冶金炉窑排放出来的含颗粒粉尘的烟气、过滤对含微粒的溶液及高温熔体（如：铝合金熔体、粗四氯化钛溶液等）^[29-30]。

3) 阻燃材料

不锈钢泡沫既有很好的流体穿透性又可有效地阻止火焰的传播，且自身还有比较强的耐火能力，可将其放置在运输可燃性液体或气体的管道以防止火焰的传播。实验证明，不锈钢泡沫可以对传播速度为550 m/s的火焰进行有效的拦截。

4) 热交换器

高热导性不锈钢泡沫可以作为热交换器材料，通孔规则排列的孔结构，在不降低热交换效率的前提下，可减小压力降，在微电子等高(热)能量领域有广泛的应用前景。

5) 减震材料

在将不锈钢泡沫材料垫在振动部位的接合部时，利用多孔泡沫材料的弹性变形可吸收一部分机械冲击能。强大的能量吸收能力使得它有可能用于汽车的保险杠甚至于航天器的起落架，也可用作制造升降运输系统的缓冲器、磨矿机械的能量吸收衬层、汽车乘客坐位前后的可变形材料以改善安全性，优异的减振性能也使泡沫技术有可能用作火箭和喷气发动机的支护材料。

6) 消声、噪音控制材料

由于声音也是一种震动，故声音透过金属泡沫时，可在其内部发生散射、干涉，声能被泡沫材料吸收，所以金属泡沫材料也可用于声音的吸收材料，如消声器。这种消声器在气体管道中都有应用，目前已制备出最大直径 100 mm 的泡沫消音器。开口性泡沫可以用于噪音控制，对闭孔不锈钢泡沫的噪音控制作用也进行了研究，半圆柱状的不锈钢泡沫和钢背或混凝土背组成的吸音装置已开发应用于高速公路桥、地铁的噪音控制。不锈钢泡沫克服了石棉、玻璃棉等消音材料长期使用易老化、吸水后消声性能下降的缺点，耐热性好，在高温下不释放有害气体，不吸湿，是一种优良的环保型消音及噪音控制材料^[31]。

7) 用作电极材料

随着高档电器的迅速发展，可重复使用的高体积比容量的充电电池消耗也越来越大。孔隙率高（>95%）的不锈钢泡沫对提高电池的这些性能提供了用武之地。

8) 用作自发汗冷却材料

把固体冷却剂熔化渗入多孔骨架中，在经受高温时这种材料内部的冷却剂

会熔化成气体而吸收大量的热能，从而使材料在一定时间内保持冷却剂气化温度的水平，逸出的液体和气体在材料的表面形成一层液膜或气膜可把材料与外界高温环境隔离，此过程可一直进行到冷却剂耗尽为止，由于冷却剂相当于材料本身“发汗“，故有自发汗冷却材料之称。

9) 用作发散冷却材料

发散冷却是一种先进的冷却技术，它是迫使气态或者液态的冷却剂通过多孔材料，使之在材料的表面建立一层连续，稳定的隔热性能良好的气体附面层，将材料与热流隔开，得到非常理想的冷却效果。

总之，不锈钢泡沫材料在许多的领域获得了广泛的应用，并且其应用领域正在不断的扩展。

1.4 不锈钢泡沫的制备方法研究概况

目前不锈钢泡沫的研究仍处于制备工艺研究阶段，由于不锈钢的熔点远高于铝等低熔点金属，在高温状态下的不锈钢熔体粘度低，发泡剂分解释放的气体难滞留，用传统的熔体发泡法和气体注入法均不可行。目前所研究的不锈钢泡沫制备方法主要包括：添加造孔剂法、粉末冶金发泡法、渗流铸造法、颗粒堆积法、金属纤维烧结法等^[32-33]。不同方法所制备泡沫材料中孔的形状、材料的性能、材料的生产成本、设备投资的规模等都有区别，这些方法各有其优缺点，对于不同的应用场合、不同的结构要求，所采用的制备方法也不同。下面对各种制备方法作简单的概述。

1.4.1 添加造孔剂法

所谓添加造孔剂法是将不锈钢粉和造孔剂粉混合，用传统的粉末压制技术将其轴向压实成型，如果需要还可以添加黏性介质以得到高强度的压坯，压制后还可以进行适当的干燥，然后从试样中去除造孔剂/黏性介质，最后在特定气氛中烧结即可获得开孔不锈钢泡沫材料制品^[34]。其工艺制备流程如图 1-3 所示。

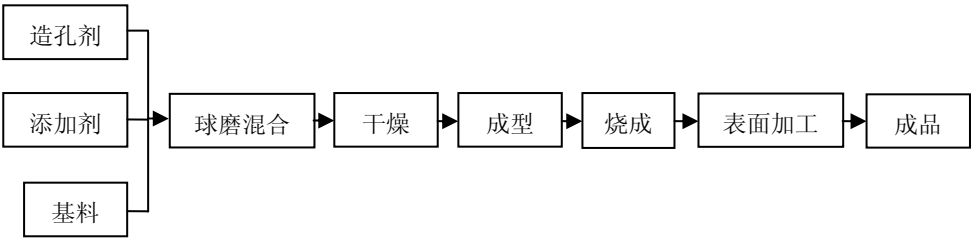
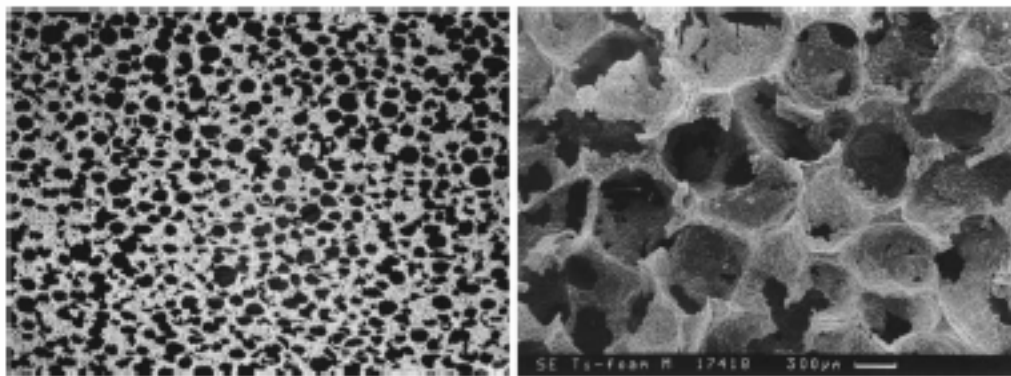


图 1-3 添加造孔剂法工艺流程图

其工艺关键在于造孔剂种类和用量的选择,以及在基料中的均匀分布性。造孔剂加入的目的在于促使气孔率增加,它必须满足下列要求:①在加热过程中易于排除;②排除后在基体中无有害残留物;③不与基体反应。通过改变造孔剂的加入量可以调节孔隙率。在基料和造孔剂颗粒尺寸一定的条件下,随造孔剂含量的增加,开孔孔隙率随之增大,而表观密度与抗压强度则随之减小。在烧结过程中,随着烧结温度的升高,烧结体致密性愈来愈高,孔隙率下降。常用的造孔剂有尿素或塑料颗粒^[35]等,制备的不锈钢泡沫见下图 1-4 所示。



(a) 塑料颗粒作造孔剂

(b) 尿素作造孔剂

图 1-4 不锈钢泡沫孔洞结构

添加造孔剂法,其优点是采用不同的成型方法可制得形状复杂、气孔结构各异的制品,工艺过程简单,添加剂少,成本较低;缺点是难以制取高孔隙率制品,气孔分布均匀性较差,对造孔剂的分散性要求比较高等。

1.4.2 粉末冶金发泡法

粉末冶金发泡法主要用于铁基、钛基合金及不锈钢等高熔点金属泡沫材料的制备。粉末冶金发泡法最先是由德国不莱梅的 Fraunhofer 先进材料研究所提出的。该技术的工艺过程是从粉末的混合开始。首先,将不锈钢粉末或合金粉末与发泡剂粉末混合,然后将该混合粉末压制或单轴冷挤压形成具有一定密度的半成品,最后将该半成品加热到接近熔点的最高温度,发泡剂在加热的过程中分解,产生的气体使挤压块膨胀,从而得到一种高孔隙的不锈钢泡沫。图 1-5 示出了该方法制备泡沫金属的过程^[33]。

采用该方法制备高熔点不锈钢泡沫材料的主要要求是找到合适的发泡剂与开发具有良好的发泡性能的合金。对发泡剂的基本要求是:释放气体的温度在 1000~1200℃ 以上(取决于合金成分);气体释放温度范围宽(高达 1550℃,接近纯铁的熔点);释放的气体足够多。研究发现金属氮化物和某些碳酸盐具有重要的气体释放特性,适合做发泡剂,如氮化锰、氮化铬、氮化钼、 CaCO_3 、

MgCO_3 、 SrCO_3 和 BaCO_3 等^[36-37]。

粉末冶金发泡法可在一定范围内控制气泡的大小及分布，产品质量高，性能稳定，便于商业生产。而且此法可以制备形状复杂的半成品尺寸的工件，若在其表面粘结或轧制金属板还可以得到三明治式的复合材料。但该技术同样存在原材料成本高及不能连续化生产的缺陷。

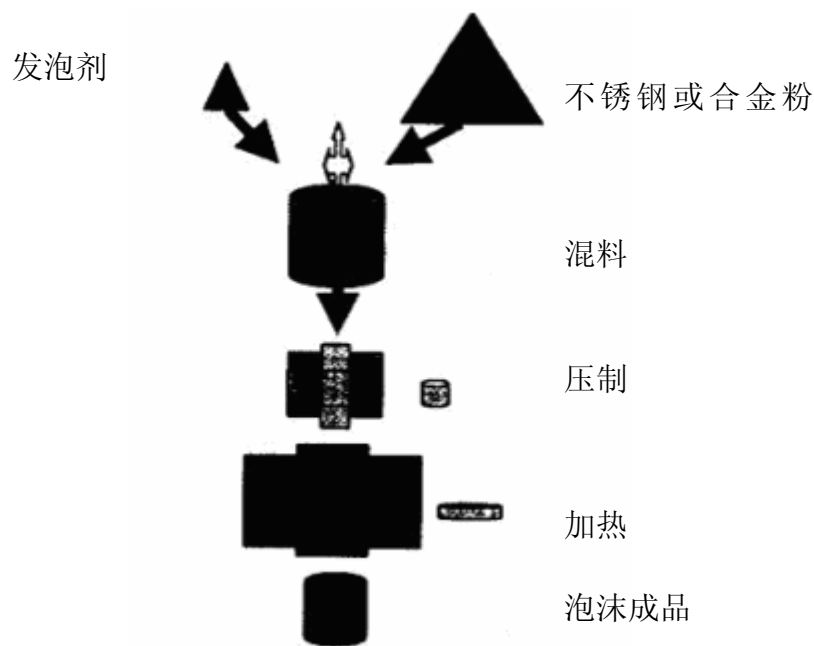


图 1-5 粉末冶金发泡法制备不锈钢泡沫示意图

1.4.3 渗流铸造法

渗流铸造法是把预先处理好的填料放入金属型中制成预制块，再将预制块加热到一定的温度，然后浇入不锈钢合金液，并加压使不锈钢合金液渗入到预制块中，冷却凝固后形成一个三维网状互连的复合体，最后对复合体进行加工，制成所需形状，然后将填料粒子去除，最终得到所要求的泡沫制品^[38]。其示意图如图1-6所示。填料有耐热可溶与非可溶性之分。常用的可溶填料为氯化钠，硫酸钾球粒，铸造后可从铸件中滤洗掉；非可溶性填料是易压缩的无机块状材料，如多孔陶土球、泡沫玻璃、空心钢玉球、碳素珠粒等。

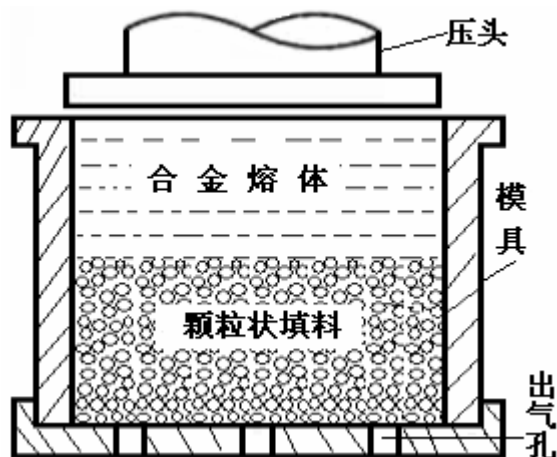


图 1-6 渗流铸造成型示意图

渗流铸造法中应重点注意的是造孔材质的选定、造球的工艺及造孔球的去除。造孔材质的选定原则是：来源广泛，价格便宜，对环境无污染，对金属基体基本无腐蚀，有良好的热稳定性，还应容易去除；造球时应注意所造之球有一定的强度，球的粒径大小分布合理；在选定造孔球去除工艺时，应注意尽可能使所选用工艺不会对泡沫金属产生腐蚀。

该法所制备的泡沫材料一般为通孔。其优点是制品孔隙结构比较均匀，孔隙率容易调节等。缺点就是首先要将不锈钢熔化，所需温度很好，不好进行气氛保护来防止氧化；而且人工操作的时候有一定的危险性等。

1.4.4 颗粒堆积法

也称为固态烧结法，指的是将金属粉末散装到模具中，依靠烧结过程中粉末颗粒间的毛细作用和表面张力形成相互接触，从而得到多孔金属，其成孔是通过颗粒堆积留下空隙形成气孔。在骨料中加入相同组分的微细颗粒及一些添加剂，利用微细颗粒易于烧结的特点，在一定的温度下将大颗粒连接起来。由于每一粒骨料仅在几个点上与其他颗粒发生连接（如图 1-7 所示），因而形成大量三维贯通孔道。

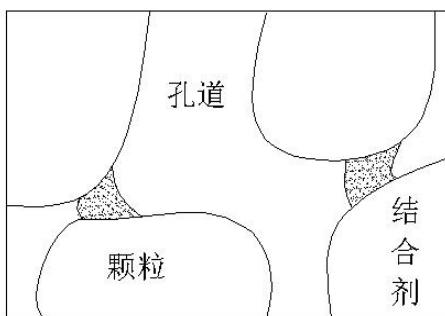


图 1-7 颗粒堆积示意图

多孔金属材料的结构主要取决于骨料颗粒的配置及其接触部位的粘着力。结合剂应呈高分散状,并均匀分布于骨料颗粒之间。同时,其量应尽可能的低,因为它在某种程度上会降低孔隙率^[39]。另外,在骨料颗粒、烧成温度确定的前提下,增加结合剂量,孔隙率大幅度下降,硬度、强度则明显提高。因此,制备高性能多孔金属的关键在于结合剂用量和骨料颗粒尺寸的选择,同时,相同组分微细颗粒的加入,可使材料的强度和断裂韧性都大幅度提高^[40]。

采用颗粒堆积法制得的制品易于加工成型,强度也相对比较高。但缺点是孔隙率比较低,一般为 20%~30%。因此,为了提高制品孔隙率和透气性,可结合其他方法,如在混料时加入在烧成过程中完全分解的造孔剂、发泡剂,如碳酸氢铵、氯化铵、石墨、糊精等^[41]。此外,还可以通过颗粒级配等途径来控制孔径及其它性能。

1.4.5 金属纤维烧结

利用金属纤维烧结法可制造出孔隙率范围(50%~95%)甚至更大的不锈钢泡沫材料。在相同的孔隙率下,此法所制备的不锈钢泡沫材料的强度和韧性比粉末冶金法高出几倍。纤维烧结技术涉及机加工、拉伸制备金属及合金纤维,然后通过流态铸造或机械方法将金属纤维制成毡,最终烧结以获得所需的机械强度与孔隙度网,利用该技术可以制备各种过滤器^[42-45]。

一般说来,用不锈钢纤维制取的多孔材料,其性能优于用不锈钢粉末制取的多孔材料。比如用直径与不锈钢粉末粒度相同的不锈钢纤维所制取的过滤材料,其渗透性要比用粉末制取的高十几倍。此外,它还具有较高的机械强度、抗腐蚀性能和热稳定性能。该材料孔隙率可达 90%以上,全部为贯通孔,塑性和冲击韧性好,可用于许多过滤条件苛刻的行业,被称为“第二代多孔金属过滤材料”。但该种制备方法成本比较昂贵,而且其孔径大小不易控制。

1.4.6 中空球料法

这种方法是在熔炼时将粒状填料或中空球料加入不锈钢合金液中,强力搅拌使粒子嵌于其中^[46]。美国发展了一种将空心金属球加入金属液的技术。该法利用酚醛塑料微型球,在惰性气氛下加热,使塑料焦化,形成空心的微型球,然后用气相沉积法在碳球上涂一层金属,再用汽化法去除碳而得到空心金属球。但是该法制备工艺复杂,冷却过程中的偏析和分层现象难控制。

1.4.7 空心球料法

空心球料法分为无芯法和失芯法。其中无芯法又分为雾化粉末空心球料法、

同轴喷射浆料制备空心球料法；失芯法分为置换烧结法制取空心球料法、电涂覆聚苯乙烯泡沫球制备空心球料法、流化床涂覆聚苯乙烯泡沫球制备空心球料法。这些方法都是通过不同的工艺制备出空心铁基合金球后再通过烧结使空心球结合在一起即可以获得闭孔泡沫制品。这些空心球料法制得的泡沫制品的孔隙率很高，但是其对工艺设备的要求也高，且工艺过程本身很难控制。

总之，通过这些工艺方法的实验结果来看，有几个关键技术问题很难解决，如不锈钢的熔点高而熔黏度低、气体在钢液中的均匀化、发泡的动力学机理以及发泡样本较小等问题。因此，目前的主要研究任务就是不断改进和完善不锈钢泡沫的制备工艺。

1.5 国内外研究概况

自从1948年美国的B.Soknics首先在铝中加入汞制备出泡沫铝以来的六十多年里，材料研究者们对泡沫金属的制备、性能研究、应用开发等方面做了大量的研究工作^[47]。现在，泡沫铝已作为减震吸能材料、吸音、隔音材料逐步在汽车制造业、交通运输业、建筑业等方面有小规模的应用。随着社会的进步和科学技术的发展以及人类对材料要求的不断提高，向材料工作者提出了更高的要求——不锈钢泡沫。

由于钢固有的远高于铝的强度、耐高温性能、可焊接性及低的导热性，加之铝制品通常含有多种金属杂质，不能象废钢制品那样可以整体重新熔炼加以回收利用而造成环境污染，使材料工作者相信不锈钢泡沫将是未来的理想材料。为此，1999年美国TRW基金和日本Honda R & D美国分公司共同资助五所大学(哈佛大学、普林斯顿大学、弗吉尼亚大学、佐治亚大学及南加州大学)联合进行不锈钢泡沫的开发研究^[38]。与此同时，德国IFAF研究所的科学家们也正为泡沫钢的研制继续努力。近几年来，国内有关不锈钢泡沫的研究也有所展开。

Park, C 和 Nutt, S.R^[48-51]采用粉末冶金发泡法，将 Fe-2.5%C 粉末和 0.2wt% 的发泡剂 $MgCO_3$ 及 $SrCO_3$ 混合，制备出了相对密度为 0.38~0.64 的泡沫钢，并研究了粉末不同的搅拌方式和发泡时间对所制备泡沫钢压缩性能的影响。图 1-10 下显示了采用不同发泡剂制备的不锈钢泡沫孔洞形貌。昆明理工大学的左孝青教授等也采用粉末冶金发泡法成功制备了泡沫铁^[52](如图 1-11 所示)，发泡剂 $SrCO_3$ 的用量为 0.6wt%。河北工业大学的赵维民教授等采用添加造孔剂法，制备出了孔隙率可控制在 40%~67% 之间，孔径范围在 0.1~3mm 之间泡沫铁^[53](如图 1-12 所示)。

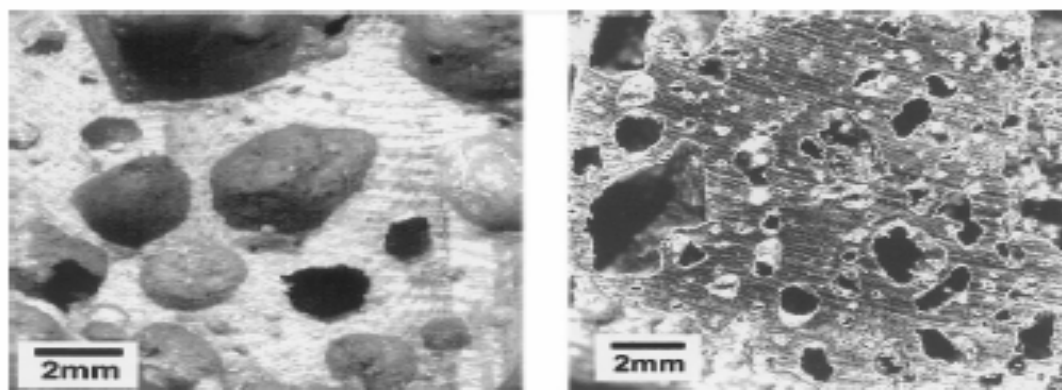
(a) 发泡剂 MgCO_3 (b) 发泡剂 SrCO_3

图1-10 不同发泡剂制备的不锈钢泡沫孔洞结构

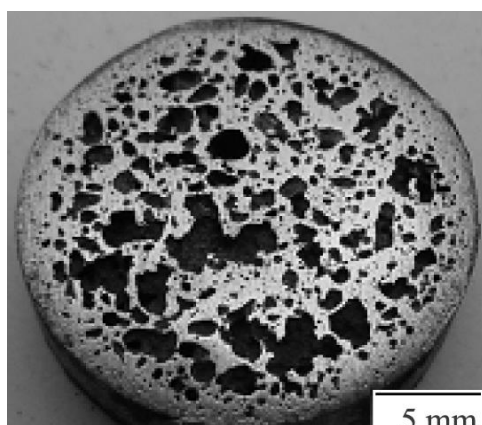


图 1-11 泡沫铁的发泡效果图

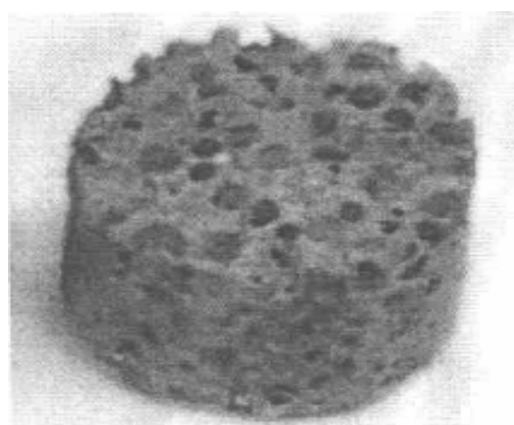


图 1-12 添加造孔剂法制备泡沫铁宏观照片

近年来,美国佐治亚理工大学 Cochran 教授等人采用金属氧化物混合粉体挤压法成功制备了铁基、铜基等高熔点金属蜂窝结构材料。昆明理工大学的左孝青教授等采用金属粉末增塑挤压-烧结工艺,成功制备出了三维冶金结合的不锈钢金属蜂窝,其材料表观密度在 $1.26\sim 2.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,径向屈服强度为 $9.8\sim 40.9\text{MPa}$,其示意图如图 1-11 所示^[54]。

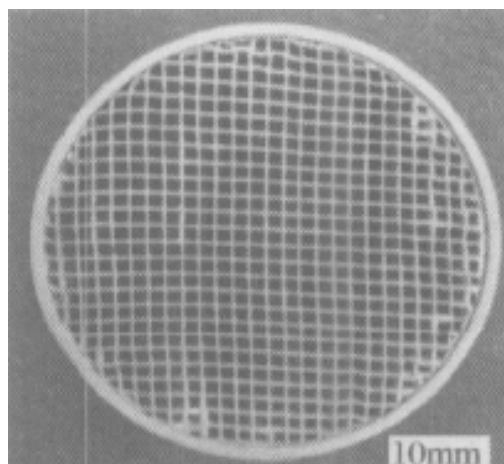


图 1-11 增塑挤压-烧结工艺制备的不锈钢泡沫

1.6 本论文研究的意义及主要内容

由前面叙述可知,不锈钢泡沫材料的独特结构特征,使得其兼顾了结构材料和功能材料的特点。作为结构材料,它具有轻质和高比强度的特点;作为功能材料,它具备吸声、隔声、隔热、散热、阻燃、减震、阻尼、吸收冲击能电磁屏蔽等多种物理性能。因此,它们在航天、航空、运输、电子、军工、化工、环保、能源、机械、生物等各个高科技领域都有广泛的应用前景。

然而,目前国内外在不锈钢泡沫这一块的研究还不是很多,现在还处于制备工艺研究阶段。国内外大都采用常规的粉末冶金方法,这类方法所制备出的不锈钢等高温泡沫多为闭孔;尽管有些方法也能制备出通孔高温泡沫,但这些泡沫的孔隙率通常较低($<70\%$),而且三维通孔性较差;另外,使用添加造孔剂制备通孔泡沫不锈钢的方法只能制备出比较薄的泡沫片。这些表明,目前的制备工艺大大限制了高温泡沫的应用范围与实用化进程。因此,研究新颖的高温泡沫制备技术意义相当重大。在前期工作中,本课题组研究出了一种新颖的高温金属泡沫制备方法,即有机泡沫浸渍工艺,该方法已经申报了国家发明专利(专利名:三维通孔或部分孔洞彼此相连多孔金属泡沫及其制备方法,申请号:200510032174.7)。

本论文得到了“湖南省科技计划重点项目”的资助,在前期工作的基础上,对有机泡沫浸渍工艺进行了改良,脱脂和烧结分步进行,提高了烧结体的综合性能,并对烧结体进行了表面渗铝处理,有利于提高不锈钢泡沫的抗高温、耐腐蚀性能。主要研究内容如下:

(1) 通过实验分析,制定了最终的前驱体热脱脂工艺,并对热脱脂过程中粘结剂脱除机理进行了初步探讨。

(2) 对脱脂后的前驱体进行真空烧结,研究了不同温度和保温时间对泡沫材料的孔洞形貌、开孔率、抗弯强度、耐腐蚀性等的影响,并对制备过程中可能产生的缺陷进行了分析。

(3) 提出了一种提高不锈钢泡沫材料抗氧化、耐腐蚀性能的方法——固体粉末包埋渗铝工艺,对比了渗铝前后的性能变化。

第二章 不锈钢泡沫的制备工艺及测试方法

2.1 引言

从前面一章的综述可知，目前用常规粉末冶金方法所制备的高温金属泡沫多为闭孔或微孔；尽管有些方法也能制备出较大孔径的通孔高温泡沫，但这些泡沫的孔隙率通常较低（<70%），而且三维通孔性较差；另外，常规方法还大大限制了大尺寸高温泡沫材料的制备。本研究小组在前期的研究工作中，提出采用有机泡沫浸渍工艺制备高温泡沫材料，该方法不仅可制备出三维通孔性良好的高温金属泡沫，而且所制备的金属泡沫还可具有各种宏观尺寸、各种外观及多种孔径。但是这种方法也存在一些缺陷：由于是将前驱体直接置入氧化铝等烧结填料中进行氩气气氛保护烧结，前驱体中的有机物很难完全脱除，造成烧结体碳含量较大而影响其性能；另外在烧结过程中存在受热不均匀的问题，造成烧结体内部存在未烧透现象等等。因此，对制备工艺进行改进势在必行。本章主要描述了不锈钢泡沫的改进制备工艺及性能测试方法。

2.2 实验原料与主要实验设备

2.2.1 主要实验原料

实验过程所需原材料明细表见表 2-1

表 2-1 实验所用主要原材料

编号	样品	规格或纯度	备 注
1	316L 不锈钢粉末	-325 目	外购
2	聚氨酯海绵	20ppi	外购
3	氢氧化钠	分析纯， $\geq 96\%$	外购
4	聚乙烯醇	纯度 $\geq 97\%$	外购
5	铁铝粉	-200 目	外购
6	氯化铵	分析纯， $\geq 99.5\%$	外购
7	氧化铝	分析纯	外购

2.2.2 主要实验设备

1) 电热恒温水浴锅。北京东霞科学仪器厂生产, 型号: DSY-2-4 孔, 电压: 220 伏, 功率: 1000W, 温度适用范围: 37~100℃。

2) 电子天平。上海精宏实验设备有限公司生产, 型号: JA21002 Max: 210g。

3) 对辊挤压机。自制, 对辊间距范围 0~10mm, 可任意调节。

4) 电热恒温鼓风干燥箱。湖北黄石市医疗器械厂生产, 型号: SKFG-01, 电压: 220 伏, 温度适用范围: 50~200℃。

5) 真空干燥箱。上海精密实验设备有限公司生产, 型号: DZF-6050 型, 功率: 2KW, 温度适用范围 50~200℃。

6) 箱式电阻炉。长沙中华电炉厂生产, 型号: SX-12-16, 最高温度: 1200℃。

7) 真空碳管电阻炉。上海辰荣电炉有限公司生产, 型号: ZT-40-20, 最高温度 2000℃, 热态真空度: 6.67×10^{-2} Pa, 冷态极限真空度: 6.67×10^{-3} Pa

2.3 不锈钢泡沫的制备工艺流程

本论文用的高温金属粉末为 316L 不锈钢粉, 其主要成分见表 2-2。拟采取的技术路线如图 2-1 所示, 主要包括了不锈钢泡沫烧结体的制备、烧结体的表面渗铝处理及相关的性能检测。

表 2-2 316L 不锈钢粉末化学成分

成分	C	Mn	Si	Cr	Ni(b)	P	S	Mo	其他
含量 (%)	0.03	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0	Fe

实验的具体步骤如下:

(1) 前驱体制备。前驱体质量的好坏, 直接影响烧结体的综合性能。前驱体的制备主要包括了前驱体海绵的预处理、料浆的配制、浸浆及烘干等步骤。

①前驱体海绵的预处理。本实验采用一定浓度的碱溶液, 在一定温度下将海绵泡沫进行浸泡, 然后反复用清水揉搓, 晾干备用。

②泡沫料浆的配制。首先将聚乙烯醇与溶剂配成一定浓度的溶液, 然后将

316L 不锈钢粉末在搅拌的情况下加到该溶液中配成料浆，并使料浆具有一定的固含量。

③前驱体海绵的浸浆。首先将剪裁成一定形状的前驱体海绵在不锈钢粉末料浆中浸渍一段时间，然后将其在对辊机上辊压，将多余的料浆挤出；为了保证料浆在海绵泡沫上分布均匀，减少堵孔，还可多次重复上面的对辊挤压工序。所采用的对辊设备如图 2-2 所示。

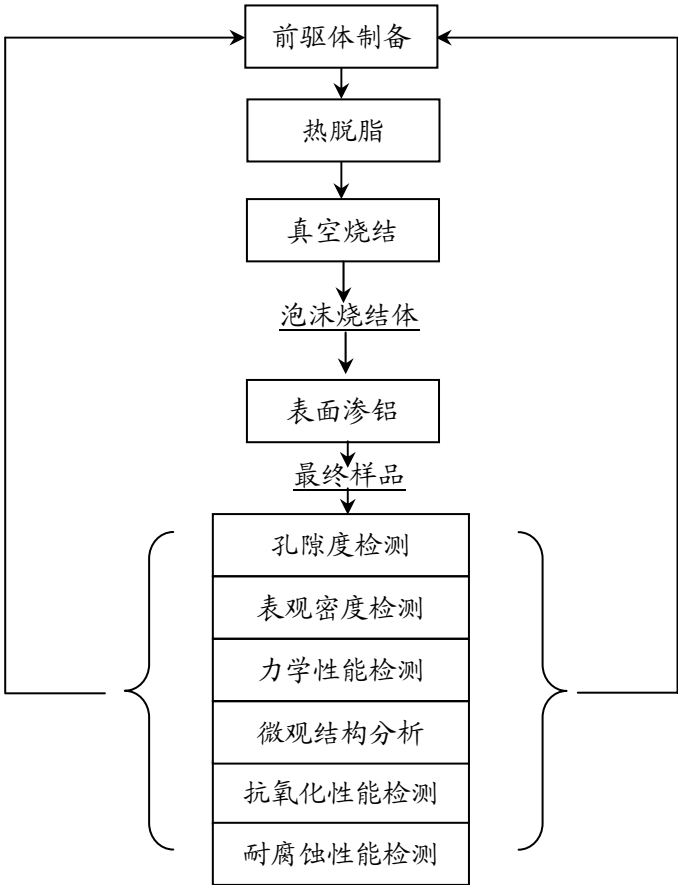


图 2-1 实验流程图

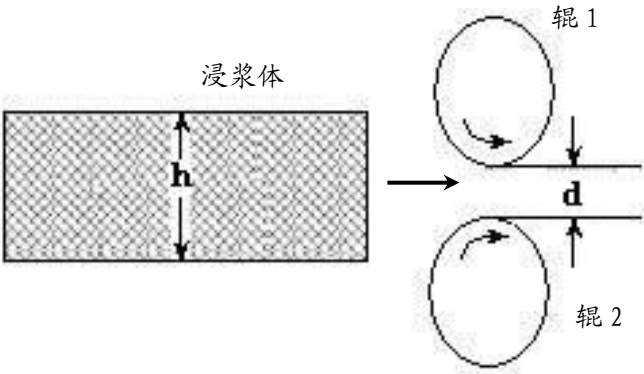


图 2-2 对辊挤压示意图

④前驱体的烘干。挤压、浸浆后的网眼坯体先在室温下干燥 24h，后在 120℃下保温 12h，即制得干的泡沫前驱体。

根据研究小组前期工作总结，最佳前驱体制备工艺参数为^[55]：聚乙烯溶液浓度为11%、料浆固含量为67%、浆料浸入量为50 g/100cm³。

(2) 脱脂。在一定温度下，将前驱体在低真空环境中进行热脱脂，排出前驱体中的有机物。

(3) 真空烧结。将脱脂后的试样进行真空烧结并对其性能进行综合评价，从而确定最佳的烧结工艺，得到最佳烧结体。

(4) 在一定工艺条件下，对烧结体进行渗铝处理得到最终样品，并对样品的性能进行检测。

2.4 实验过程中的相关参数表征与主要测试方法

(1) 表观密度的测试

采用液体介质测量法测试试样的表观密度。

先将烧结试样清洗干净干燥后，称量样品的质量 m ，然后将试样浸渍熔融石蜡中，冷却后除去表面多余的石蜡，称量其质量 m_1 ，然后用铜丝吊住试样称其在水中的质量，该重量除去铜丝的质量后即得到试样在水中的质量 m_2 。计算公式如下：

$$d_{\text{表观}} = \frac{m\rho}{m_1 - m_2} \quad (2-1)$$

ρ —— 实验温度下水的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

m —— 干燥（未浸渍）试样在空气中的质量， g ；

m_1 —— 浸渍试样在空气中的质量， g ；

m_2 —— 浸渍试样在水中的质量， g 。

(2) 制品的开孔率测试

按 GB/T 5164-1985《可渗性烧结金属材料——开孔率的测定》来测定多孔材料开孔率。开孔率的计算公式为：

$$\theta_{\text{开}} = \frac{m_1 - m}{(m_1 - m_2) \rho_l} \times 100 \quad (2-2)$$

ρ_f ——称量时所用液体介质的密度，本实验采用熔融石蜡， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

m ——试样在空气中的质量， g ；

m_1 ——浸渍后试样在空气中的质量， g ；

m_2 ——浸渍后试样在液体介质（水）中的质量， g 。

（3）制品的线收缩率检测

用游标卡尺测量试样烧结前后的尺寸。线收缩率的计算公式为：

$$c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2-2)$$

m_1 ——烧结前试样的尺寸， mm ；

m_2 ——烧结后试样的尺寸， mm 。

（4）制品的抗弯强度测试

在 CSS-44100 型电子万能试验机上测定式样的三点弯曲强度。试验跨距 25mm,位移加荷速度为 0.5mm/min。所用试样尺寸为 30mm×12mm×6mm。抗弯强度公式如下：

$$R_{tr} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2-3)$$

R_{tr} ——横向抗弯强度， MPa ；

F ——抗弯所需的力， N ；

L ——夹具跨度,mm；

b ——试样宽度， mm ；

h ——试样厚度， mm 。

（5）DSC-DTA 测试

用 DSC-DTA 测试技术分析本论文中某些样品在不同温度下的失重情况，所采用设备为美国 TA 公司生产的 SDT Q600 型测试仪。将少量的待测样品置于样品皿中，在 100ml/min 的氩气流量下升温至 600℃，升温速度为 10℃/min。

（6）试样的宏观与微观形貌测试

利用高像素数码相机来观察试样的宏观形貌，利用 SEM（日本电子公司（JEOL）JSM5600 型扫描仪）观察试样的截面形貌，利用金相显微镜（XJP-6A）观察孔壁的形貌组织及微孔特征。

（7）成分及结构分析

利用 EDX-GENESIS 60S 能谱仪分析试样表面及截面元素分布, 利用 D/max-EAX-射线衍射仪分析渗铝层相结构。

(8) 碳含量测试

利用 CS-444 碳/硫分析仪分析前驱体脱脂后的碳含量。

(9) 制品抗高温氧化性能的测试

多孔材料的抗高温氧化性能虽与它的致密材料相一致, 但是由于它有极发达的表面, 因而明显增强了与周围介质反应的能力, 对于通常材料的腐蚀破坏多数是发生在表面, 而多孔材料的氧化腐蚀可以直接在他的机体内部发生, 因此不能采用一般的单位面积增重的方法进行表征。本论文采用恒温氧化实验对样品的高温抗氧化性能进行测试, 其测试装置图如图 2-3 所示。在给定的温度与气氛中连续测量样品单位质量的变化与时间的函数关系, 即恒温氧化动力学曲线。

实验时先将炉温升至实验温度 (本论文实验氧化温度为 800°C , 气氛为空气), 将装有样品的坩埚放置在铁铬铝丝制成的吊兰中, 送入炉中, 在预定时间点采集质量数据。本实验选定的氧化时间分别为 10min、30min、60min、90min 及 120min, 电子天平的精度为 0.1mg。氧化增重率按式 (2-4) 进行计算:

$$K = \frac{m_i - m_0}{m_0} \quad (2-4)$$

K ——单位质量的质量变化, mg/g ;

m_i ——氧化后样品的质量, g ;

m_0 ——氧化前样品的质量, g 。

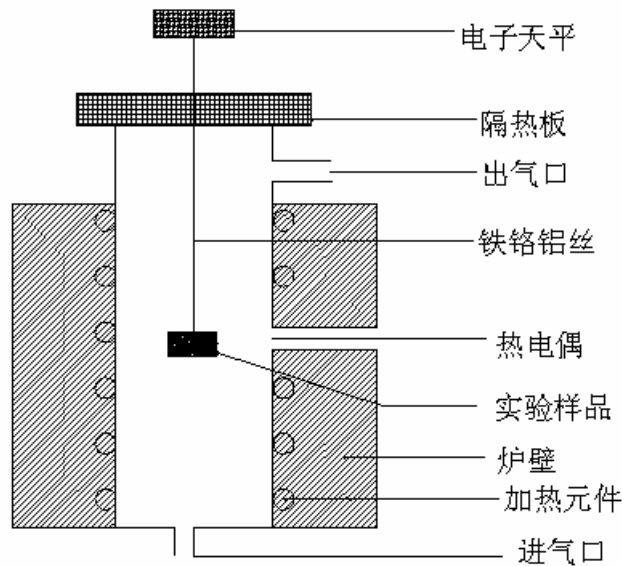


图 2-3 恒温氧化增重测试装置图

(10) 制品耐腐蚀性能的测试

采用浸泡法测失重的方法进行测试，将烧结样品放入装有 3.5% HCl 或者 3.5% NaCl 溶液的烧杯中，同时将烧杯置于恒温水浴，水浴控温 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ ，实验装置如图 2-4 所示。样品浸泡 72 小时左右，中间分 5 到 6 次取出试样，在流水中用软刷刷掉表面的腐蚀物，洗净，干燥，称重，计算腐蚀失重率。其腐蚀失重率按下式计算：

$$R = \frac{m - m_1}{m} \quad (2-5)$$

R ——腐蚀失重率， mg/g ；

m_1 ——腐蚀后样品的重量， g ；

m ——样品原始重量， g 。

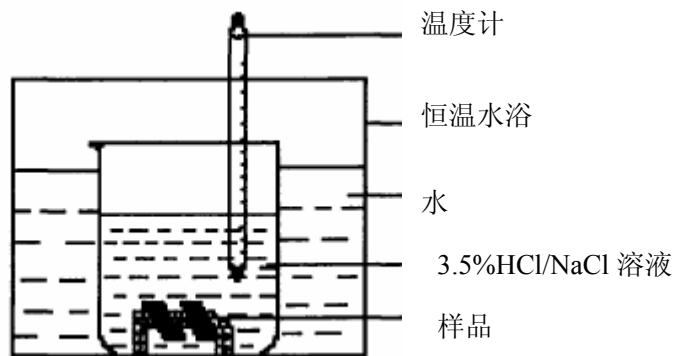


图 2-4 浸泡腐蚀实验装置

2.5 本章小结

本章简单介绍了不锈钢泡沫制备过程中的主要原料、设备、工艺流程及检测方法。技术路线中各种参数的影响研究将在后面的章节中作重点描述。

第三章 前驱体的热脱脂研究

3.1 引言

在本实验小组前期工作的研究过程中,找到了制备前驱体的较优工艺。而前驱体在烧结之前,要进行脱脂处理。脱脂是整个工艺流程中非常关键的一步,粘结剂和聚氨酯海绵不但要完全脱除,而且要求粘结剂和聚氨酯海绵分解过程中不破坏或污染前驱体,否则会导致前驱体的开裂,变形等缺陷,进而影响烧结体的综合性能。脱脂的目标是在不出现缺陷和变形的情况下尽量缩短脱脂时间,并保证前驱体的化学成分控制在许可范围内。本章研究的重点是确立合理的热脱脂预烧结工艺,避免脱脂过程中的缺陷产生,同时降低有害元素的污染。

3.2 脱脂方法的确定

粘结剂和聚氨酯海绵的设计决定了脱脂方法。针对不同的粘结剂出现了多种脱脂方法,主要分为热脱脂、溶剂脱脂以及催化脱脂等^[56]。其中热脱脂又分为气氛热脱脂、真空热脱脂、虹吸脱脂和氧化脱脂,溶剂脱脂分为浸入脱脂、冷凝蒸汽脱脂和超临界脱脂。热脱脂是最常用的方法,热脱脂工艺主要影响因素有粘结剂的组成、粉末特性、温度、升温速率及保温时间等^[57-58]。

(1) 热脱脂

热脱脂是将前驱体加热至粘结剂和聚氨酯海绵挥发或分解温度,达到脱除目的。温度较低时,蒸汽压较低,蒸发脱除缓慢;温度升至分解温度之上,分解反应占主导。聚合物分解产生大量小分子产物,如乙烷、丙烷、乙烯等,小分子物质的体积为聚合物体积的数百倍。由于热分解过程是前驱体内外同时进行的,升温太快时产生大量分解产物在前驱体内部难以逸出,从而在表面出现鼓泡、开裂、塌陷等缺陷。

气氛热脱脂可采用惰性气氛 Ar、N₂,还原性气氛 H₂或混合气氛 H₂/N₂、Ar/H₂。脱脂气氛及脱脂工艺的选择要能控制最终碳含量。

真空热脱脂与气氛热脱脂相比,真空压力低,更有利于粘结剂的挥发及分解产物的排出,所以脱脂速率大于常压下的气氛脱脂。

虹吸脱脂利用毛细管力的作用将熔融粘结剂组分吸出,如石蜡/聚乙烯粘结剂体系采用虹吸脱脂时脱脂速率可超过 2mm/hr,但虹吸料清除困难。

(2) 溶剂脱脂

溶剂脱脂是溶剂渗透到前驱体内部,将前驱体内粘结剂中的可溶解成分溶解出来的过程。溶解大部分粘结剂后,形成连通孔隙,在随后的热脱脂中可缩短升温 and 保温时间,从而减少脱脂总时间。溶剂脱脂的特点是温度低,在粘结剂软化点以下进行脱脂,可保证试样不发生变形。与热脱脂相比,溶剂脱脂是溶剂从前驱体外向前驱体内扩散,溶解后粘结剂体积不会成倍增加,因此缺陷少。但是如果控制不当,溶剂进入前驱体内部也可能发生溶胀而导致试样开裂。

(3) 催化脱脂

催化脱脂综合了热脱脂和溶剂脱脂的优点,催化气体从前驱体外部向内部扩散,在气-固界面上粘结剂中的聚合物被催化裂解,裂解产物以小分子气体的形式扩散出来,不会出现溶胀;脱脂过程需加热才能发生降解反应,使用催化剂时,降解反应的温度在粘结剂软化点以下,脱脂不会发生变形。

各种脱脂方法的对比见表 3-1^[59]。

表 3-1 各种脱脂方法的比较

脱脂方法	脱脂机理	优点	缺点
气氛热脱脂	增压气氛下加热分解	设备成本低,无固液废物	速率低,尺寸控制差,存在控碳问题
真空热脱脂	真空中加热分解	脱脂一步完成	设备投资大,存在控碳问题
氧化脱脂	空气中加热,氧化粉末提供强度	脱脂后强度高	脱脂慢,只适合低稳定金属
浸入法脱脂	前驱体浸入溶剂,部分粘结剂被溶解	无化学反应,粘结剂不发生软化	溶剂有毒性,脱脂后需干燥
冷凝蒸汽脱脂	溶剂蒸发后冷凝到试样表面脱脂	温度低,变性少,溶剂时刻更新	蒸汽有毒性,脱脂后需干燥
超临界脱脂	溶剂液气态共存脱脂	无相变,减少溶胀	需精确控制温度、压力,设备成本高
催化脱脂	催化气氛中加热裂解	速度快,无变形,可自动化生产	催化剂腐蚀设备,废气需后处理

316L 不锈钢粉末易氧化,对脱脂气氛和条件要求苛刻。聚氨酯海绵是具有氨基甲酸乙酯结构的高分子材料,它抗多种酸碱和有机溶剂腐蚀。而且聚氨酯海绵被不锈钢浆料完全包覆,采用溶剂脱脂很难将其脱除,而采用真空热脱脂是一种很有效的脱脂方法。因此,综合考虑多种因素,本论文采用真空热脱脂。将前

驱体放入真空脱脂炉中，程序控制阶段式升温到一定温度，以确保有机物被脱除，且前驱体具有一定强度。

3.3 结果与讨论

3.3.1 聚乙烯醇、聚氨酯海绵和前驱体的 DSC-DTA 分析

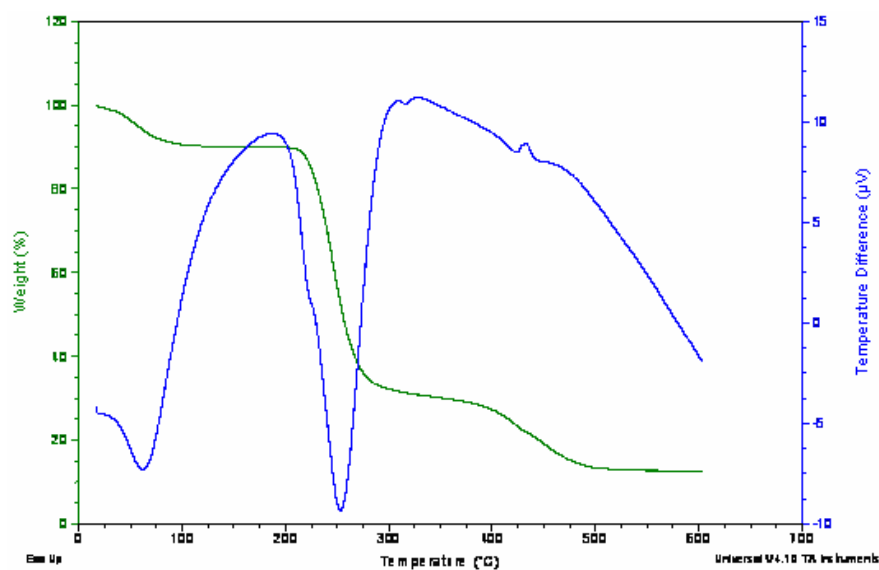


图 3-1 聚乙烯醇热重分析曲线

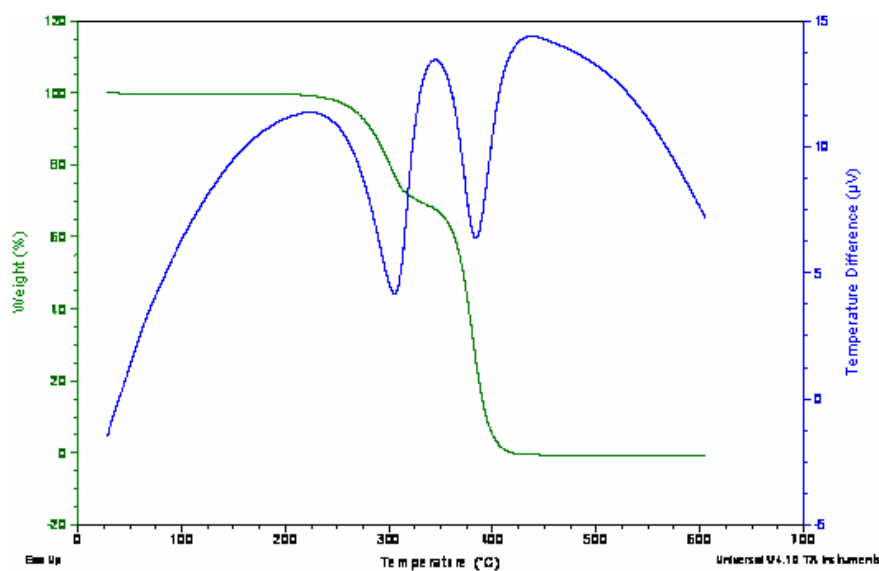


图 3-2 聚氨酯海绵热重分析曲线

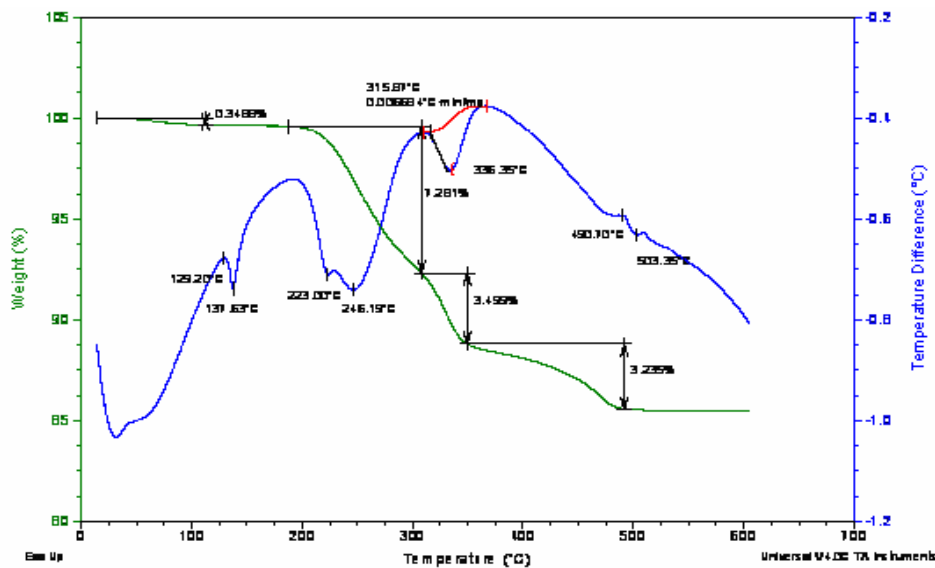


图 3-3 前驱体热重分析曲线

图 3-1、3-2、3-3 分别为聚乙烯醇、聚氨酯海绵和干燥后前驱体的 DSC-DTA 测试曲线。由图 3-1 可以看出，在 253.64℃有一个明显的吸热峰，在 205.59℃~280.97℃这一温度范围内有明显的质量损失，损失量多达 56.14%，说明聚乙烯醇氧化分解主要发生在这一温度范围内，到 501.24℃以后，质量不再变化，说明聚乙烯醇已基本分解完全。由图 3-2 可知，聚氨酯海绵的失重主要分为 262.37℃~317.85℃和 317.85℃~419.03℃两个阶段，第一阶段在 306.63℃有一个明显的吸热峰，其失重量为 28.27%，第二阶段在 384.14℃有个明显的吸热峰，其失重量高达 71.76%，聚氨酯海绵在 220℃左右开始失重，在 306.63℃开始氧化分解，到 500℃以后质量基本不再发生变化。由图 3-3 可以看出，前驱体在 129.20℃时有一个吸热峰，从室温到 129.20℃温度之间有 0.3488%的重量损失，这可能是由于前驱体中的少量游离水所导致；在 223.00℃和 246.19℃各有一个吸热峰，并且从 223.00℃开始到 315.87℃之间有 7.281% 的重量损失；在 336.35℃ 时有一个明显的吸热峰，到 503.34℃时有 7.344%的重量损失，通过对比图 3-1 和图 3-2，我们可以知道这一温度范围内的失重主要是由于聚乙烯醇和聚氨酯海绵的挥发分解所致。

聚乙烯醇和聚氨酯海绵在分解挥发过程中，会产生大量的气体，气体在逸出过程中会对前驱体产生应力，因此，在 200℃~600℃温度范围内升温速率不宜太快，否则会导致前驱体的开裂、塌陷等缺陷。

3.3.2 脱脂工艺的确定

根据前面的 DSC-DTA 测试曲线，可以确立热脱脂工艺，图 3-4 为本实验所设计的热脱脂-预烧结工艺路线图，将热脱脂分为四个阶段：第一阶段为室温~200

℃；第二阶段为 200℃~300℃；第三阶段为 300℃~600℃；600℃以后为第四阶段。将这几个阶段分步脱脂并确定每阶段的升温速度、保温温度及保温时间。保温温度应避免有机物快速分解挥发的温度，因为这些温度下，有机物分解产生大量气体会导致试样的开裂、塌陷等缺陷。为减少有机物分解残留下的碳、氧等杂质，尽量在低于有机物分解温度时通过蒸发方式将其脱除。

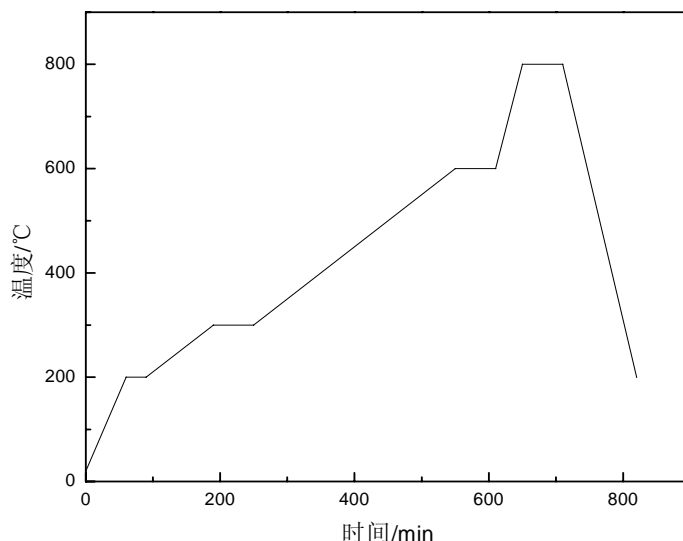


图 3-4 前驱体的热脱脂-预烧结工艺

在第一阶段，从室温以 3℃/min 的升温速度加热至 200℃保温 30min，以除去前驱体中的水分，为有机物的脱除作准备。第二、三阶段主要脱除聚乙烯醇和聚氨酯海绵，在 200℃~600℃温度范围内，聚乙烯醇和聚氨酯海绵分解挥发，会产生大量的气体，气体在逸出过程中会对前驱体产生应力，因此升温速率不宜太快，控制 1℃/min 的升温速度加热，其中分别在 300℃和 600℃保温 60min。至此，前驱体中的有机物已基本脱除，但试样强度很低无法搬运，因此，在实验中，我们安排第四阶段为试样的预烧结阶段，以 5℃/min 的升温速度升温至 800℃进行预烧结，保温 60min。

图3-5为前驱体脱脂前后的宏观形貌，从图可以看出，脱脂后前驱体的尺寸基本没有变化，试样表面没有宏观缺陷，仍能完整的保持原有的孔隙形貌。图3-6是脱脂预烧结后前驱体断口的SEM照片，可以看出，试样中的有机物脱除后，留下大量空洞，且颗粒之间已形成部分烧结颈，使试样具有了一定的强度。实验中测量了脱脂和预烧结过程中的质量变化，结果如图3-7所示。从该曲线可以看出：脱脂预烧结过程中前驱体的重量损失只要发生在400℃以内，说明有机物主要在这一温度段发生分解挥发，这与前面的DSC-DTA分析结果相吻合；脱脂温度600℃和预烧结温度800℃之间的质量变化非常小，说明通过该脱脂工艺，前驱体中

的有机物已经基本脱除。对脱脂后的前驱体进行了碳含量测试，发现碳含量为0.29%左右，高于316L不锈钢原料粉末的碳含量，这是因为有机物在脱除过程中部分会分解为碳和氧，碳和氧的存在会与合金组元发生反应，残留的碳会在后面的烧结过程中进一步脱除。

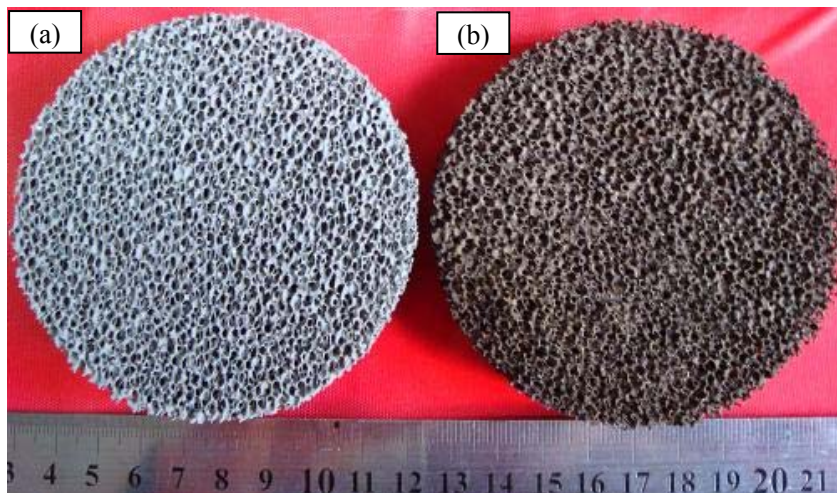


图3-5 前驱体脱脂前后的宏观形貌

(a) 脱脂前 (b) 脱脂后

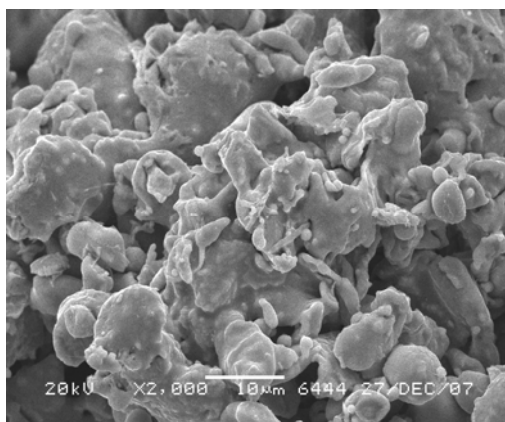


图 3-6 脱脂试样断口的 SEM 照片

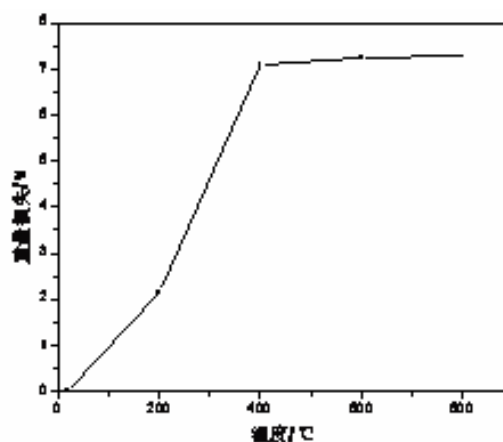


图 3-7 脱脂预烧结过程中前驱体的质量变化

3.3.3 不同气氛对脱脂过程的影响

为了更好的理解前驱体的真空热脱脂过程，我们对真空和氢气气氛保护的热脱脂过程进行了比较，图3-8为不同气氛下的脱脂曲线，实验条件为以1℃/min的升温速度升温至不同温度点，并保温30min。

由图可知，真空和氢气气氛下的脱脂趋势都是一样，随着温度的升高，脱脂量不断增加，但是，真空条件下较氢气气氛下的热脱脂速率更快。这是因为在真

空条件下,环境压力始终接近于零,粘结剂的饱和蒸汽压与外部环境的压力差较大,使粘结剂不断地蒸发到外部环境中,且随着温度的上升,饱和蒸汽压增大,从而蒸发速度也相应增快,使脱脂量增加;而在氢气气氛中,粘结剂的饱和蒸汽压与外部环境的压力差相对小些,从而使粘结剂的蒸发速度小于真空条件下的脱脂速度。

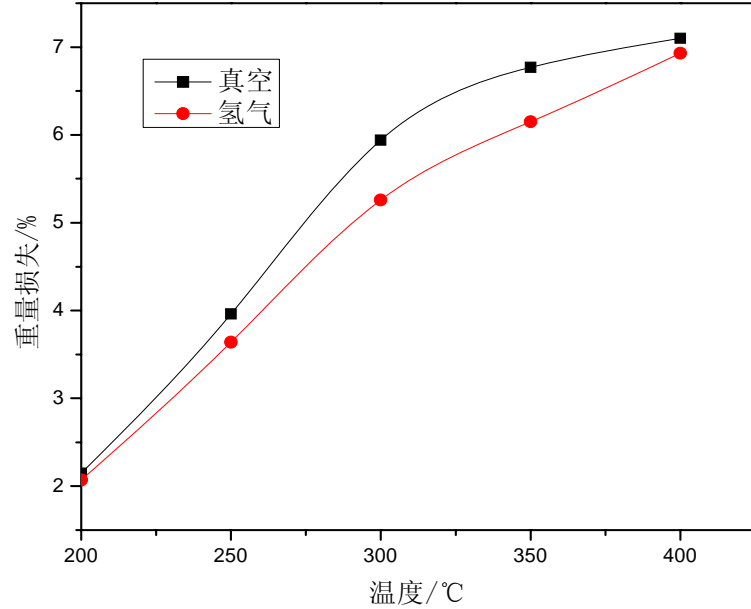


图3-8 不同气氛下的脱脂曲线

3.3.4 热脱脂过程中粘结剂脱除机理初探

热脱脂过程中决定脱脂速率的关键在于低温和中温脱脂阶段,在较低温度时,粘结剂蒸发并通过扩散而形成较小的孔隙通道,此时,蒸发过程是粘结剂的熔融体和气相的动态平衡过程,蒸发速度实际上是气化速度和凝结速度的差值,则蒸发速度可用(式 3-1)表示^[60]:

$$v_{wt} = v_1 - v_2 = k_t(c_{ewt} - c_{wt}) = k_{wt} / RT(p_{ewt} - p_{wt}) \quad (3-1)$$

式中, c_{ewt} ——液态粘结剂的饱和蒸汽浓度, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$;

c_{wt} ——环境蒸汽浓度, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$;

k_{wt} ——液态粘结剂的蒸发速度常数, $\text{t}\cdot\text{s}^{-1}$;

p_{ewt} ——液态粘结剂的饱和蒸汽压, pa ;

p_{wt} ——环境蒸汽压, pa;

v_1 ——液态粘结剂的气化速度, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$;

v_2 ——凝结速度, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$;

v_{wt} ——粘结剂的蒸发速度, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

因此, 粘结剂的表观蒸发速度取决于温度以及饱和蒸汽压与环境蒸汽压的差值, 只有当饱和蒸汽压高于环境蒸汽压时, 粘结剂才有可能蒸发。从微观角度分析, 低温热脱脂过程中, 前驱体中的粘结剂将润湿粉末颗粒表面, 熔融的粘结剂受表面吸附及表面张力的作用难以流动, 此时, 主要靠温度升高促使熔融粘结剂的加热而蒸发, 并在前驱体中形成孔隙通道而脱脂。其主要过程可分为初始表面孔隙形成和粘结剂流动而发生颗粒重排, 具体分析如下。

3.3.4.1 初始表面孔隙形成原因分析

在前驱体中, 粉末间的空隙被粘结剂填充。在脱脂过程中, 粘结剂的脱除需要一定的通道, 因此, 首先要在试样表面形成初始表面孔隙。当温度升高时, 粘结剂开始熔化, 达到一定温度时, 形成气态。由于前驱体表面有许多金属球, 微观上并非平面, 而金属粉末粒径并不均一, 所以粉末之间会形成大小不一的空隙, 粘结剂填充其间, 会产生类似于毛细管的现象。根据开尔文公式, 有:

$$RT \ln \frac{p'}{p^0} = \frac{2\gamma M}{\rho r} \quad (3-2)$$

式中, p' ——空隙处蒸汽压, pa;

p^0 ——平面处蒸汽压, pa;

γ ——液体表面张力, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$;

M ——液体的摩尔质量, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$;

ρ ——液体的密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

r ——空隙半径, m。

在一定温度下, γ , M , ρ 、 R 、 T 、 p^0 均为常数。若粘结剂在空隙处为凹液面, 则根据公式, r 为负值, 小空隙处蒸汽压比大空隙处蒸汽压小, 在一定温度下对大空隙尚未达到饱和的蒸汽对凹液面却可能达到饱和而在小空隙处凝结为液体, 从而使小空隙处液面变成凸液面, 如此, r 为正值, 小空隙处曲率半径较小, 根据开尔文公式, 此处蒸汽压将变大, 因而粘结剂将优先在小空隙处挥发。

由于粘结剂的脱除，小空隙处会形成真正的孔洞。这就是热脱脂时初始表面孔隙的形成机理。其示意图如图 3-9 所示^[61]。

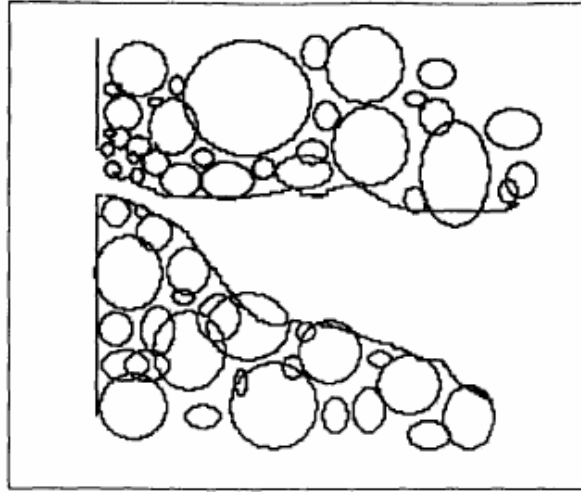


图 3-9 初始表面孔隙形成示意图

3.3.4.2 粘结剂流动与颗粒重排

初始表面孔隙形成以后，由于毛细管力的作用，内部熔化状态的粘结剂将被吸出。伴随着粘结剂的自前驱体内部向表面的流动，内部较小金属粉末将随之流至表面。根据毛细管力的计算公式：

$$p_s = \frac{2\gamma}{r} \quad (3-3)$$

式中， p_s ——毛细管承受的附加压力，Pa；

γ ——液体表面张力， $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ；

r ——空隙半径，m。

从公式可以看出，毛细管力的大小与空隙半径成反比。当粘结剂呈流体分布在粉末之间时，根据上述公式，小空隙处吸力较大，较大空隙处的粘结剂将被吸至小空隙处。根据脱脂微小开口形成机理，表面会形成非常细小的孔洞，由于毛细管力的作用，前驱体内部的粘结剂将被吸至表面，从而形成初始孔隙。初始孔隙形成的同时，前驱体内部细小的金属粉末也随着粘结剂的流动而被带到外表面，从而使脱脂后试样表面金属小球数量增多。金属球体积越小，其表面能越高，可以在较低的温度下进行烧结。因此，较小金属球的这种流动趋势有利于烧结时的致密化^[62]。

脱脂孔隙形成后的脱脂行为已进行许多研究。目前较为合理的一种解释是：初始孔隙形成后，这些既有孔隙的内表面将类似于试样表面，新的孔隙将在内表面形成，从而在试样内部形成大量连通的孔隙通道（如图 3-10 所示），粘结剂将沿着这些连通的孔隙通道不断向外脱除^[56]。

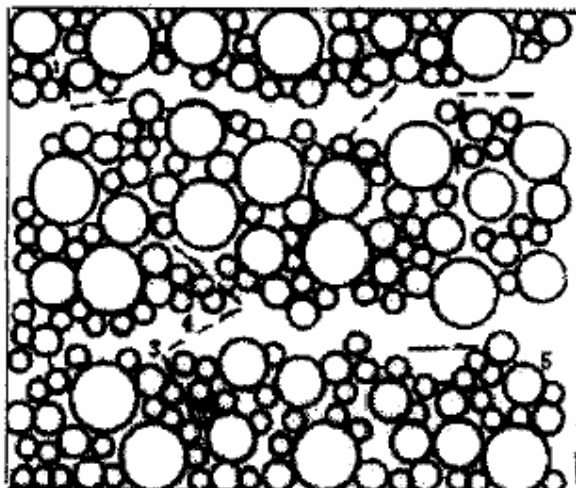


图 3-10 前驱体内孔隙通道的理想化模型

3.4 本章小结

脱脂是整个载体制备工艺流程中非常关键的一步。本章通过分析制定了最终的热脱脂工艺，并对热脱脂过程中粘结剂脱除机理进行了初步探讨，获得的主要结论如下：

（1）对比了不同脱脂方法的优缺点，并针对前驱体中不锈钢粉末、聚氨酯海绵等的性质，综合考虑各方面因素，我们选择真空热脱脂作为脱脂方法。

（2）通过对聚乙烯醇、聚氨酯海绵和前驱体进行 DSC-DTA 分析，制定了热脱脂工艺，将整个热脱脂过程分为四个阶段。在 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 温度范围内，控制 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热，其中分别在 300°C 和 600°C 保温 60min。脱脂后的试样表面没有宏观缺陷，试样中的有机物脱除后，留下大量空洞，且颗粒之间已形成部分烧结颈，使试样具有了一定的强度。

（3）在脱脂过程中，粘结剂的脱除需要一定的通道，因此，首先在试样表面形成初始表面孔隙。初始表面孔隙形成以后，由于毛细管力的作用，内部熔化状态的粘结剂被吸出，伴随着粘结剂的流动，金属粉末随之发生颗粒重排，从而使脱脂后试样表面金属小球数量增多，有利于烧结时的致密化。

第四章 烧结工艺对不锈钢泡沫性能的影响

4.1 引言

前一章重点探讨了前驱体的脱脂工艺对泡沫材料的影响，找到了较优的脱脂工艺。实际上，烧结制品的性能除与前驱体的制备及脱脂工艺息息相关外，前驱体的烧结也是一个重要的影响因素。烧结是在高温下将粉末颗粒粘结在一起的过程，该过程主要受烧结温度、保温时间等因素的影响。本章将主要研究这些因素对泡沫材料的孔洞形貌、开孔率、抗弯强度、抗高温氧化性和耐腐蚀性等的影响。

4.2 烧结制度的确定

4.2.1 烧结方式的选择

在粉末冶金中，氧化物几乎完全控制了粉末冶金高性能材料的好坏^[63]。不锈钢粉末表面易形成氧化物，氧化物的存在对于固相烧结阶段不利于烧结颈的形成，不利于原子扩散，这样就会降低烧结制品的致密化程度而影响机械性能，还会成为铁锈发源地和点蚀敏感区，恶化耐腐蚀性能^[64]，因此在烧结过程中选择合适的烧结方式对促进致密化烧结，提高烧结制品的性能具有非常重要的意义。

烧结方式主要包括气氛保护烧结和真空烧结，其中气氛保护烧结又分为惰性气氛保护烧结和氢气气氛保护烧结。对不同烧结方式得到的样品的线收缩率和抗弯强度进行了对比，实验温度为 1260℃，保温时间为 60min，结果如表 4-1 所示。

表 4-1 不同烧结方式对烧结制品性能的影响

烧结方式	线收缩率 (%)	抗弯强度 (MPa)
氩气保护烧结	15.1	38.6
氢气保护烧结	19.2	49.3
真空烧结	22.4	56.8

从表 4-1 可以看出，线收缩率与抗弯强度是相对应的，氢气保护烧结和真

空烧结的样品致密化程度明显高于氩气保护烧结,而其中真空烧结致密化程度最高,机械性能最好。这是因为 316L 不锈钢粉末表面的氧化物主要为氧化铬,而氧化铬只有在氢气气氛或真空环境下才能还原,因此氢气保护烧结和真空烧结的样品致密化程度明显高于氩气保护烧结;另外,氢气保护烧结是正压烧结,总有一部分气体被滞留在孔隙中阻碍致密化,而且氢气容易渗入烧结制品晶粒中形成气孔,而真空烧结则可以使这部分气体全部排出,实现全致密烧结,能很好的提高其烧结制品的性能。

因此,综合考虑各种因素,我们在实验过程中选择真空烧结方式。

4.2.2 烧结制度的确定

多孔材料的理想烧结状态是在约 $0.5T_{\text{熔}}$ 下进行长时间的烧结,但如果希望多孔材料具有相当优良的机械性能,那么烧结温度就必须超过 $0.6\sim 0.8T_{\text{熔}}$ [65]。在烧结过程中,烧结温度过低,烧结制品致密化程度低;烧结温度过高,易产生过多的液相,从而产生塌陷变形等缺陷。另外,316L 不锈钢粉末的熔点为 $1371^{\circ}\text{C}\sim 1398^{\circ}\text{C}$ 之间,在真空环境下,形成液相起始温度会低于熔点。因此,为了得到即具有较高孔隙率,又具有较好强度的多孔烧结体,本实验选择在 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间考察烧结温度对制品性能影响。

本实验主要采用的原料为316L不锈钢粉末,可以看作是单元系烧结,主要受扩散和传质的影响。在制定烧结制度时,采用阶段式升温工艺,所确定的烧结工艺制度见图4-1。在整个升温过程中,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。升温过快,容易因收缩过快而造成开裂等缺陷。而且升温过快会降低烧结密度,其原因是升温速率过快不利于充分的传质,烧结后会残留大量孔隙。在上一章中,我们知道,脱脂后试样还残留有小部分碳,因此在 500°C 保温30min以完全去除粘结剂分解产物,否则会造成产品增碳,使烧结体的机械加工性能和耐腐蚀性能下降。

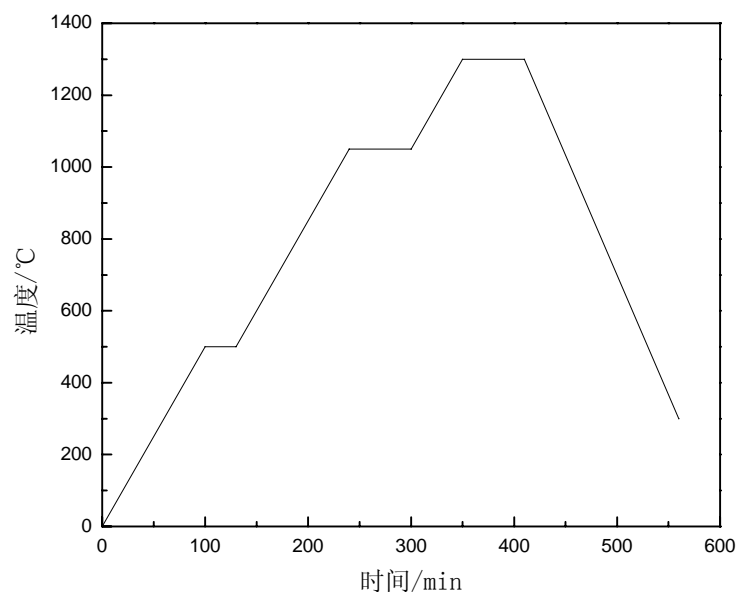


图 4-1 试样的烧结工艺

4.3 结果与讨论

4.3.1 烧结温度对烧结制品性能的影响

本实验中烧结温度对不锈钢泡沫的制备有很大的影响，温度太低，制品将得不到较好的机械性能；温度过高，导致烧结体的网状结构被损坏，部分孔筋被熔断，使制品的抗弯强度降低；更高温度下，金属粉末将烧成致密的块状，而得不到所需要的通孔网状结构。在确定了浆料浸入量为 $50\text{g}/100\text{cm}^2$ 左右，选择粒径为-325 目（ $44\mu\text{m}$ ）的 316L 不锈钢粉末前提下，本实验研究了烧结温度控制在 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间烧结温度对制品性能的影响。

4.3.1.1 烧结温度对致密度的影响

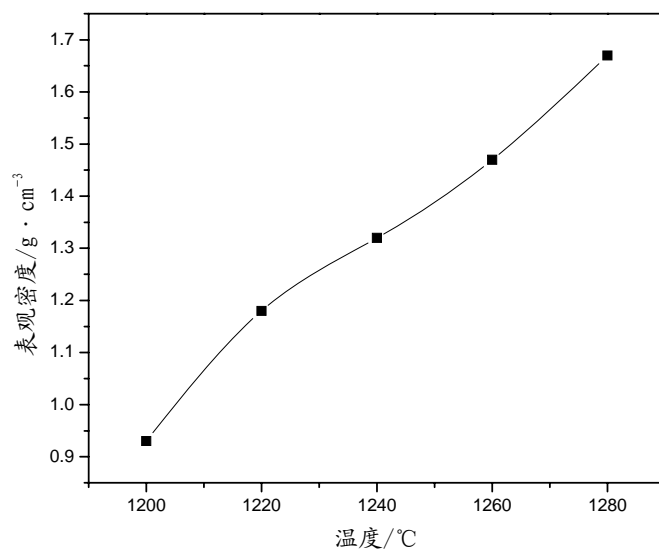


图 4-3 烧结温度与表观密度的关系

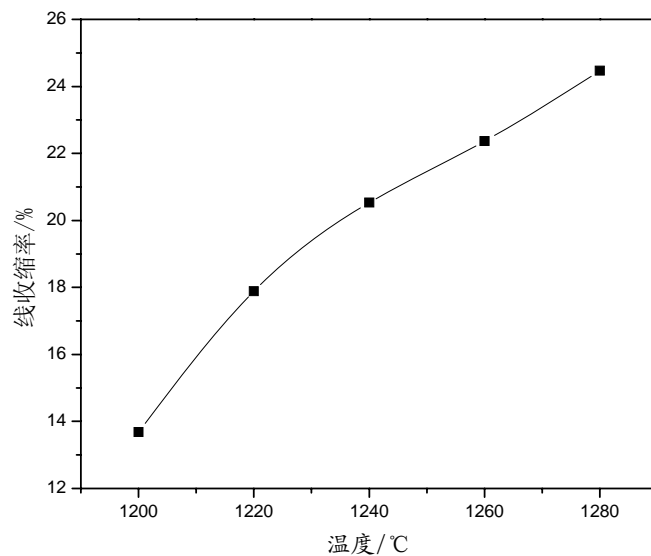


图 4-4 烧结温度与线收缩率的关系

图 4-3、4-4 为烧结温度与表观密度和线收缩率之间的关系曲线，由图可见，表观密度和线收缩率具有相似的变化趋势，即试样的表观密度和线收缩率随着烧结温度的升高增大，下面将解释出现这些现象的可能原因。

高温烧结过程主要是扩散引起的，烧结温度升高，扩散速度加快，原子的迁移距离增大，粉末颗粒之间的接触面积增大，单位体积内形成烧结颈的尺寸区域增多，体积扩散和传质得以充分进行，颗粒之间以范德华力为主的弱连接

转变为相对较强的晶体接触，孔隙由不规则多面体收所为接近球形，其示意图如图 4-5 所示^[66]，孔隙尺寸和数量减少，从而使试样的表观密度和线收缩率增大。由晶体中空位平衡浓度 $C=Ae^{-\mu/KT}$ （其中 μ 为形成一个空位所需的内能； K 为波尔兹曼常数）可知，温度升高，空位的浓度增大，加速了烧结过程中的物质传递和致密化速率^[67]。

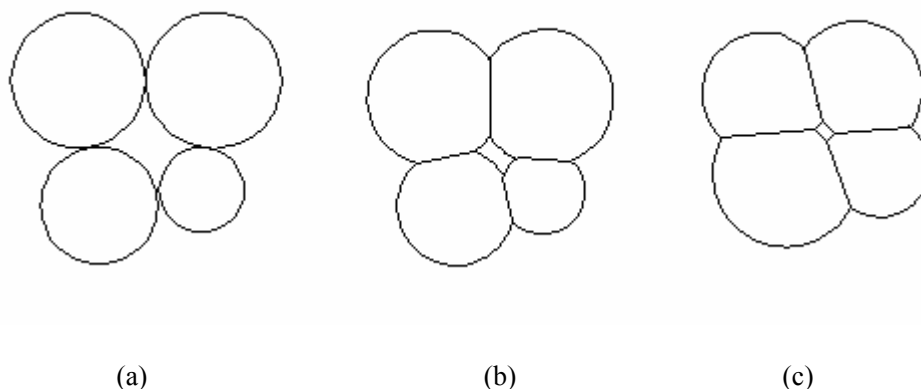


图 4-5 烧结过程中接触面和孔隙形状、尺寸的变化模型

从图 4-4 还可以看出，试样的线收缩率从 1260℃ 到 1280℃ 产生了比较大的变化，这可能是因为当烧结温度达到 1280℃ 时，烧结体中开始出现了液相，加剧了样品的变形，并且使用该法制备泡沫金属时聚氨酯海绵本身具有较大的孔洞，未经过传统的粉末冶金中的压制过程，粉末不致密，从而导致在烧结出现液相时样品急剧收缩。因此，选择 1260℃ 烧结温度可得到性能相对较高的多孔不锈钢泡沫载体材料。

图 4-6 显示了试样在不同温度下的开孔率，可以看出开孔率随烧结温度的升高而减小，这是由于温度越高，颗粒间的结合强度越大，烧结粉末的致密化程度越高，同时试样的收缩率增大，从而使试样的开孔率减小。

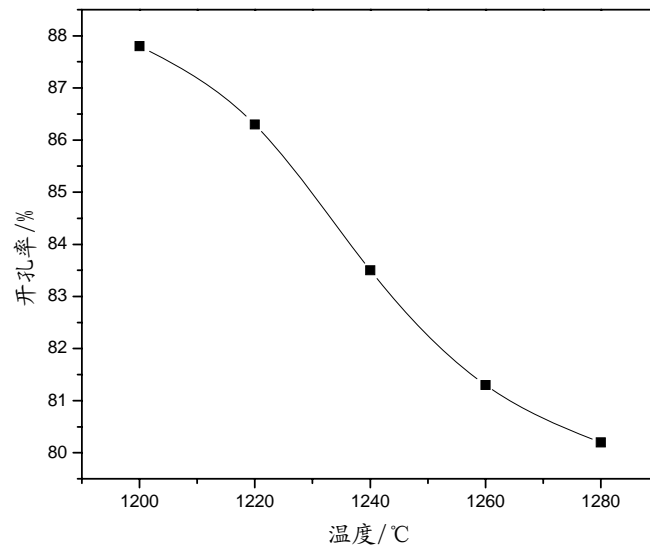


图 4-6 烧结温度与开孔率的关系

4.3.1.2 烧结温度对力学性能的影响

图 4-7 为烧结温度与抗弯强度之间的关系曲线。从中可以看出，在 1200℃~1260℃之间，烧结温度升高，试样的抗弯强度明显提高。根据 Griffith 强度理论 $\sigma_f = \sqrt{2E\gamma/\pi C}$ 可知，断裂应力 σ_f 与弹性模量 E 成正比。而弹性模量 E 与开孔率有如下关系^[68]：

$$E = E_0 \exp(-Bp) \quad (4-1)$$

式中：B——常数；

E_0 ——气孔率为零时材料的弹性模量；

p——开孔率。

由前面的分析可知，随着烧结温度的升高，烧结致密化程度越高，开孔率减小，从而使弹性模量增大，抗弯强度提高。而当温度超过 1260℃后试样的抗弯强度减小是因为液相的出现使部分孔筋被熔断且样品产生严重变形而引起的。因此在制备不锈钢泡沫材料时，选择合适的烧结温度至关重要。

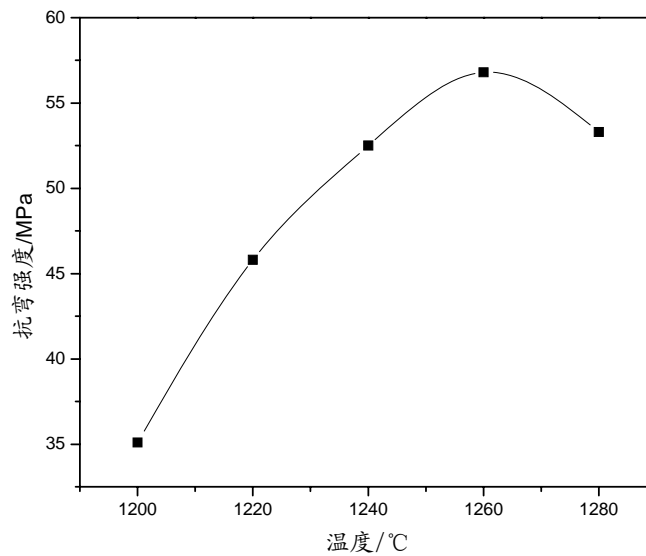


图 4-7 烧结温度与抗弯强度的关系

4.3.1.3 烧结温度对微观组织的影响

图 4-8 为在相同保温时间 60min, 1240°C 和 1260°C 下得到的烧结体孔壁金相相图, 从图 (a) 可见, 温度为 1240°C 时, 烧结颗粒之间产生局部结合, 颗粒与颗粒之间形成烧结颈, 在烧结颈项周围仍然存在大量的孔洞, 烧结体孔隙率较高, 孔隙球化程度低, 而且分布不均匀。而当温度达到 1260°C 时, 烧结颗粒之间的结合基本完成, 颗粒与颗粒之间由烧结颈项连接变为界面结合, 原来的小颗粒合并为大颗粒, 颗粒与颗粒间孔隙数量明显减少, 孔径明显变小, 孔隙球化程度增大。这也说明, 提高烧结温度, 烧结体的致密度增加, 孔隙率下降, 有利于力学性能的提高, 这与前面的分析相一致。

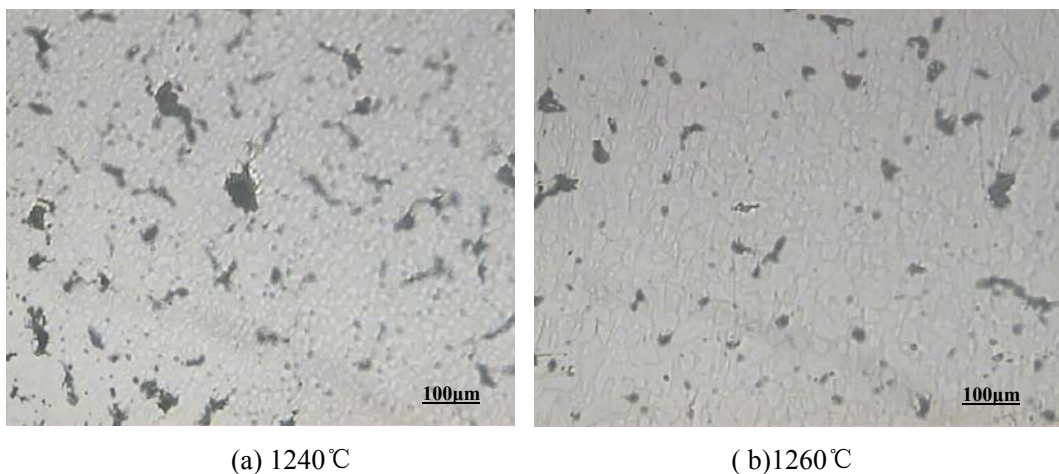


图 4-8 不同温度下烧结样品的金相照片

4.3.1.4 烧结温度对抗高温氧化性和耐腐蚀性的影响

表 4-2 为不同温度烧结得到的烧结样品在 800℃ 下的氧化增重率，从表可以看出，随着烧结温度的升高，单位质量烧结样品的氧化增重率呈降低趋势，说明烧结温度的提高有利于提高烧结样品的抗高温氧化性。

表 4-2 不同烧结温度下烧结样品的氧化增重率

烧结温度 (℃)	不同时间段的氧化增重率 (mg/g)				
	10min	30min	60min	90min	120min
1200	4.56	8.37	11.55	13.10	14.47
1220	4.22	7.53	10.18	11.84	13.21
1240	3.71	6.72	8.84	10.44	11.23
1260	2.07	3.76	5.50	6.61	7.71
1280	1.93	3.34	5.12	6.55	7.18

将不同温度烧结得到的烧结样品放入装有 3.5% HCl 溶液的烧杯中，样品浸泡 72 小时，中间分 6 次计算腐蚀失重，结果如表 4-3 所示。

表 4-3 不同烧结温度下烧结样品的腐蚀失重率

烧结温度 (℃)	不同时间段的腐蚀失重率 (mg/g)					
	12h	24h	36h	48h	60h	72h
1200	34.26	40.05	46.37	51.78	54.32	57.11
1220	30.01	38.40	42.69	49.21	52.38	54.51
1240	20.22	27.53	37.51	45.11	49.30	51.26
1260	16.15	22.87	31.71	37.53	38.18	40.10
1280	12.18	14.84	19.65	24.53	25.98	27.76

从表 4-3 可看出，跟烧结温度与样品的抗氧化性关系一样，提高烧结温度也有利于烧结样品耐蚀性的提高。由前面的分析可知，样品的烧结密度随着烧结温度的升高而增大，表明孔隙是影响该材料抗氧化性和耐蚀性能的主要因素，较多数量和较大尺寸的孔隙会增加氧气和腐蚀溶液与样品的接触面积，从而使抗氧化性和耐腐蚀性降低。

4.3.2 保温时间对烧结制品性能的影响

在确定最终的烧结温度后,需要考虑烧结最高温度下的保温时间。保温时间可由烧结温度和所要求的孔隙度、孔隙形貌及材料的抗弯强度等决定。在烧结过程中,过长的保温时间会使烧结制品的力学性能降低,这是因为增加保温时间会导致晶粒长大,同时,高温下长时间保温会使孔隙聚集,而这样的大孔难以再收缩或消除,是材料的薄弱部位,容易导致材料破坏。因此,在选择烧结工艺参数时,在保证制品所需要性能的条件下,应尽量采用较低的烧结温度和较短的保温时间,以简化炉子的结构和提高生产效率^[69]。根据以上烧结工艺的要求,本实验研究了在1260℃下分别保温20min、40min、60min、90min对烧结制品性能的影响。

表 4-4 为不同保温时间下制品的表观密度、线收缩率和开孔率。从表 4-4 中可以看出,随着保温时间的延长制品的线收缩率增大,但保温时间对制品线收缩率的影响远小于烧结温度对其的影响,保温时间从 20min~90min,线收缩率仅变化了 4.3%,而当温度从 1200℃到 1280℃,制品线收缩率变化了 9.8%。表观密度跟线收缩具有相同的变化趋势,也是随着保温时间的延长而增大,而开孔率与之相反。

表 4-4 不同保温时间的表观密度、线收缩率和开孔率

保温时间 (min)	表观密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	线收缩率 (%)	开孔率 (%)
20	1.22	18.5	85.7
40	1.38	21.1	82.3
60	1.47	22.4	81.4
90	1.50	22.8	80.1

图 4-10 显示了 1260℃温度下不同保温时间对制品抗弯强度的影响,图中可以看出,随着保温时间的延长,制品的抗弯强度增大,时间从 20min 变化到 60min 时,抗弯强度从 46.1MPa 增加到 56.8MPa,抗弯强度增加比较大,在 60min 和 90min 之间,保温时间对抗弯强度的影响比较小。根据要尽量减少保温时间的要求,另外根据以下图表显示,在保温 60min 以后保温时间对制品的性能影响变化较小,因此本实验最终确定保温时间为 60min。

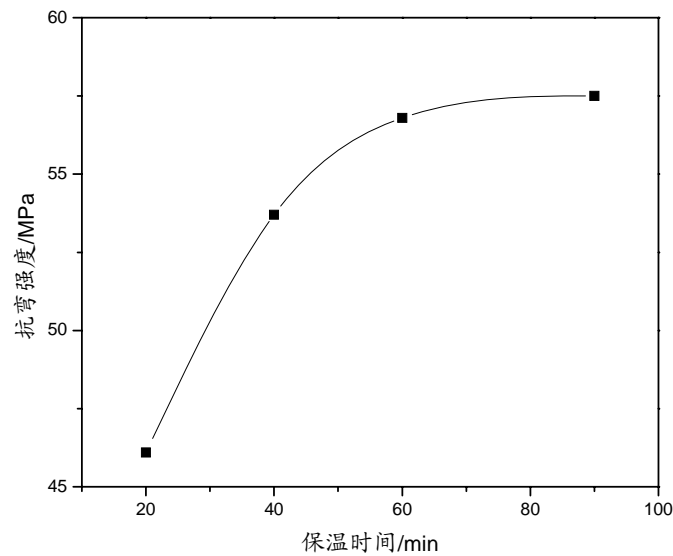


图 4-10 保温时间与抗弯强度的关系

4.3.3 烧结过程中的缺陷分析

在烧结过程中,不当的烧结制度会使烧结制品产生开裂、塌陷变形等缺陷,一旦这些缺陷产生,将直接影响制品的力学性能和外观质量,并有可能使制品报废,因此,选择合适的烧结制度对维持烧结制品性能的稳定性至关重要。

图 4-11 和图 4-12 为烧结过程中升温太快以及烧结温度过高产生的缺陷示意图。从图 4-9 可以看出,升温速度太快会使制品因收缩过快而产生开裂。在图 4-10 中,烧结制品不仅产生了很大的裂纹,而且还出现了严重的塌陷变形,这主要是因为烧结温度过高,烧结制品开始形成液相,从而使部分孔筋被熔断,导致网状结构被损坏;另外,液相产生以后会发生流动,从而使试样发生塌陷变形。



图 4-11 升温太快产生缺陷示意图



图 4-12 烧结温度过高产生缺陷示意图

4.3.4 优化条件下不锈钢泡沫的宏观形貌与内部结构

选用-325 目 316L 不锈钢粉末作为原料，聚氨脂海绵规格为 20ppi、径粗 0.3mm，前驱体浆料浸入量在 $50\text{g}/100\text{cm}^2$ 左右，料浆中的固含量为 66.7wt%。脱脂后的前驱体在高真空环境下， 1260°C 温度下烧结 60min.即得多孔烧结体。图 4-13 (a) (b) 为前驱体和优化工艺条件下制得的不锈钢泡沫的宏观形貌图，显然，通过本工艺可以制备出具有良好三维通孔结构的泡沫材料，在整个制备过程中，样品始终保持原有形貌，无开裂，无变形等缺陷；不锈钢泡沫表面孔洞分布均匀且具有良好的网状结构。

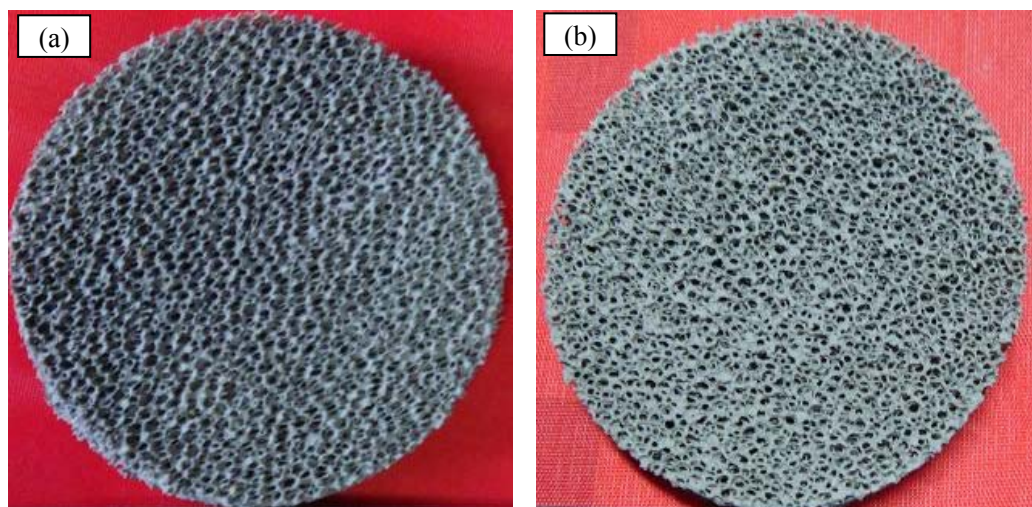


图 4-13 前驱体及烧结体的宏观形貌

(a) 前驱体宏观形貌；(b) 烧结体宏观形貌

图 4-14 为用该法制备的不锈钢泡沫表面和内部截面的 SEM 图，可以看出不锈钢泡沫内部与表面相似，孔洞分布也比较均匀，孔径大小为 1mm 左右，而且通孔性能良好，使多孔金属具有较高的开孔率和良好的透气性能。另外以上条件下制备的不锈钢泡沫材料也具有较高力学性能，抗弯强度达到 55MPa 以上。

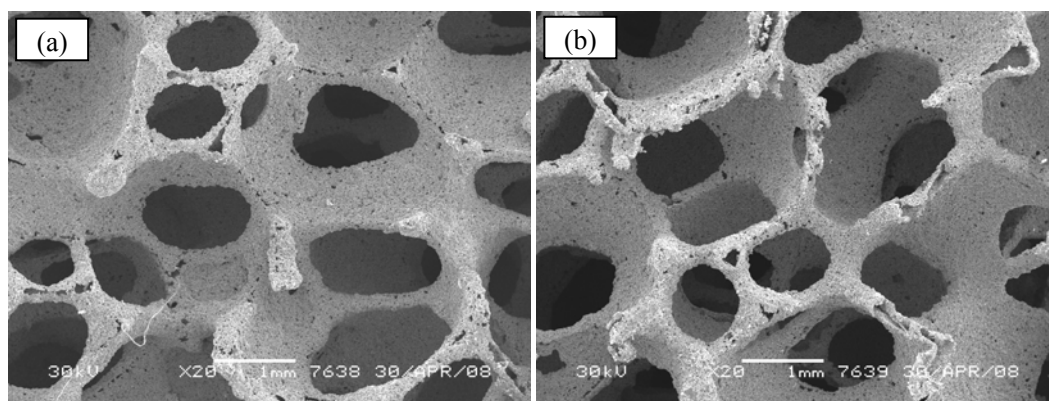


图 4-14 烧结体表面和内部截面的 SEM 图

(a) 表面 SEM 图；(b) 内部截面 SEM 图

4.4 本章小结

烧结制度对不锈钢泡沫材料的制备有着至关重要的影响。本章在选择真空烧结的前提下，通过分析制定了最终的烧结制度，并探讨了烧结温度及保温时间对不锈钢泡沫材料致密度、力学性能、抗高温氧化性和耐腐蚀性等的影响，并对烧结过程出现的缺陷进行了分析，获得的主要结论如下：

(1) 对比了真空烧结和气氛烧结对不锈钢泡沫材料的影响并通过分析选择了真空烧结的方式。根据通过粉末烧结法制备多孔材料的理论分析制定了最终的烧结制度，确定最高烧结温度范围在 1200℃~1300℃之间。

(2) 不锈钢泡沫材料的表观密度、线收缩率随温度的升高而增大，开孔孔隙率随温度的升高而减小。抗弯强度在 1200℃到 1260℃之间是随温度升高而增大的，当温度超过 1260℃后，其抗弯强度反而会降低。本实验选择 1260℃作为最高的烧结温度。

(3) 保温时间对不锈钢泡沫材料线表观密度、收缩率、开孔率和抗弯强度的影响没有烧结温度影响那么强烈，随保温时间的延长，烧结制品的表观密度、线收缩率增大，抗弯强度增大，开孔孔隙率降低，本实验选择最终的保温时间为 60min。

(4) 不锈钢泡沫材料的抗氧化性和耐腐蚀性都是随温度的升高。这是因为孔隙是影响该材料抗氧化性和耐腐蚀性能的主要因素，较多数量和较大尺寸的孔隙会增加氧气和腐蚀溶液与样品的接触面积，从而使抗氧化性和耐腐蚀性降低，而提高烧结温度会使样品的烧结密度增大而提高其抗氧化性和耐腐蚀性。

(5) 在烧结过程中，升温速度太快会使烧结制品因收缩过快而产生开裂；烧结温度过高，烧结制品开始形成液相，从而使部分孔筋被熔断，导致网状结构被损坏而形成很大的裂纹，而且液相产生以后会发生流动，从而使烧结制品发生塌陷变形。

(6) 在 1260℃ 温度下保温 60min 得到的不锈钢泡沫材料，具有良好的三维通孔结构，使多孔金属具有较高的开孔率和良好的透气性能，其孔径大小为 1mm 左右，开孔率为 81.4%，抗弯强度为 56.8MPa。

第五章 不锈钢泡沫的表面渗铝处理

5.1 引言

从前面的研究结果可以看出：前驱体通过先脱脂，后烧结的分步过程，可以制备出孔隙率高、孔洞分布均匀、力学性能优良的泡沫不锈钢样品。但由于本实验制备的泡沫不锈钢材料在汽车尾气净化处理和高温冶金熔体的净化过滤等领域具有重要的潜在应用价值，这些领域需要材料具有很好的抗高温氧化性能和耐腐蚀性能。因此，研究如何提高材料的抗高温氧化性和耐腐蚀性意义重大。在前一章中，我们选择800℃做为抗氧化性测试的温度测试了试样的抗氧化性，另外采用浸泡测失重的方法对试样的耐腐蚀性进行了测试，发现其性能尽管良好，但还是需要进一步提高。因此，我们提出在不锈钢载体表面进行渗铝处理，在不锈钢表面形成富铝层，以提高其性能。

5.2 不锈钢泡沫表面处理的原因分析

金属的高温氧化是腐蚀领域最重要而且是最基本的一种腐蚀形式，又是一个及其复杂的过程^[70-71]。金属和氧反应在金属表面上形成一层连续致密的氧化膜时，氧化膜将金属和氧隔开，氧化过程的继续取决于两个步骤：

- ①界面反应，包括金属/氧化物界面和氧化物/氧界面；
- ②扩散传质过程，包括金属基体内元素的扩散，反应物通过氧化膜和气相物质的扩散。

金属氧化的控制步骤不同，金属氧化呈现特殊的机理和动力学规律也不相同，典型的有线性规律、抛物线规律、立方规律、对数规律和反对数规律等，如图 5-1^[72]。

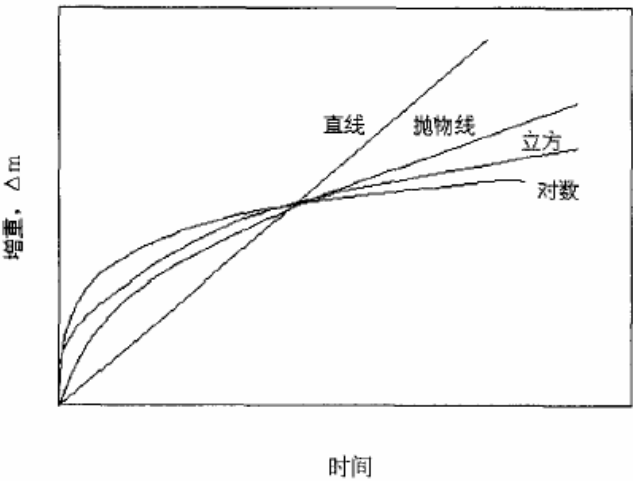


图 5-1 典型氧化动力学曲线

根据前一章的氧化增重测试试验，我们可以得到优化烧结工艺条件下的氧化增重曲线，如图 5-2 所示。

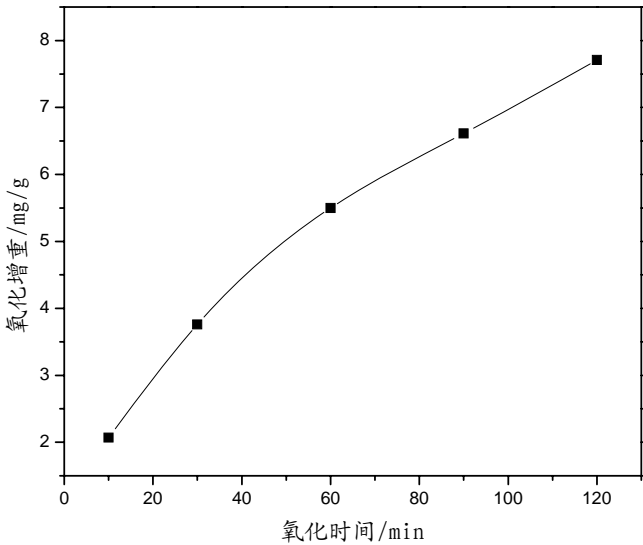


图 5-2 优化烧结工艺条件下所得制品的氧化增重率

从图可以看出，本实验所制备样品的氧化增重曲线与典型氧化动力学曲线图 5-1 中的抛物线曲线相似，也就是说本实验样品的氧化可分为如下的三个阶段：

- A、氧在金属表面的吸附；
- B、形成氧化物晶核，晶核沿横向生成连续的薄氧化膜；
- C、氧化膜沿着垂直于表面方向生长。

分析从这几个氧化阶段可知，要阻止金属泡沫的深度氧化，维持表面氧化

膜的完整性与致密性很有必要。

在钢中加入 Cr、Al、Si 等和氧亲和力大的合金元素，通过选择性氧化，可以提高金属的高温腐蚀性能^[73-74]。要在钢表面形成完整的合金元素氧化物保护膜，合金元素必须有一个最小值，只有大于这个值时，生成的氧化膜才能完整地覆盖金属表面。此值通过 Wagner 公式计算而得^[75]：

$$N_A = \frac{1}{16Z_A C} \left(\frac{\pi K_p}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-1)$$

式中： N_A ——合金元素 A 组元的最低浓度；

16——氧原子量；

Z_A ——A 的原子价；

C ——单位体积中 A 组元的摩尔原子数；

D ——合金中 A 组元的扩散系数， $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；

$$K_p = \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 / t \quad (5-2)$$

式中： K_p ——氧化物生长的抛物线速度常数， $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

Δm ——增重，g；

S ——面积， cm^2 ；

t ——反应时间，s。

根据公式 (5-1) 可求得 Cr 为合金元素时， N_A 为 18%。所以以 Cr 为主的高温合金，当 %Cr>18 时，合金氧化后才能完全被 Cr_2O_3 覆盖。合金的抗氧化性能才能达到最佳。

本实验中采用的 316L 不锈钢粉末主要成分为 Fe、Cr、Ni 等元素，当形成稳定的保护性氧化膜后，氧化动力学遵从一定的定律，膜长大取决于物质通过氧化膜的扩散传质；根据金属氧化的 ΔG^0 -T 图 5-3^[76]可以看出铬与氧的亲合力明显大于铁和镍，因此在氧化开始时首先形成 Cr_2O_3 保护膜， Cr_2O_3 是高温下唯一稳定的固相铬氧化物，而且 Cr_2O_3 膜的扩散系数比 NiO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 要低得多^[77]，本实验采用的 316L 不锈钢粉末中 Cr 含量为 16%~18%，在理论上能基本形成较致密的能覆盖金属基体的氧化膜，从而使得该烧结材料的抗高温氧化性能和耐腐蚀性能良好。

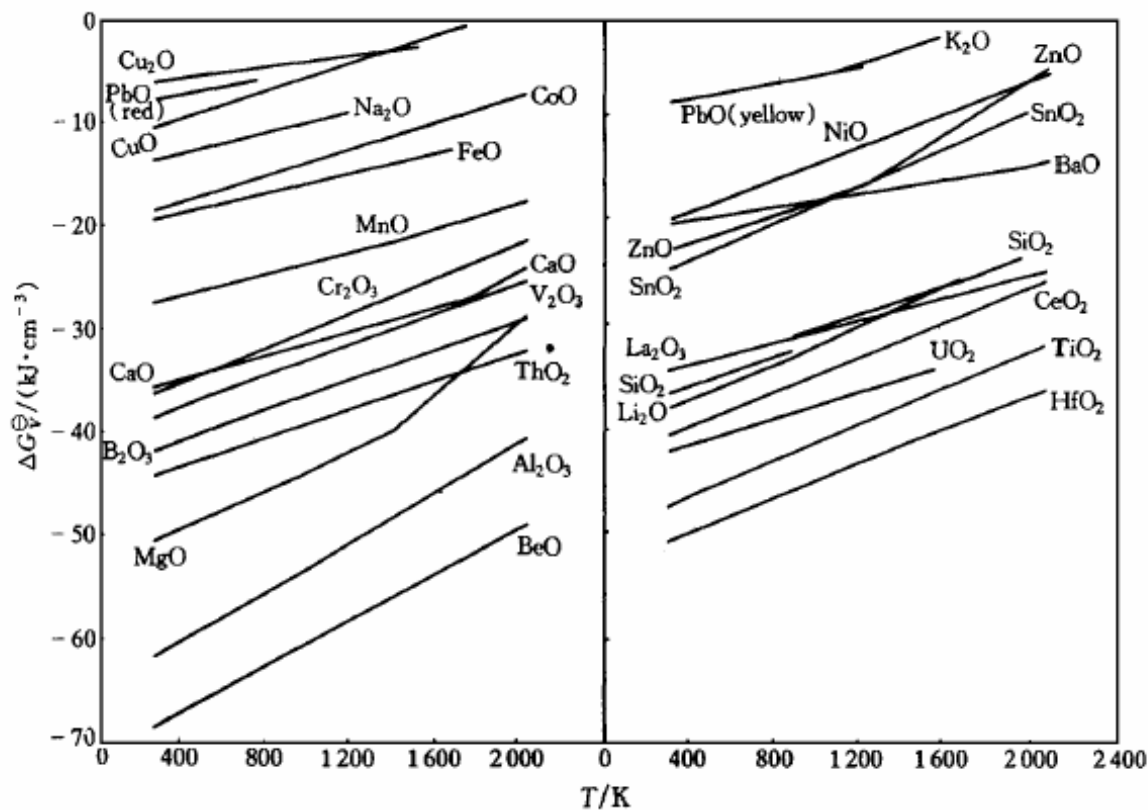


图 5-3 氧化物单位面积标准生成自由能变化图

然而，由于烧结过程中微量氧的不可避免存在性，会出现烧结体中同时出现铬、镍、铁氧化物的情况，使得烧结体高温氧化时表面所形成的氧化膜没有纯Cr₂O₃膜致密；另一方面，真空烧结过程中会使得不锈钢中部分铬挥发，出现贫铬现象，从而降低烧结体的抗高温氧化性能和耐腐蚀性能。烧结体的EDX分析见图5-4和表5-1，从图和表可知，经真空烧结后，烧结体中含有氧元素，说明有小部分氧化物存在，而且与原始粉末成分相比，铬元素含量变小了，与前面的分析相一致。

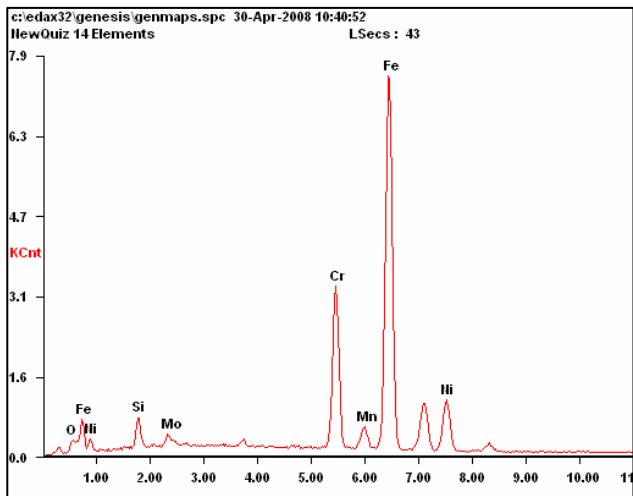


图 5-3 烧结体表面 EDX 谱

表 5-1 烧结体的 EDX 元素分析

成分	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	O
含量 (wt%)	60.20	14.98	12.53	2.36	2.70	4.11	3.12

从图 5-3 可以看出, 铝与氧的亲合力明显大于 316L 不锈钢中的元素, 如果能在不锈钢基体表面形成富铝层, 可以有效的提高其抗高温氧化性能和耐腐蚀性能。因此, 我们提出在不锈钢泡沫材料表面进行渗铝处理, 在不锈钢表面形成富铝层, 以提高其性能。

5.3 不锈钢泡沫表面渗铝方法的确定

渗铝即是在铁基或镍基合金表面渗入铝原子而形成富铝的金属间化合物表层。主要方法有粉末包埋渗铝、热浸渗铝、感应加热渗铝、气相渗铝、料浆渗铝等。目前最常用的是前三种。

(1) 热浸渗铝

此工艺过程是: 钢件表面除油除锈—表面助镀—热浸铝—水冲洗—晾干。

除油除锈

① 将除油剂加热到80~100℃, 钢件浸泡20~30min即可。如果钢件表面油污太多, 可以用汽油粗洗, 或用水烧, 然后用水冲洗污垢。除锈剂为36 %的工业盐酸, 钢件室温下浸泡60~100 min, 锈多可以延长浸泡时间, 直至露出金属表面, 用水冲去残留的酸液, 晾干。

② 表面助镀

表面助镀的目的是保持除锈后钢件露出的活性金属表面, 热浸时保持这个活性表面与铝液直接接触, 扩散时才能保证铝原子直接渗入基体, 所以助镀起到了保护活性面的过渡作用。但是, 活性面在空气中极易氧化, 一旦氧化就无法渗铝, 那么此处就成为漏点。助镀液(三氧液)能在活性表面产生一层保护膜, 热浸时此膜溶解, 又露出了原来的活性金属表面, 以便热浸铝。

③ 热浸铝

将铝锭熔化, 工件浸入到铝液中5~10s, 取出后钢件表面已挂上一层银白色的铝。液态铝表面容易氧化, 一般在坩埚内撒上玻璃粉进行保护, 防止空气与铝液接触。

④ 扩散渗铝

扩散渗铝的目的是在高温下使热浸铝钢件表面的铝原子向基体内部扩散。因为奥氏体比铁素体扩散系数大,所以扩散温度选在 Ac_3 以上,一般选在 $950\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后保温数小时。热浸铝和扩散渗铝可以连续作业。扩散渗铝件出炉后一般空冷,可细化晶粒,从而改善机械性能。

(2) 固体粉末包埋渗铝

此工艺过程是:钢件表面除油除锈—渗铝剂配制—装渗铝箱—加热渗铝—开箱清理渗铝件—成品。

① 除油除锈

渗铝前钢件表面应该除油、除锈,去除方法与热浸渗铝除油除锈方法相同。由于是在高温下进行渗铝,对工件的表面锈蚀情况要求并不很严,对一些锈蚀不太严重的钢件,也可以不进行除油除锈处理,直接把钢件装入渗铝箱内加热渗铝。

② 渗铝剂制备

渗铝剂由三部分组成:铝源为铝粉或铁铝粉,粉末粒度为 $-150\sim -200$ 目;填充剂由氧化铝粉或陶土组成,粒度为 -180 目左右;助渗剂(活化剂)由卤盐组成,一般用 NH_4Cl ,用量 $2\%\sim 5\%$ 即可。

③ 加热渗铝

把配好的渗铝剂与钢件混装在渗铝箱内,钢件被渗铝剂包围,并密封好。加热炉与渗铝箱从室温升到实验所需温度,保温数小时开炉取出渗铝箱,或者随炉冷却后取出渗铝箱,开箱后清除渗件表面杂物即可。

(3) 感应加热渗铝

此工艺过程是:钢件表面喷砂处理—热喷涂铝层—涂防氧化层—感应加热渗铝—矫直与补漏—超声波探伤—成品。

① 喷砂处理

中频感应加热渗铝,一般是针对长钢管渗铝。表面除油除锈只用喷砂一道工序即可完成。选用一般喷砂方法进行喷砂后用风吹除去钢件表面尘污。

② 热喷铝

采用火焰喷铝工艺。喷好的钢件表面在涂(刷)上一层水玻璃作为防氧化层,封闭喷铝层中 $3\%\sim 5\%$ 的气孔,又能形成抗氧化膜,防高温铝氧化。

③ 感应加热渗铝

渗铝时用无级变速箱调速,钢管可以上下移动,移动速度为 6m/h 。在感应线圈下面 $100\sim 300\text{ mm}$ 处放一个预加热到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $1\sim 2\text{m}$ 高的电阻炉,目的是延长渗铝时间,并减少热应力和防止渗铝层崩裂。渗完后吊出钢管停留 $15\sim 30\text{min}$ 再放下。

三种渗铝方法各有优缺点,采用什么方法合适,取决于设备和技术条件、钢

件大小和形状、成本效益、具体要求等因素。表5-1是三种渗铝方法的比较^[78]。

表5-1 三种渗铝方法的比较

项目	热浸渗铝	粉末包埋渗铝	感应加热渗铝
设备投资	小	小	大
机械化程度	高	低	中
渗件质量	差	好	一般
生产效益	高	低	较高
劳动强度	小	大	较大
污染环境	小	大	较大
技术难度	大	小	小
产品占有率	85%	10%	< 5%
漏渗情况	多	无	少
渗层深度	浅	深	浅
渗件形状	中小件	复杂形状中小件	长钢管

热浸渗铝主要优点是消耗铝材少，浸铝层厚度为0.5~1.0mm，扩散渗铝时不再用铝材，可以焦炭熔化铝锭，成本低廉，而且，浸铝和扩散渗铝可连续生产，产量较高，工人劳动强度较小，污染环境轻微。热浸渗铝缺点是助镀工艺技术难度大，工艺不易控制，而且助镀液要现用现配，稳定性差，容易失效，易造成漏渗，所以热浸渗铝的废品率较高。粉末包埋渗铝是最古老的渗铝方法，由于渗件被铝粉包埋，漏渗很少，并且，一般在基体与渗层之间形成一扩散过渡层，大大提高了渗层与基体的结合强度，渗件质量好，渗层与基材结合强；操作工艺简单，技术难度小，设备投资少。主要缺点是规模生产时劳动强度较大；粉尘严重污染环境，对人体有害；渗铝剂用量较多，每次渗铝要消耗10%~20%的铝源，主要是氧化造成的，所以使用旧料时要补充新铝料。大而长的钢管采用感应加热渗铝方法最好。这种方法生产效率高，利润较大，消耗铝材少。但是，设备投入大，喷砂易造成环境污染。

考虑到不锈钢泡沫材料的形状及使用性能，本论文采用固体粉末包埋渗铝工艺来进行渗铝处理。固体粉末包埋法渗铝是一种较成熟的技术，形成的富铝表层与基体具有强的结合强度，不易脱落失效，并且在这个富铝表层上所氧化生成的氧化铝膜一旦在使用过程中意外机械损坏，由于有足够浓度的富铝表层，可以确保再愈合自修复生长氧化铝膜。

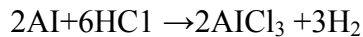
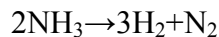
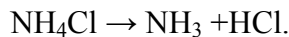
5.4 实验过程

不锈钢泡沫烧结体试样经酸洗及丙酮超声波清洗，烘干后备用。固体粉末渗剂由铝源、填充剂、助渗剂（活化剂）组成。其中铝源采用粒度为-200 目的铁铝粉，填充剂为 Al_2O_3 ，助渗剂为粉末状 NH_4Cl 。各成分按比例充分混合，渗铝前，铝铁粉经真空干燥处理， Al_2O_3 经高温煅烧以除去低熔点杂质。将渗剂与试样装入自制耐热不锈钢料罐中，充分压紧，最后用耐火泥密封。渗铝处理在箱式电阻炉中进行，把温度升到 950°C 、并保温 2h 后，随炉冷却。将渗铝后的试样放入 SK₂-6-12 管式电阻炉内进行氧化处理，在 900°C 下氧化 2h。

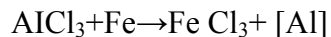
5.5 结果与讨论

5.5.1 渗铝机理以及影响渗铝过程的速度控制步骤

不锈钢试样与渗铝剂一起加热至渗铝温度，在渗铝介质环境中，主要发生如下反应^[79]：



这时，金属卤化物在渗铝温度时已经变为气态。气态的铝氯化物在介质中会自发的、不定向的流动，当部分流至金属表面时，由于其阻滞作用，使得气体流动减缓，形成一个极薄的，相对静止的并与金属表面平行的层流层，即界面层。由于界面吸附和界面反应消耗一定的铝氯化物，所以在界面层贴近金属处，铝氯化物浓度降低，与外层形成一个浓度差，这必然会导致铝氯化物由外层的高浓度向贴近金属表面处扩散，扩散的持续，为后续的反应提供了源源不断的反应物。为了区别发生在金属基体中的扩散，这一阶段的扩散称为外扩散。随后，气态铝氯化物依靠物理吸附和化学吸附的作用力，紧紧贴在金属的表面上，在基体元素 Fe, Ni, Cr 等催化作用下，发生还原或热分解反应，如：



$[\text{Al}]$ 为原子状态的活性铝，立即与基体元素产生化学作用。表面吸附和界面反应的结果使 $[\text{Al}]$ 在金属表面的浓度增高，这样，在金属的表面与内部又形成了一个浓度梯度，这种动力促使了 $[\text{Al}]$ 向钢件内部渗透，称之为内扩散。这种扩散完全遵守菲克定律：

$$dm = -dF \cdot dt \cdot D \frac{dc}{dx} \quad (5-3)$$

式中, dm —铝原子扩散量;

dF —扩散面积;

dt —扩散时间;

D —扩散系数。

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (5-4)$$

式中, Q —激活性, J ;

T —绝对温度, K ;

R —阿夫加德罗常数, 6.022×10^{23} ;

e —自然对数底, 2.72。

公式中负号表示铝原子从高浓度向低浓度扩散, 扩散温度越高, 扩散系数越大, 渗层越厚。但扩散温度也不宜过高, 以免材料晶粒粗化产生脆性^[80]。

5.5.2 渗层成分及结构分析

图 5-5 为试样截面的线扫描图像。可以看到, 整个渗层大约 $100 \mu m$, 渗层非常致密, 整个渗层与基体之间结合紧密, 这表明渗层与基体形成了良好的冶金结合。随着渗层深度的增加, 渗层中铝含量逐渐下降。渗层表面的 EDX 分析表明, 表面铝的质量分数为 22.83 %, 这将有利于形成稳定的氧化铝保护层, 起到提高耐腐蚀性能和抗高温氧化性能的作用^[81]。

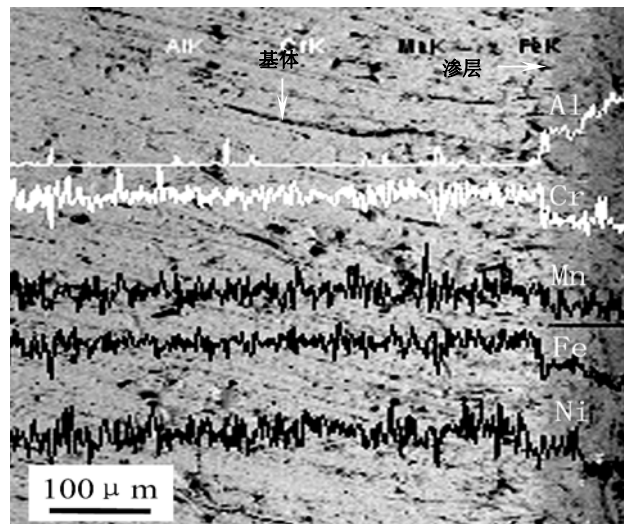


图 5-5 试样截面线扫描图像

对渗铝层表面进行 X 衍射物相分析结果如图 5-6 所示。显然, 渗层的主要相成分为 $NiAl$ 和 Ni_3Al 。这是因为铝在基体中的溶解度很小, 且铝和镍的亲合力比铝和铁的亲合力大, 因此优先形成镍铝金属间化合物, 这种金属间化合物的形成为渗层和基体间的紧密结合提供了足够的结合力。由 $Ni-Al$ 二元相图可知, 在 $Ni-Al$ 系中存在 Ni_3Al 、 $NiAl$ 、 Ni_2Al_3 和 $NiAl_3$ 等中间相, 当铝的原子含量在 27.5%~

40.0%时, 是 $\text{NiAl}+\text{Ni}_3\text{Al}$ 两相区。本研究的 EDX 分析结果显示, 表面铝的原子分数为 28.22%, 这与相图分析结果相吻合。

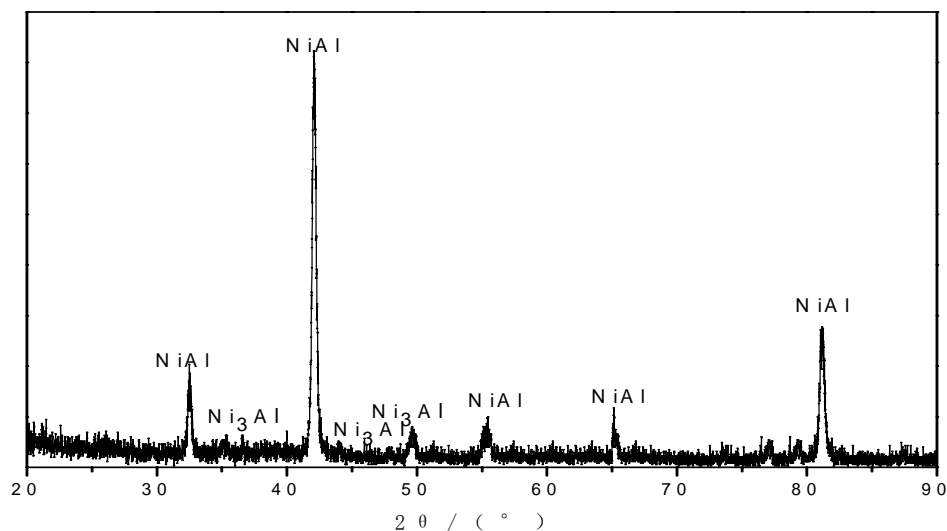


图 5-6 渗铝层表面 X 射线衍射图

5.5.3 氧化层组织

按照氧化处理工艺对试样进行热氧化, 氧化后试样表面均匀平整。图 5-7 为试样的扫描电镜图, 可以看出表面生成的氧化膜比较致密均匀。其中表面有少量黑色空洞, 原因可能是在渗铝处理时, 助渗剂 NH_4Cl 加热分解生成气体, 与渗层中的铝作用, 使其从渗层中逃逸, 而在原来铝的位置上形成空穴^[82]; 空洞的形成也可能跟不锈钢基体组织的微观疏松有关。对氧化处理后试样表面进行 EDX 分析, 结果如图 5-8 所示, 可以看出表面层主要是铝、氧元素, 由此可以推测, 渗铝钢经热氧化处理后的表面氧化膜主要成分为 Al_2O_3 。这从另一个方面反映出, 本研究所用渗铝工艺可在不锈钢表面形成较完整、致密的铝表面层。

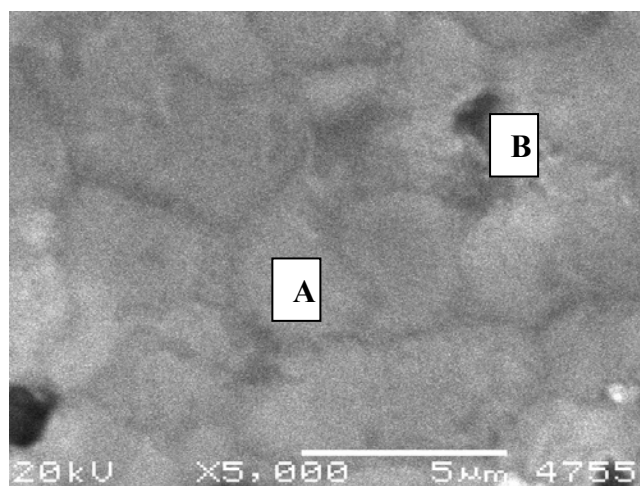
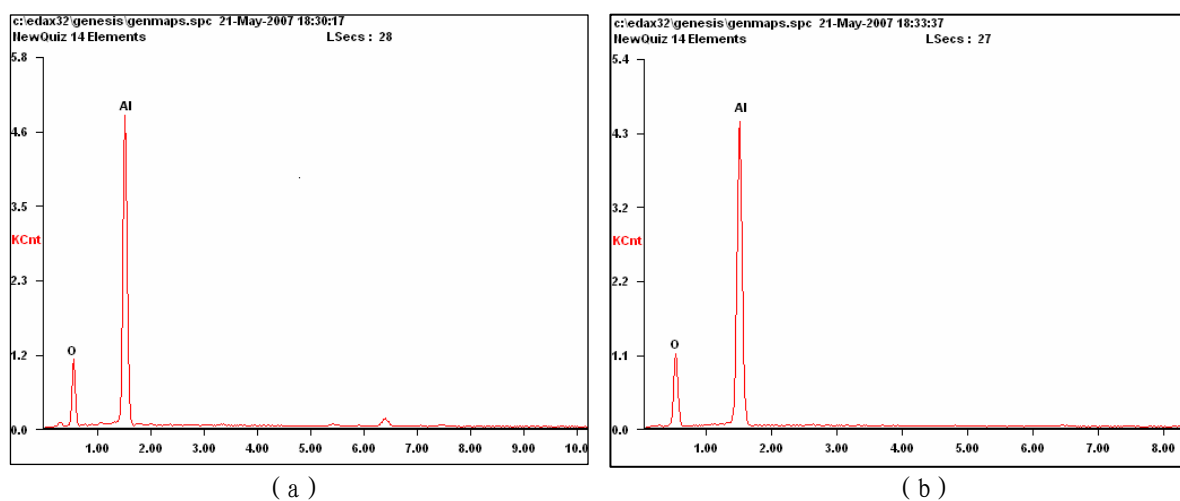


图 5-7 氧化处理后试样表面 SEM 图

图 5-8 氧化处理后试样表面 EDX 谱
(a) -Area A; (b) -Area B

5.5.4 抗高温氧化性能

将渗铝后的烧结制品进行抗氧化性能测试,与没有进行渗铝处理的样品进行比较,如图 5-9 所示。

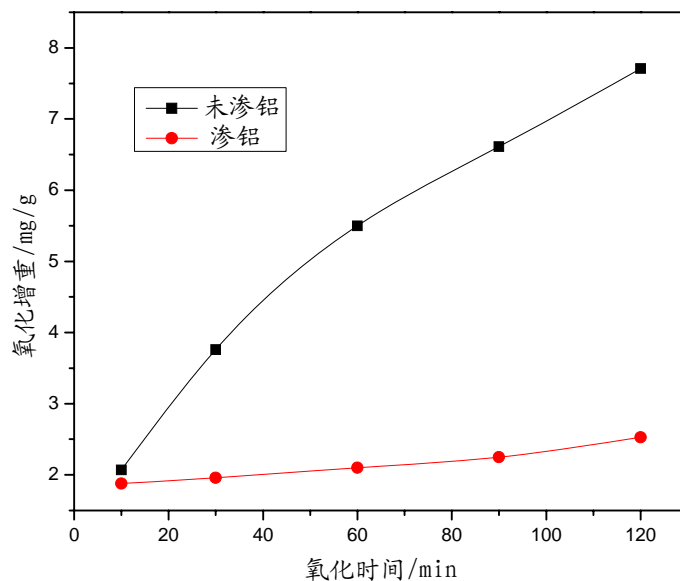


图 5-9 试样渗铝前后的高温氧化增重曲线

可以看出,未渗铝的烧结制品氧化增重比较明显,差不多呈抛物线上升趋势,而渗铝以后的试样增重现象不是很明显,说明渗铝以后,具有比较好的抗高温氧化性能。根据金属高温氧化理论^[83],氧化初期氧与金属发生化学反应生成一层单分子氧化膜,其后是以电化学反应实现膜的生成。当形成致密的连续氧化膜后,氧化过程的继续进行取决于界面反应速度和参加反应物质通过氧化膜的扩散速度。在氧化初期起主导作用的是界面反应;随着氧化膜的增厚,反应物质的扩散速度成为氧化速度的控制因素。由质量扩散的菲克定律(见式(5-5))可知:

$$m = D \cdot dc/dx \quad (5-5)$$

式中, m —质扩散通量;

D —质扩散系数;

dc/dx —为摩尔浓度梯度。

通过分析式(5-5)不难发现,若要保持不锈钢不被氧化,就必须使质扩散系数为零或摩尔浓度梯度为零。在高温氧化性气氛条件下,摩尔浓度梯度不可能为零,因此就必须使质扩散系数为零,这就要求氧化性气体成分的扩散通道被完全阻隔。由前面的分析可知,不锈钢渗铝后其渗层表面铝原子含量达到28.22%,超过20%^[84],在高温下可以形成均匀致密的氧化铝膜,它可以阻碍氧化性气体的通过来阻碍铁氧化物的形成,从而能有效的提高抗高温氧化性能。

5.5.5 耐腐蚀性能

将优化烧结工艺条件下制得的烧结样品与渗铝氧化处理后的样品放入装有 3.5%NaCl 溶液的烧杯中，样品浸泡 72 小时，中间分 6 次计算腐蚀失重，结果如图 5-10 所示。

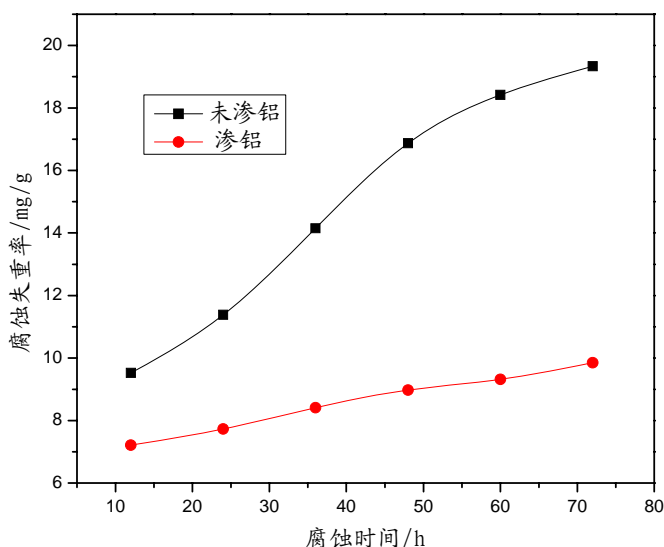


图 5-10 试样渗铝前后的腐蚀失重曲线

从图可以看出，与氧化增重曲线具有相同的趋势，经过渗铝氧化处理的烧结样品的腐蚀现象不是很明显，在 NaCl 溶液中具有比较好的耐腐蚀性能。对于反应： $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaCl} + \text{O}_2 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{Cl}_2$ ，根据热力学计算，其标准吉布斯自由能在实验温度下大于零，所以 Al_2O_3 在 NaCl 溶液中具有很高的化学稳定性，从而在 NaCl 等盐溶液中具有优异的耐腐蚀性能^[85]。

5.6 本章小结

本章针对不锈钢泡沫烧结体抗氧化性和耐腐蚀性不是很好的缺点，提出了在不锈钢泡沫材料表面进行渗铝处理以形成富铝层而提高其性能的工艺——固体粉末包埋渗铝工艺。主要的研究结果如下：

(1) 采用此工艺对烧结制品进行固体粉末渗铝，可以得到厚度约 100 μm 的渗层，渗层表面的 EDX 分析表明，表面铝的质量分数达到 22.83 %，渗层与基体之间结合紧密，渗层主要由 NiAl 和 Ni_3Al 相组成。

(2) 对渗铝试样进行热氧化处理，可在不锈钢表面获得比较致密均匀、且主

体成分为氧化铝的表面膜。

(3) 与没有处理的试样相比, 渗铝处理后烧结制品的抗高温氧化性能和耐腐蚀性能明显增强, 这主要是由于渗铝层在高温下所形成的致密氧化膜层阻止了氧化性气体和腐蚀介质对基体金属的进一步氧化和腐蚀。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本论文主要研究了具有良好的三维通孔结构、较高的抗弯强度和较好的抗高温氧化性和耐腐蚀性能的不锈钢泡沫的制备工艺。主要的研究结果如下：

(1) 在课题小组前期工作的研究过程中，找到了制备前驱体的较优工艺。本论文在前期工作的基础上，对制备工艺进行了改良，对前驱体分步进行脱脂和烧结，可制得具有良好三维通孔结构的不锈钢泡沫材料。

(2) 通过理论指导及实验分析，制定了最终的前驱体真空热脱脂工艺，脱脂温度达到 600℃ 以后，前驱体中的有机物基本上能全部脱除，整个热脱脂过程分为四个阶段，在 200℃~600℃ 温度范围内，控制 1℃/min 的升温速度加热，其中分别在 300℃ 和 600℃ 保温 60min。脱脂后，前驱体中的碳含量为 0.29%，有机物基本上能被脱除；试样表面没有宏观缺陷，试样中的有机物脱除后，留下大量空洞，且颗粒之间已形成部分烧结颈，使试样具有了一定的强度。

(3) 对热脱脂过程中粘结剂脱除机理进行了初步探讨。在脱脂过程中，粘结剂的脱除需要一定的通道，因此，首先在试样表面形成初始表面孔隙。初始表面孔隙形成以后，由于毛细管力的作用，内部熔化状态的粘结剂被吸出，伴随着粘结剂的流动，金属粉末随之发生颗粒重排，从而使脱脂后试样表面金属小球数量增多，有利于烧结时的致密化。

(4) 对脱脂后的前驱体进行真空烧结，制定了烧结工艺，研究发现：不锈钢泡沫的表观密度和线收缩率随温度的升高而增大，开孔孔隙率随温度的升高而减小；抗弯强度在 1200℃ 到 1260℃ 之间是随温度升高而增大的，当温度超过 1260℃ 后，其抗弯强度反而有所降低；保温时间对制品表观密度、线收缩率、开孔率和抗弯强度的影响没有烧结温度影响那么强烈，随保温时间的延长，烧结制品的表观密度和线收缩率增大，抗弯强度增大，开孔率降低；在烧结过程中，如果升温速度太快或烧结温度太高，都会使不锈钢泡沫产生开裂、塌陷变形等缺陷。因此，选择合适的烧结制度对维持烧结制品性能的稳定性至关重要，在 1260℃ 温度下保温 60min 得到的不锈钢泡沫，具有良好的三维通孔结构，没有缺陷产生，其孔径大小为 1mm 左右，开孔率为 81.4%，抗弯强度为 56.8MPa。

(5) 通过分析烧结温度对烧结制品抗高温氧化性和耐腐蚀性的影响，发现烧结温度与制品的抗高温氧化性和耐腐蚀性具有相同的趋势，提高烧结温度有

利于烧结制品抗高温氧化性和耐蚀性的提高。可能原因是孔隙是影响该材料抗高温氧化性和耐蚀性能的主要因素,较多数量和较大尺寸的孔隙会增加氧气和腐蚀溶液与样品的接触面积,从而使抗高温氧化性和耐腐蚀性降低,而烧结制品的烧结密度随着烧结温度的升高而增大。

(6) 提出了一种进一步提高不锈钢泡沫抗高温氧化性和耐腐蚀性的方法,即对不锈钢泡沫进行固体粉末包埋渗铝处理。固体粉末包埋渗铝处理可使不锈钢泡沫表面形成厚度约 100 μm 的铝渗层,渗层表面的 EDX 分析表明,表面铝的质量分数达到 22.83 %,渗层与基体之间结合紧密,渗层主要由 NiAl 和 Ni_3Al 相组成;对渗铝试样进行热氧化处理,可在试样表面获得比较致密均匀、且主体成分为氧化铝的表面膜。对比了渗铝前后泡沫不锈钢材料的性能变化,发现能够有效的提高其抗高温氧化性和耐腐蚀性,这主要是由于渗铝层在高温下所形成的致密氧化膜层阻止了氧化性气体和腐蚀介质对基体的进一步氧化和腐蚀。

6.2 展望

本实验研究的是一种具有良好三维通孔结构的不锈钢泡沫制备工艺及抗高温氧化性和耐腐蚀性的提高,具有很重要的应用价值和现实意义。由于时间上的仓促及实验条件的限制,仍有许多的工作有待深入研究。根据实验过程中的经验与体会,特提出以下建议,供进一步研究与探讨:

(1) 对不锈钢泡沫的制备工艺进行了研究,通过前驱体制备、热脱脂、真空烧结和表面粉末渗铝而得到性能较优的泡沫材料,制备工艺比较复杂,程序比较多,是否可以找到一种脱脂—烧结一体化工艺,既不影响烧结制品性能,又能简化工艺。

(2) 由于实验条件的限制,本实验所得的不锈钢泡沫材料还只是小样,可考虑改进实验设备进行大样试验。

(3) 对于所得泡沫材料的孔洞的平均大小、内部孔洞的整体形貌等物理参数有待进一步检测。对其性能评价体系有待进一步完善:在力学性能方面,本实验仅研究了其抗弯强度,对其他力学性能表征不够完善;对该材料的抗高温氧化性和耐腐蚀性还有待更深入的研究,本实验的检测评价相对简单单一,且缺乏标准;对该材料的其他性能(如声学性能、电磁性能、吸能性能等)没有涉及,可以在以后的工作中进一步研究。

(4) 本论文只是对不锈钢泡沫材料的制备工艺进行了研究,没有进行针对性的应用试验。在以后的工作中,可以通过具体的实际应用来对材料的性能进行改善。如作为汽车尾气净化用的催化剂载体,可以进行一系列的模拟汽车尾气检测试验或建立进行载体材料试验性能研究的发动机台架来检测材料的热稳定性、机

械强度、抗氧化性和耐腐蚀性是否合乎标准；通过对冶金熔体的过滤效果来分析材料的透过性能，确定其最佳的孔径大小，孔隙率等。

参考文献

- [1] 奚正平, 汤慧萍, 朱纪磊, 张健. 金属多孔材料在能源与环保中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(增刊 2): 413-417.
- [2] 刘培生, 李铁潘, 傅超, 吕明. 多孔金属材料的应用[J]. 功能材料, 2001, 32(1): 12-15.
- [3] 徐光. 金属泡沫材料的性能[J]. 武汉冶金科技大学学报, 1998, 21(2): 154-160.
- [4] 杨亚政, 杨嘉陵, 曾涛, 方岱宁. 轻质多孔材料研究进展[J]. 力学季刊, 2007, 28(4): 503-516.
- [5] ASHOLT P. Metallschaume. In: BANHART J, editor. Proc. Symp. Metallschaume, Bremen, Germany, 6-7 March. Bremen: MIT Press-verlag, 1997. p. 27.
- [6] ASHOLT P. Metal foams and porous metal structures. In: BANHART J, ASHBY MF, FLECK NA, editors. Int. Conf, Bremen, Germany, 14-16 June. Bremen: MIT Press-verlag, 1999. p. 133.
- [7] RENAULD ML, GIAMEI AF, THOMPSON MS, PRILUCK J. Porous and cellular materials for structural applications . In: SCHWARTZ DS, SHIH DS, EVANS AG, WADLEY HNG, editors. MRS Symp. Proc, vol. 521, 1998. p. 109.
- [8] NEUMANN P. Metal foams and porous metal structures. In: BANHART J, ASHBY MF, FLECK NA, editors. Int. Conf, Bremen, Germany, 14-16 June. Bremen: MIT Press-verlag, 1999. p. 167.
- [9] 任建富, 王录才, 柴跃声. 泡沫铝合金材料的渗流法铸造方法初探[J]. 中国铸造设备与技术, 1994, 2: 42-45.
- [10] 贾英全, 曲凤泽, 史学娟, 孙旭东. 不锈钢纤维增强的不锈钢多孔材料的制备和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 85(2): 33-35.
- [11] 张洪山. 海绵状不锈钢铸件的制造工艺[M]. 北京: 化学工业出版社. 1992. 44.
- [12] 林小芹, 贺跃辉, 张丰收. 不锈钢多孔材料过滤性能影响参数的实验研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(2): 128-132.
- [13] DAVIES G J, ZHEN Shu, Review metallic foams: their production, properties and applications[J]. Journal of Materials science, 1983, (18): 1899-1911.
- [14] HAN F S, ZHU Z G. Metallurgical and materials transactions: a physical metallurgy and materials science [J]. 1999, 30: 165-170.

- [15] 左孝青. 多孔泡沫金属研究进展[J]. 昆明理工大学学报, 1997, (1): 56.
- [16] 于英华, 梁冰, 李智超. 多孔泡沫金属研究现状及分析[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2003, 24(1): 54-56.
- [17] 王录才, 于利民, 王芳, 李秀山. 多孔泡沫金属的研究及其前景展望[J]. 太原重型机械学院学报, 2002, 23(1): 73-76.
- [18] BANHART J, BAUMEISTER J. Deformation characteristics of metal foams[J]. Journal of Materials science, 1998, (33): 1431-1440.
- [19] ZHOU Yun, ZUO Xiao-qing. Microstructure and mechanical properties of closed-cell aluminum foam[J]. Transactions of The Nonferrous Metal Society of China, 2004, (2): 121-123.
- [20] 余兴泉. 泡沫金属对流换热性能研究[J]. 功能材料, 1993, (24): 438.
- [21] 许庆彦. 多孔泡沫金属的研究现状[J]. 铸造设备研究, 1997, (1): 18-24.
- [22] 许庆彦. 多孔铝合金材料吸声性能的研究[J]. 宇航材料工艺, 1998, (2): 39-43.
- [23] 刘中华. 泡沫金属的制备与应用[J]. 昆明理工大学学报, 1999, (3): 11-12.
- [24] 王祝堂. 泡沫铝材: 生产工艺、组织性能及应用市场(3)[J]. 轻合金加工技术, 1999, 27(12): 125.
- [25] 陈雯, 刘中华, 朱诚意, 何发泉. 泡沫金属材料的特征、用途及制备方法[J]. 昆明理工大学学报, 1999, 1: 33.
- [26] 郑伟, 孙悦年. 泡沫铝在航天工程中的应用展望[J]. 航天器工程, 2001, 10(3): 24-29.
- [27] 王德庆, 石子源. 泡沫金属的生产、性能与应用[J]. 大连铁道学院学报. 2001, 2(22): 80-85.
- [28] 陈颖, 聂祚仁, 周美玲. 汽车尾气净化器用金属载体研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(2): 22-24.
- [29] 周向阳, 龙波, 李劫, 刘宏专. 前驱体制备对三维通孔不锈钢泡沫性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(9): 1615-1619.
- [30] 张健, 奚正平, 汤慧萍, 汪强兵. 高温气体净化用金属多孔材料的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(增刊 2): 438-441.
- [31] 卢天健, IAIN D J, DOWLING A P. 多孔泡沫材料的声吸收特性[J]. 西安交通大学学报, 2007, 41(9): 1003-1011.
- [32] 杨雪娟, 刘颖, 李梦, 涂铭旌. 多孔金属材料的制备及应用[J]. 材料导报, 2007, 5(21): 380-383.
- [33] BANHART J. Manufacture, characterization and application of cellular metals

- and metal foams[J]. Progress in Materials Science. 2001 (46): 559-632.
- [34] 左孝青, 周芸. 多孔泡沫金属[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 22
- [35] RAUSCH G, WEBER M, KNUWER M, Neue Entwicklungen zur Herstellung von Stahlschaumen. Materwiss. Werkstofftechn. 2000, 31, 424-427.
- [36] KRISZT B, FALAHATI A, DEGISCHER HP, Machbarkeitsstudie zur Herstellung von Eisenbasisschaum. In: BANHART J, MIT verlag, Bremen: 1997, p. 59-70.
- [37] YU C J, EIFERT H, KNUWER M, WEBER M, Investigation for the selection of foaming agents to produce steel foams. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998, 521: 145-150.
- [38] 高芝, 周芸, 左孝青, 潘晓亮. 泡沫钢的研究、应用及发展现状[J]. 现代铸铁, 2005, (4): 22-26.
- [39] 王守平, 刘得利. 氧化铝多孔渗透陶瓷[J]. 山东陶瓷, 2005, 28(4): 42-43.
- [40] 张雯, 王红洁, 金志浩. 多孔氮化硅/碳化硅复合材料制备的反应机理分析[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1215-1221.
- [41] SHE J H, OHJI T, KANZAKI S. Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics with synergistic performance[J]. Journal of Europe Ceramics Society, 2003, 24: 331.
- [42] 方惠会, 黄朝强, 薛松. 金属纤维烧结滤毡孔隙结构的 SEM 分析[J]. 理化检验-物理分册, 2000, 6(36): 258-259.
- [43] 王同庆. 金属纤维烧结毡过滤材料过滤性能与科学应用[J]. 过滤与分离, 2003, 1(13): 26-28.
- [44] AMBROZIO F, LIMA D, LUIS-FILIPE C P. Preparation and characterization of stainless steel filters[J]. Advances in Powder Metallurgy, 1992, 5: 439-444.
- [45] ANON. Versatility and strength of sintered metal filters[J]. Power International, 1989, 35(406): 94.
- [46] 杨金. 泡状铸铁——一种新型多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 1-122.
- [47] SOSNICK B. Process for making foaming mass of Metal. US Patent 2434773. 1948.
- [48] PARK C. NUTT S R. PM synthesis and properties of steel foams[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 288: 111-118.
- [49] PARK C. NUTT S R. Effects of process parameters on steel foam synthesis [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 297: 62-68.

- [50] PARK C. NUTT S R. Strain rate sensitivity and defects in steel foam [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 323: 358-366.
- [51] PARK C. NUTT S R. Anisotropy and strain localization in steel foam [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 299: 68-74.
- [52] 高芝, 周芸, 左孝青, 潘晓亮, 杨林海. 份体致密化法 (PCE) 制备泡沫铁的研究[J]. 昆明理工大学学报 (理工版), 2006, 31 (6): 32-37.
- [53] 马彦东. 高熔点泡沫铁制备过程的控制研究[D]. 河北: 河北工业大学材料学院, 2000. 31-44
- [54] 左孝青, 周芸, 梅俊, 张喜秋, 孙加林. 不锈钢金属蜂窝的制备、组织结构及力学性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2006, 24 (5): 353-358.
- [55] 龙波. 具有三维通孔结构铁基泡沫的制备及其性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006. 20-32
- [56] HANS H A, OMER O, Van D B. Low temperature debinding kinetics of two-component model systems[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1993, 29 (3): 239.
- [57] GERMAN R M. Theory of thermal debinding [J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1987, 23 (4): 237.
- [58] FINN C W. Vacuum binder removal and collection [J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1991, 27 (2): 127.
- [59] 赵利刚. 注射成形脱脂研究及 MIM 不锈钢[D]. 长沙: 中南大学, 2004. 12-15
- [60] 刘绍军, 曲选辉, 李益民, 黄伯云. 316L 不锈钢注射成型的热脱脂过程[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999, 3 (4): 179-184.
- [61] 赵利刚, 李益民. MIM 热脱脂初始阶段行为研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 3 (7): 175-179.
- [62] HIROSHI O, KEIICHI M, KIMIHIRO N, YUKIO M. Deformation behavior of metal injection molded compacts during sintering[M]: German: Metal Powder Industries Federation, 1992. 100-108.
- [63] SARITAS S, DAVIES T J. Reduction of oxide inclusion during pre-forging heat treatment[J]. 1983, 16 (2): 82-86.
- [64] 曾舟山, 葛昌纯, 夏元洛. 316L 不锈钢粉真空松装烧结的研究[J]. 材料科学与工程, 1998, 6 (2): 45-47.
- [65] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料(上册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977. 106-107.
- [66] GOETZEL G G: Treatise on powder metallurgy V. 1. Inter science, 1949, 256.
- [67] 赵密, 郭英奎, 俞泽民, 宁志良, 王君祥. 烧结温度对不锈钢 (316L) 致

- 密性及强度的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2000, 5 (3): 105-107.
- [68] FROST H J, ASHBY M F. Deformation mechanism maps[M]. Pergamon Press, 1982.
- [69] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料(上册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977. 114.
- [70] CAPUANO G A, DANG A. High-temperature oxidation and thermal cycling of aluminum-electroplated stainless steels[J]. Oxidation of Metals, 1993, 39(3) : 263-279.
- [71] 朱日彰, 何业东, 齐慧槟. 高温腐蚀机耐高温材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995. 340-341.
- [72] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 15-20.
- [73] SEONG, BYEONG G, KIM K Y. High-temperature corrosion of recuperators used in steel mills[J]. Surface and Coating Technology, 2000, 126(24): 256-265.
- [74] CEJADA, MIHA, PANJAN. Comparison of structure and chemical properties of Cr-based hard coating[J]. Surface and Coating Technology, 2002, 151(5): 31-35.
- [75] 陈鸿海. 金属腐蚀[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995. 48-50.
- [76] 李正伟, 何业东, 齐惠槟, 高维. 金属氧化物单位体积标准生成自由能图[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8 (1): 56-60.
- [77] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 130-135.
- [78] 丁庆如. 碳钢的三种渗铝工艺及其优缺点[J]. 石油机械, 1999, 27 (7): 51-54.
- [79] 丁庆如. 碳钢固体粉末渗铝工艺及应用[J]. 石油工程建设, 1995, (2): 32-36.
- [80] 汪复兴. 金属物理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.
- [81] 莫利明, 段滋华, 高原. 碳钢表面粉末渗铝试验及其性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2005, 36 (3): 342-345.
- [82] 郭琴, 罗新民, 陈康敏, 潘励. 奥氏体耐热钢的热浸扩散渗铝研究[J]. 中国表面工程, 2006, 19 (4): 16-20.
- [83] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 139-163.
- [84] KOJI M, NORIHIDE N, KOZO O. Aluminization of high purity iron by powder liquid coating[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 1271-1281.
- [85] 任鑫, 王福会, 汪信. 两种铝化物涂层在固态盐和水蒸气综合作用下的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17 (1): 8-11.

攻读硕士学位期间主要研究成果

一、攻读硕士期间发表的学术论文：

- [1] 周向阳, 王辉, 刘宏专, 李劫. 碳化硅多孔陶瓷制备技术研究进展. 材料导报, 2007, 21: 398-400
- [2] 周向阳, 王辉, 李劫, 刘宏专. 不锈钢表面粉末渗铝及其抗高温氧化性能研究. 武汉理工大学学报 (已接收)
- [3] ZHOU Xiang-yang, WANG Hui, LI Jie, LIU Hong-zhuan. Debinding of precursor of stainless steel foam with 3-D open cells network structure

二、科研项目：

汽车尾气净化器用新型金属载体与贱金属催化剂的研制（湖南省科技计划重点项目：06SK2011）（项目参与者）

致 谢

本论文是在导师李劫教授 (博导)、周向阳副教授 (硕导) 的悉心指导下完成的, 两位导师敏锐的洞察力、严谨的治学和工作态度、渊博的学识和对科学孜孜不倦的追求精神, 朴实无华、平易近人的人格魅力, 无微不至、感人至深的人文关怀, 令我受益匪浅, 在近三年的研究生生涯中, 两位导师对我的学习、实验和论文的撰写倾注了大量的心血与智慧, 并在生活上给予了我很大的帮助。值此论文完稿之际, 谨向两位导师及家人表示衷心的感谢!

感谢刘宏专老师!

刘宏专老师在本论文中实验设备的选择和维护等方面给予了大量的指导, 为我论文的完成打下了坚实的基础。

感谢中南大学冶金科学与工程学院轻金属及工业电化学研究所伍上元老师、肖劲老师、赖延清老师、田忠良老师、苏玉兰老师的热情帮助。

在实验期间, 我得到了师兄龙波、李昌林、刘希泉和同学尚保卫以及张华、廖姿敏、覃静等师弟师妹的大量帮助, 与他们的讨论使我受益匪浅, 在此向他们表示衷心的感谢。

感谢中南大学冶金科学与工程学院的各位领导和与我一同在研究所学习和生活的各位师兄师姐的关心和照顾。

在这三年的学习和生活中, 我的父母、岳父母给予了我极大的关心、鼓励和帮助, 没有他们的付出, 我的论文难以完成, 在此感谢他们对我的关心和支持。

最后衷心感谢我的爱人唐文茜女士和儿子王瑋毅。