

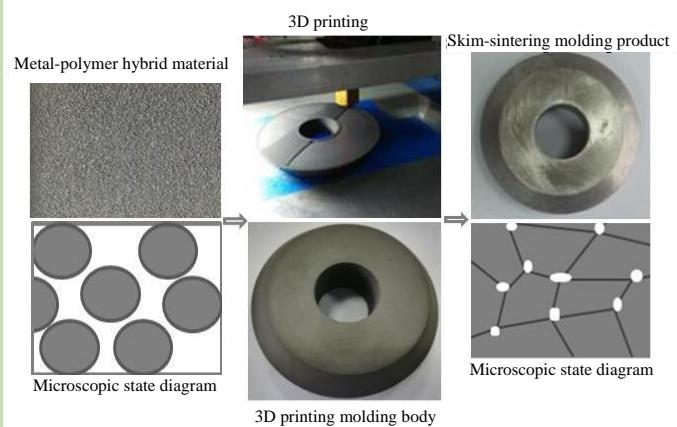


A new 3D printing molding–degreasing–sintering process

Yaohua CHENG*, Huiguang BIAN, Chuansheng WANG, Ning CAI

College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266061, China

Abstract: In recent years, 3D printing is widely used in various industries due to its advantages. The traditional metal material 3D printing processes are mainly based on selective laser sintering technology. The equipments and raw materials are very expensive. Additionally, because of various limitations of the raw materials and the intensity of the laser beam, there are various problems in the processed parts and their post-treatment process. In China, the equipments for 3D printing and raw materials in the form of metal powder are mostly imported and expensive. Aiming at this situation, a new 3D printing molding–degreasing–sintering process which was based on 316L stainless steel powder and polymer material formulation was proposed in this work. Firstly, the formula material was fully mixed by the open mill, crushed and dried. The particle size of mixed material was relatively uniform. Then, the metal blank was 3D printed by using the self-developed powder feeding 3D printer, and the metal body was degreased by solvent degreasing method. Finally, the sintering experiments were carried out to study the samples obtained under different sintering conditions. The optimum sintering process was obtained through the analysis about physical and mechanical properties of the samples. The results showed that with the increase of sintering temperature, the densification degree of sintered products gradually increased, and the physical and mechanical properties were gradually improved. When the sintering temperature was 1370 °C, the physical and mechanical properties of the obtained metal products were the best. The properties of metallurgical products produced by this technology are similar to those produced by traditional powder metallurgy, the sintered density reached 7.43 g/cm³, the tensile strength reached 501.2 MPa, the impact displacement reached 4.54 mm, the elongation reached 27.1%, the bending resistance reached 16.54 KN, and the hardness reached 80.74 HRB. At the same time, through micro-contrast, mechanism analysis and experimental verification, it was proved that 1370 °C was the best sintering condition, and the sintered products had the advantages of uniform composition, fine structure and stable performance. The research of this molding method was beneficial to reduce the cost of metal 3D printing and the difficulty of molding complex metal products, and the method had broad prospects.



Key words: stainless steel powder; polymer material; powder feeding 3D printer; degreasing; sintering

收稿: 2019-09-26, 修回: 2019-10-18, 网络发表: 2019-11-11, Received: 2019-09-26, Revised: 2019-10-18, Published online: 2019-11-11

作者简介: 程耀华(1988-), 男, 山东省青岛市人, 硕士研究生, 助理工程师, 材料加工工程专业, E-mail: qustcyyh2013@126.com.

引用格式: 程耀华, 边慧光, 汪传生, 等. 一种新型 3D 打印成型–脱脂–烧结工艺. 过程工程学报, 2020, 20(6): 687–694.

Cheng Y H, Bian H G, Wang C S, et al. A new 3D printing molding–degreasing–sintering process (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(6): 687–694. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219304.

一种新型 3D 打印成型-脱脂-烧结工艺

程耀华*, 边慧光, 汪传生, 蔡宁

青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061

摘要: 基于 316L 不锈钢粉末与高分子材料配方, 首先利用开炼机对配方材料进行充分混炼, 粉碎、干燥后, 制备出大小相对均匀的物料混合物颗粒。然后利用自主研制的粉体喂料 3D 打印机, 对金属坯体进行 3D 打印, 随后采用溶剂脱脂法对金属坯体进行脱脂, 最后对其进行烧结实验, 研究在不同烧结工艺条件下所得试样的物理机械性能, 由此分析确定最佳的烧结工艺。结果表明, 随烧结温度升高, 烧结制品的致密化程度逐步增加, 各项物理机械性能也逐步提高, 在 1370 °C 烧结工艺条件下, 所得金属制品各项物理机械性能最佳, 且和传统粉末冶金制品相接近, 其烧结密度达 7.43 g/cm³, 抗拉强度达 501.2 MPa, 冲击位移达 4.54 mm, 延伸率达 27.1%, 抗弯曲力达 16.54 KN, 硬度达 80.74 HRB。同时, 通过微观对比、机理分析及实验验证, 印证了 1370 °C 为最佳的烧结工艺, 烧结制品具有成分均匀、组织细小和性能稳定等优点。

关键词: 不锈钢粉末; 高分子材料; 粉体喂料3D打印机; 脱脂; 烧结

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)06-0687-08

1 前言

近年来, 随着 3D 打印技术的蓬勃发展, 其应用领域越来越广, 被广泛应用于机械制造、航空航天及生物医疗等领域。3D 打印工艺涵盖多种工艺技术, 目前国际上比较常见的 3D 打印工艺技术主要有熔融沉积制造、分层实体制造、立体光固化、选择性激光烧结等技术^[1-4]。

目前, 传统金属材料 3D 打印主要采用选择性激光烧结(SLS)技术, 又称选区激光烧结, 是以 CO₂ 激光器为能源, 利用计算机控制红外激光束对非金属粉末、金属粉末或复合物的粉末薄层, 以一定的速度和能量密度按分层面的二维数据进行扫描烧结, 层层堆积, 最后形成三维实体产品。设备造价极其昂贵, 加工的制品以克计算价格; 同时, 由于受到金属粉末原材料的纯度高低、粒径分布宽窄、球状度好坏及激光束强度的限制, 加工后的部件表面有可能会出现很多小孔, 工件的后期处理工艺较复杂。在国内, 用于 3D 打印的设备和金属粉末原材料大都依赖进口, 价格昂贵, 大大增加了产品的制造成本, 在一定程度上限制了金属 3D 打印技术的应用和发展^[5-7]。因此, 原材料的制备和 3D 打印设备的研制是金属 3D 打印的关键技术。

针对这一现状, 本工作提出一种新型 3D 打印成型-脱脂-烧结工艺, 即通过金属-高分子材料共混, 制备 3D 打印原材料, 然后通过自主研发的粉体喂料 3D 打印机对金属坯体的打印, 再利用脱脂-烧结工艺, 间接

实现制品的 3D 打印成型。因此, 这一成型方法的研究有利于降低金属 3D 打印的成本和复杂金属制品成型的难度, 具有广阔的前景。

2 实验

2.1 实验配方

316L 不锈钢粉末 92 份(长沙天久金属材料有限公司), 乙烯-醋酸乙烯共聚物 1.5 份(盛虹石化), 聚丙烯 1 份(燕山石化), 聚甲醛 1 份(中国石化), 硬脂酸 0.5 份(青岛赛诺新材料有限公司), 聚乳酸 1.5 份(美国 NatureWorks), 纯净水 2.5 份。配方中的份是指以 316L 不锈钢粉末为基准的质量份数。

2.2 实验设备与分析仪器

自主研制的粉体喂料 3D 打印机, 实物照片如图 1 所示, 主要由熔体输送系统、三维运动平台控制系统、温度控制系统、信号控制系统等部分组成。实验过程中, 通过控制喂料温度、喷头温度、挤出速度及工作平台温度等参数, 实现对金属坯体的 3D 打印。

实验过程中其他设备及仪器主要有 ZRPC-300 型破碎机(苏州利欣特机电有限公司), XK-160E 智能开炼机(青岛科技大学), AZQ-200-1400 真空气压脱脂烧结炉(上海尼侃真空技术有限公司), HY-10080 微机控制电子万能材料试验机(上海衡翼精密仪器有限公司), DB-1 型真空干燥箱(沈阳智诚科技有限公司), ZMD-2 型电子密度计(上海方瑞仪器有限公司), 奥林巴斯金相显微镜(重



图1 粉体喂料3D打印机
Fig.1 Powder feeding 3D printer equipment

庆康瑞仪器有限公司), TH301 洛氏硬度计(北京时代盈海科技有限公司), JJ-5.5 液晶显示冲击试验机(长春市智能仪器设备有限公司), JSM-6700F 冷场发射扫描电镜(日本电子株式会社), JS-HW2000A 型高频红外碳硫分析仪(南京金石分析仪器厂)。

2.3 实验方法

2.3.1 物料制备

根据实验配方称取实验材料,首先通过开炼机进行



图3 拉伸试样
Fig.3 Tensile sample

试样在烧结之前,需将试样内高分子材料中的部分黏结剂组分从中脱除,称为脱脂,否则烧结后易造成制品变形、开裂等缺陷。目前有溶剂脱脂和热脱脂2种脱脂形式,本实验采用溶剂脱脂,即溶剂由坯件从外向内扩散且溶解后的体积变化很小^[10-12]。溶剂脱脂过程宏观表现为溶剂由成型坯体外向内推进,溶解黏结剂中可溶成分,从而达到脱出黏结剂的目的^[13,14]。

对成型试样采用120#汽油在65℃下进行溶剂脱脂8 h,脱脂后将成型坯体放入干燥箱进行干燥,去除孔隙中的溶剂。

2.3.3 胚体试样烧结

胚体试样脱脂后,进行烧结实验。为保证胚体的致密性,在烧结过程中施加1 MPa大气压,选用最高烧结温度1070, 1170, 1270, 1370℃,分别按图5中的烧结工艺(1)~(4)对试样进行烧结,然后测定其物理机械性能,分析得出最佳烧结温度。

充分混炼^[8,9],开炼机的混炼工艺参数对应为辊筒冷却水温度为45℃,辊筒转速为35 r/min,辊距为0.3 mm,混炼时间为4 min。然后通过粉碎机及干燥箱干燥,进而制备出颗粒大小均匀的物料,如图2所示。



图2 物料实物图
Fig.2 Figure of the material

2.3.2 胚体试样的成型和脱脂

通过自主研发的粉体喂料3D打印设备对物料进行打印成型,控制其喂料温度为170℃,喷头温度为175℃,挤出速度为6 r/min,工作平台温度为50℃。成型试样如图3和4所示。



图4 弯曲试样
Fig.4 Bend specimen

3 结果与分析

3.1 实验结果

对上述4种烧结实验得到的烧结制品的烧结密度(测试执行标准: GB/T3850-2015)、拉伸强度(测试执行标准: GB/T228-2002)、抗弯曲力(测试执行标准: GB/T5349-2006)、冲击位移(测试执行标准: GB/T229-2007)、延伸率(测试执行标准: GB/T228.1-2010)及硬度(测试执行标准: GB/T230.1-2004)进行多组测试取平均值。测试结果见表1。

3.2 实验结果数据分析

(1) 由图6可以看出,随烧结温度升高,所得制品的各项物理机械性能逐渐增强,越来越接近于传统粉末冶金制品。这是因为随烧结温度升高,烧结制品的致密化程度逐步增加,因此各项物理机械性能逐步提高。

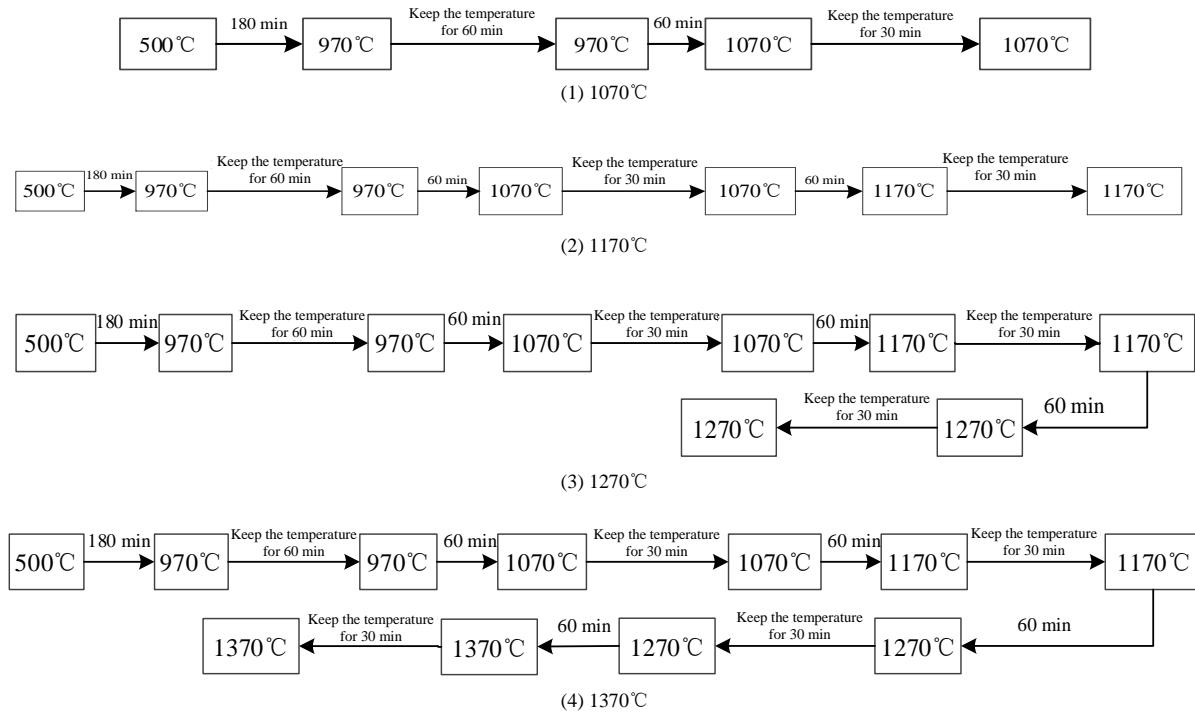


图 5 最高烧结温度 1070, 1170, 1270 和 1370°C 对应的烧结工艺
Fig.5 Sintering processes under different sintering temperatures of 1070, 1170, 1270 and 1370°C

表 1 试样测试结果及传统粉末冶金的制品对应值

Table 1 Test results and corresponding values of traditional powder metallurgy products

Sintering temperature/°C	Sintering density/(g/cm ³)	Tensile strength/MPa	The impact displacement/mm	Elongation/%	Bending resistance/kN	Hardness /HRB
1070	5.92	419.2	8.33	14.3	8.79	52.10
	6.11	405.3	8.50	14.1	8.72	52.30
	6.27	410.3	8.61	13.6	8.71	52.14
Average	6.10	411.6	8.48	14.0	8.76	52.18
	1170	455.6	7.12	19.8	12.60	66.46
1270	6.77	460.5	7.04	19.9	12.58	66.52
	6.85	457.3	7.02	19.7	12.65	66.22
	6.81	457.8	7.06	19.8	12.61	66.40
Average	7.32	490.1	5.04	25.4	15.55	77.30
	7.23	485.4	4.90	25.1	15.57	77.28
	7.05	495.1	4.97	25.1	15.62	77.50
1370	7.20	490.2	4.97	25.2	15.58	76.36
	7.61	503.0	4.50	27.2	16.49	80.54
	7.28	498.3	4.60	27.1	16.60	80.80
Average	7.40	502.3	4.52	27.0	15.53	80.88
	7.43	501.2	4.54	27.1	16.54	80.74
Machining 316L	7.92	532.7	4.40	30.0	18.30	87.00

(2) 由图 6(a)可得制品烧结密度随烧结温度升高而增大, 是由于制品内孔隙的消失导致收缩引起的, 烧结温度为 1070~1270 °C 时, 制品的烧结密度随烧结温度升高而急剧增加; 烧结温度为 1270~1370 °C 时, 制品的烧结密度随烧结温度升高而变化缓慢, 基本趋于稳定。烧结温度达 1370 °C 时, 试样的烧结密度为 7.43 g/cm³, 制

品的致密化程度较高, 物理机械性能也达最优。

(3) 由图 6(b)可得烧结制品的抗拉强度随烧结温度升高而增大, 烧结温度为 1070~1270 °C 时, 抗拉强度随烧结温度升高而急剧增大; 烧结温度为 1270~1370 °C 时, 抗拉强度随烧结温度升高而变化缓慢, 趋于稳定状态; 烧结温度为 1370 °C 时, 试样的抗拉强度为 501.2

MPa。

(4) 由图6(c)可得烧结制品的冲击位移随烧结温度升高而降低, 烧结温度为1070~1270℃时, 冲击位移随烧结温度升高而急剧降低; 烧结温度为1270~1370℃时, 冲击位移随烧结温度升高而缓慢降低, 并趋于稳定状态; 烧结温度为1370℃时, 试样的冲击位移为4.54 mm, 由于制品随烧结温度升高, 其强度逐步提高, 因此冲击位移降低。

(5) 由图6(d)可得烧结制品的延伸率随烧结温度升高而增加。烧结温度为1070~1270℃时, 延伸率随烧结

温度升高而急剧增加; 烧结温度为1270~1370℃时, 延伸率随烧结温度升高缓慢增加, 即将趋于稳定状态; 烧结温度为1370℃时, 试样的延伸率为27.1%。

(6) 由图6(e)可得烧结制品的抗弯曲力随烧结温度升高而增大。烧结温度为1070~1270℃时, 抗弯曲力随烧结温度升高而急剧增大; 烧结温度为1270~1370℃时, 抗弯曲力随烧结温度升高而缓慢增大, 基本达稳定状态, 其抗弯强度随烧结温度升高也增大; 烧结温度为1370℃时, 试样的抗弯曲力为16.54 kN。

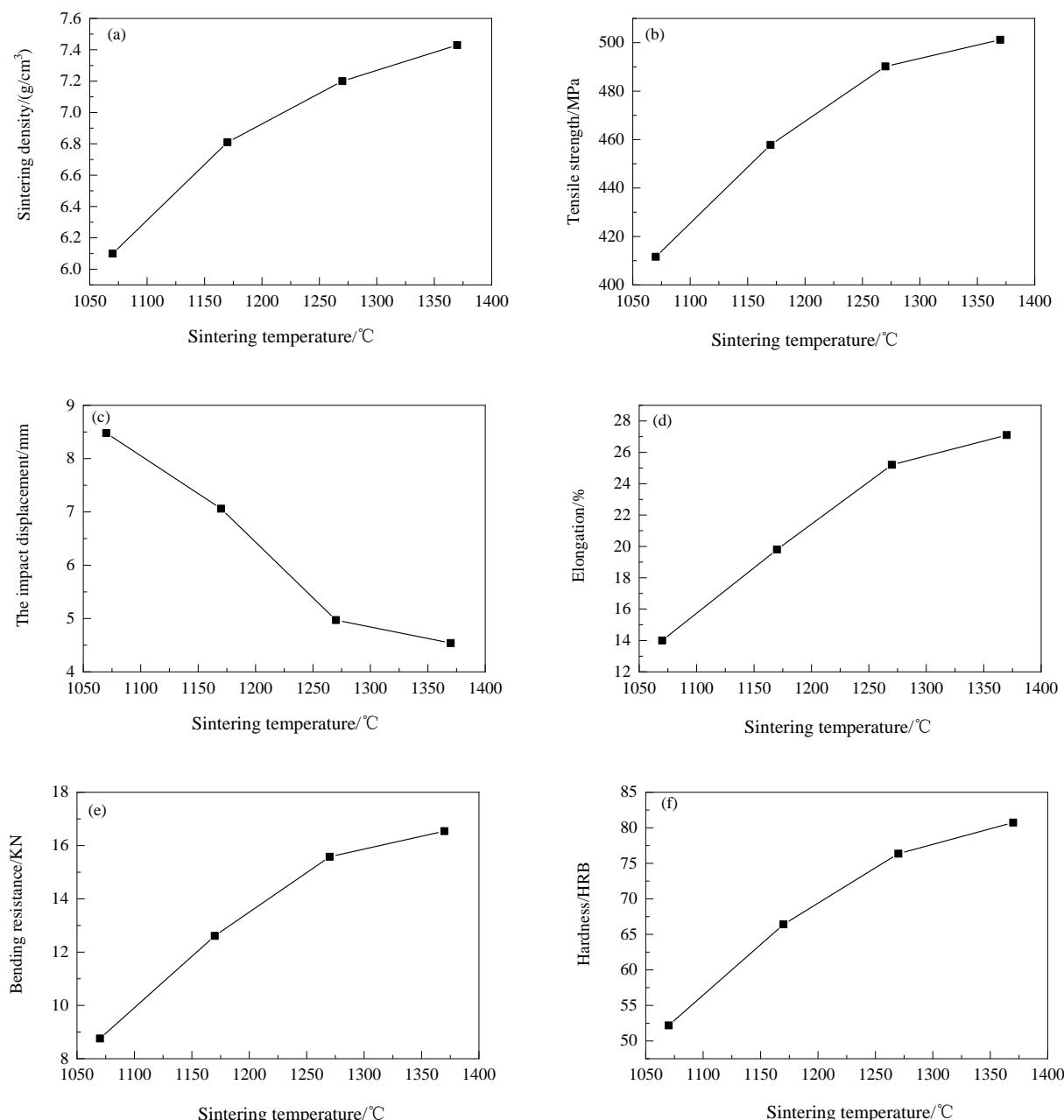


图6 试样各项性能随烧结温度变化图
Fig.6 The variation diagrams of sample property with sintering temperature

(7) 由图 6(f)可得烧结制品的硬度随烧结温度升高而提高。烧结温度为 1070~1270 °C 时, 硬度随烧结温度升高而急剧增大; 烧结温度为 1270~1370 °C 时, 随烧结温度升高硬度略有提高, 基本趋于稳定值, 烧结温度为 1370 °C 时, 试样的硬度为 80.74 HRB。

3.3 实验结果微观分析

由于热脱脂后, 1070, 1170 和 1270 °C 这三种烧结工艺条件下制得的制品物理机械性能和传统粉末冶金制品有着很大差距; 而烧结温度为 1370 °C 时的烧结工艺条件下, 对应制品的各方面物理机械性能和传统粉末冶金制品较接近, 因此 1370 °C 烧结温度为最佳烧结工

艺, 故在微观上将其与传统粉末冶金制品进行对比分析。

由图 7 可得烧结后制品中热脱脂残余的黏结剂已全部脱除, 金属粉末颗粒之间形成固体块状形状, 孔隙减小, 这是由于原子移动填充金属颗粒间的孔隙。同时, 通过碳硫分析仪测得 1370 °C 烧结制品内的碳含量为 0.05%, 略高于对应传统粉末冶金制品的碳含量 ($\leq 0.03\%$)^[15], 表明在制品内部可能存在极少碳化现象, 但由于制品的各方面性能与传统粉末冶金制品接近, 因此制定的脱脂-烧结工艺是相对合理的。

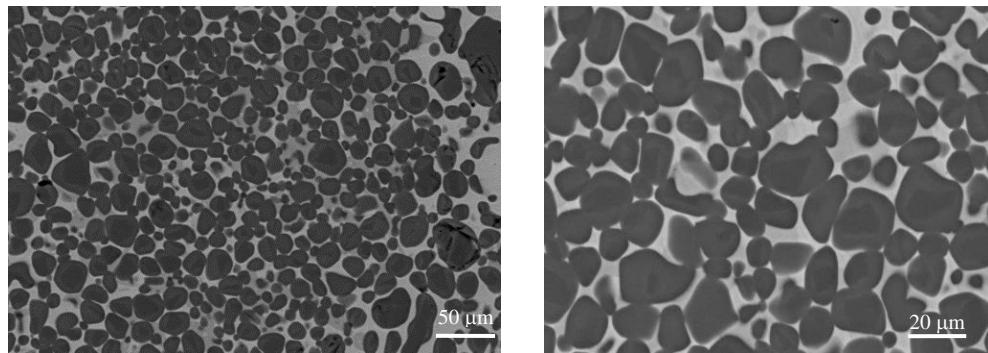


图 7 1370 °C 烧结温度试样的扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of sample at sintering temperature of 1370 °C

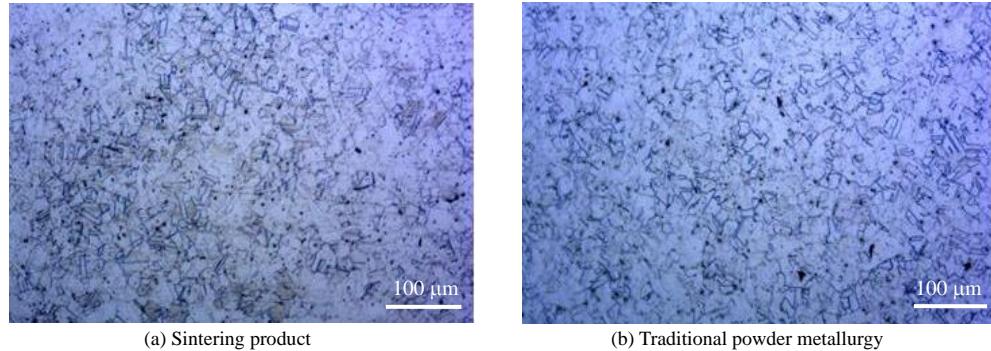


图 8 1370 °C 烧结温度所得制品与传统粉末冶金制品的金相组织图

Fig.8 Metallographic structure of products obtained from sintering temperature of 1370 °C and traditional powder metallurgy products

由图 8 可得, 通过两种成型工艺所得制品金相组织图的对比, 可知二者所得制品的金相组织差异较小, 都为奥氏体组织, 晶粒的尺寸相当, 晶界分布和微观形貌相近。

3.4 烧结机理分析

金属坯体在烧结过程中, 发生晶体原子扩散和沿粉末颗粒表面的原子扩散, 粉末颗粒表面的空隙之间会发生扩散、蒸发、凝聚物理状态的变化。在制品胚体烧结之初是烧结颈的快速长大, 随着烧结颈的增长在驱动力

的作用下会发生相互撞击, 烧结颈增长的速率和收缩的速率及致密化的速率都依靠各种物质的不断传输, 最终形成了晶界相连的空隙网格。随着烧结的继续进行, 空隙网格越来越小, 空隙基本变为圆柱状。晶界在坯体烧结过程中非常重要, 其可以瓦解晶体的结构, 从而使两个晶粒融为一个整体。为更清楚地了解烧结过程的变化, 从烧结过程中微观结构的变化方面进一步表明烧结致密化形成的过程, 如图 9 所示。其中图 9(a)为成型坯体的粉末状态, 其空隙最大, 有效的活动区域面积广,

晶体四处自由活动。随烧结温度升高，成型坯体的初始状态如图9(b)所示，晶体在力的作用下缓慢流动，粉末颗粒间的空隙进一步缩小，晶体之间的原子距离慢慢变小，达到图9(c)所示的状态，物质的迁移速率变慢。随烧结温度越来越高，原子活动更加活跃，烧结颈逐渐长

大，粉末颗粒间撞击的越来越厉害，流道几乎关闭，形成由晶界相连的网络，达到图9(d)所示的状态，晶界与晶界之间紧密相连，晶界处的空隙消失，晶体结构最终为面心立方晶格。

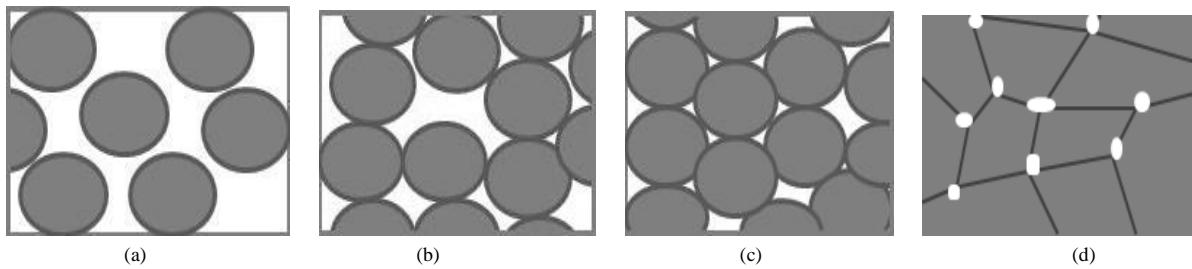


图9 烧结过程中微观结构的变化机理图
Fig.9 Schematic diagrams of changes in microstructure during sintering

3.5 脱脂-烧结工艺实验验证

由于制品的3D打印成型是依靠喷嘴的挤出并层层堆积在一起的，因此得到的成型制品密度较低，成型坯体中的高分子等材料在烧结之前被脱除，由此这一烧结类似于松散状烧结，烧结过程中会发生收缩，因此为了使制品达到较高的精度，必须在烧结过程中有可控的和均匀的烧结收缩。

依据同一配方，通过粉体喂料3D打印机打印出长方体、圆柱体等不同形状的金属坯体，采用分类取样方法，依据上述最佳的脱脂-烧结工艺进行了一体化的实验研究，测量胚体烧结前后的尺寸并对其进行计算分

析，得出了收缩率和模型放大倍数分别为27.13%和1.3723，作为此配方下3D打印成型模型的补偿值。

如图10所示，进行不锈钢滚轮脱脂-烧结验证实验。首先，将不锈钢滚轮的目标尺寸按照上述补偿值进行放大，随后依照放大值通过三维软件构建三维模型并将其导入粉体喂料3D打印机进行胚体的3D打印；按所确定的脱脂-烧结工艺进行实验，制得不锈钢滚轮，测得烧结后制品尺寸和目标尺寸仅相差0.1%，由此反映出这一工艺方法具有较高的精度，验证了脱脂-烧结工艺的合理性。

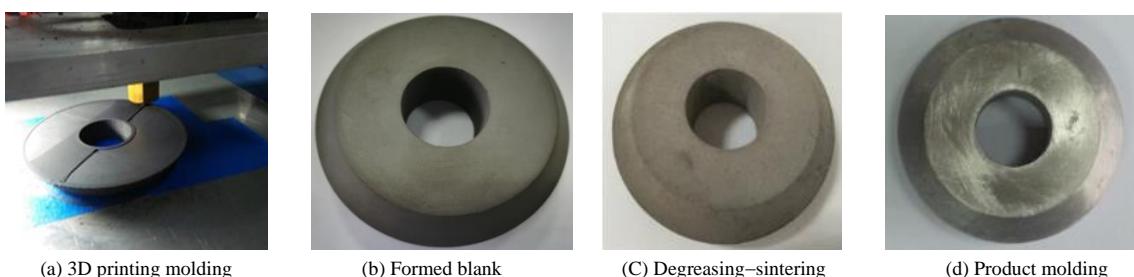


图10 3D打印不锈钢滚轮脱脂-烧结验证实验
Fig.10 3D printing stainless steel roller degreasing-sintering verification experiment

4 结论

利用自主研制的粉体喂料3D打印机对316L不锈钢粉末与高分子材料配方材料进行了3D打印成型-脱脂-烧结上述一系列的实验研究，得到以下结论：

(1) 以不锈钢金属粉末与高分子材料混合物料为原料，通过自制粉体喂料3D打印机的喂料，打印出坯

体试样精度高、表面精细、粒径均匀。

(2) 当烧结温度达1370℃时，制品的物理机械性能最优，其各项指标为烧结密度为7.43 g/cm³，抗拉强度为501.2 MPa，冲击位移为4.54 mm，延伸率为27.1%，抗弯曲力16.54 KN，硬度为80.74 HRB。各项物理机械性能接近于传统粉末冶金制品，微观上没有缺陷，金相组织为奥氏体。

(3) 依据所确定的最佳脱脂-烧结工艺对 3D 打印成型的滚轮坯体进行实验研究, 验证了所用配方制定的脱脂-烧结工艺的合理性。

参考文献

- [1] 汪传生, 王虎子, 晁宇琦, 等. 粉体喂料 3D 打印机挤出螺杆的模态分析及其优化设计 [J]. 塑料工业, 2018, 46(3): 47–50.
Wang C S, Wang H Z, Chao Y Q, et al. Modal analysis and optimization design of powder feeding 3D printer extrusion screw [J]. Plastic Industry, 2018, 46(3): 47–50.
- [2] 汪传生, 王虎子, 蔡宁, 等. 粉体喂料 3D 打印机喷头装置的温度分析及优化设计 [J]. 中国塑料, 2018, 32(2): 98–102.
Wang C S, Wang H Z, Cai N, et al. Temperature analysis and optimization design of powder feeding 3D printer nozzle device [J]. Chinese Plastic, 2018, 32(2): 98–102.
- [3] 边慧光, 晁宇琦, 胡纪全, 等. PLA/金属粉末混合物对 3D 打印成型制品的影响 [J]. 中国塑料, 2017, 31(10): 78–82.
Bian H G, Chao Y Q, Hu J Q, et al. Effect of PLA/metal powder mixture on 3D printed products [J]. Chinese Plastic, 2017, 31(10): 78–82.
- [4] 杨恩泉. 3D 打印技术对航空制造业发展的影响 [J]. 航空科学技术, 2013, (1): 13–17.
Yang E Q. The impact of 3D printing technology on the development of aviation manufacturing [J]. Aviation Science and Technology, 2013, (1): 13–17.
- [5] 任继文, 彭蓓. 选择性激光烧结技术的研究现状与展望 [J]. 机械设计与制造, 2009, (10): 266–267.
Ren J W, Peng B. Research status and prospects of selective laser sintering technology [J]. Mechanical Design and Manufacturing, 2009, (10): 266–267.
- [6] Hwang S, Reyes E I, Moon K S, et al. Thermo-mechanical characterization of metal/polymer composite filaments and printing parameter study for fused deposition modeling in the 3D printing process [J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(3): 771–777.
- [7] Lipson H. Homemade: the future of functional rapid prototyping [J]. IEEE Spectrum, 2005, 35(5): 24–31.
- [8] 潘弋人. 胶料流动性测试机理及实验研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016: 47.
Pan Y R. Rubber flow ability test mechanism and experimental research [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016: 47.
- [9] 宋国宗. 开炼机炼胶工艺参数多目标优化研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014: 37.
Song G Z. The research of open mill's technological parameters multi-objective optimization [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014: 37.
- [10] 魏青松. 增材制造技术系列丛书: 粉末激光融化增材制造技术 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2013: 121–122.
Wei Q S. Additive manufacturing technology series: powder laser melting additive manufacturing technology [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2013: 121–122.
- [11] 李松林, 李益民, 曲选辉, 等. Fe-2Ni 粉末注射成形溶剂脱脂相关问题的研究 [J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(1): 20–22.
Li S L, Li Y M, Qu X H, et al. Research on the related issues of solvent degreasing for Fe-2Ni powder injection molding [J]. Materials Science and Technology, 2001, 9(1): 20–22.
- [12] 李益民, 姜峰, 黄伯云. 粉末注射成形热脱脂过程机理研究 [C]//2003 全国粉末冶金学术会议论文集, 长沙: 中南大学出版社, 2003: 66–78.
Li Y M, Jiang F, Huang B Y. Study on mechanism of thermal degreasing process of powder injection molding [C]//Proceedings of 2003 National Conference on Powder Metallurgy, Changsha: Central South University Press, 2003: 66–78.
- [13] Yoon T S, Lee Y H, Ahn S H, et al. Effects of sintering conditions on the mechanical properties of mechanical properties of metal injection molded 316L stainless steel [J]. ISIJ International, 2003, 5(8): 119–126.
- [14] Cima M J, Lewis J A, Devoe A D. Binder distribution in ceramic greenware during thermolysis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(7): 1192–1197.
- [15] 余俊. 粉末冶金 316L 不锈钢的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012: 2.
Yu J. Preparation and properties of powder metallurgy 316L stainless steel [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012: 2.