

# 注射成形 0Cr17Mn11Mo3N 无镍高氮不锈钢的烧结

崔大伟<sup>1, 2)</sup> 曲选辉<sup>1)</sup> 郭萍<sup>2)</sup> 李科<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 潍坊学院机电工程系, 潍坊 261061

**摘要** 采用粉末注射成形技术制备了 0Cr17Mn11Mo3N 无镍高氮奥氏体不锈钢, 研究了各烧结工艺参数(温度、时间、气氛)对其相对密度及氮含量的影响. 结果表明: 温度是最重要的烧结参数, 提高温度可以显著增加烧结体的相对密度, 但引起氮含量的下降, 在 1300 °C 以上烧结, 烧结体相对密度可达 99% 以上; 烧结时间所起作用不明显, 烧结 2 h 足够使粉末致密化过程完成; 气氛对 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢的烧结影响显著, 在 N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合气中烧结比在纯 N<sub>2</sub> 气中获得更高的相对密度及更低的氮含量. 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢的最佳烧结条件为: 温度 1300 °C, 时间 2 h, 气氛采用流动的高纯氮气, 此时烧结体相对密度达到 99.1%, 氮质量分数为 0.78%.

**关键词** 无镍高氮不锈钢; 粉末注射成形; 烧结; 相对密度; 氮含量

**分类号** TF 124.39; TG 142.71

## Sintering of nickel-free high nitrogen 0Cr17Mn11Mo3N stainless steel prepared by powder injection molding

CUI Dawei<sup>1, 2)</sup>, QU Xuanhui<sup>1)</sup>, GUO Ping<sup>2)</sup>, LI Ke<sup>1)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Department of Mechanical and Electronic Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China

**ABSTRACT** A kind of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel (0Cr17Mn11Mo3N) was prepared by powder injection molding. The effects of sintering parameters such as temperature, time and atmosphere on the relative density and nitrogen content were investigated. The results show that sintering temperature is the most important sintering parameter, with the increase of which the relative density of sintered specimens increases remarkably, whereas the nitrogen content decreases, and above 1300 °C the relative density of sintered specimens is over 99%. Sintering time has no obvious effect on the relative density and nitrogen content, and when the sintering temperature is high enough, the excellent densification of the powder can be achieved within 2 h. For the sintering of 0Cr17Mn11Mo3N stainless steel, sintering atmosphere has also a significant influence, and the higher relative density and lower nitrogen content can be obtained in N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> atmosphere than in high purity N<sub>2</sub> atmosphere. The optimal sintering conditions of 0Cr17Mn11Mo3N austenitic stainless steel are as follows: 1300 °C, 2 h, and flowing high pure nitrogen. Under the optimal conditions, the relative density of sintered specimens can reach 99.1% and the mass fraction of nitrogen is as high as 0.78%.

**KEY WORDS** nickel-free high nitrogen stainless steel; powder injection molding; sintering; relative density; nitrogen content

无镍高氮奥氏体不锈钢是近年来开发的一类以氮代镍来稳定奥氏体组织的新钢种, 这类不锈钢中的高氮含量(≥0.4%, 质量分数, 下同)显著提高了钢的力学性能和耐腐蚀性能<sup>[1-2]</sup>, 其无镍的成分特点更解决了传统含镍不锈钢用做生物工程材料时(如人体植入体、牙齿矫形托槽等)造成的人体镍过

敏反应<sup>[3-5]</sup>, 因此无镍高氮奥氏体不锈钢在工业及生物医学等领域都具有广阔的发展潜力.

高氮不锈钢的制备方法主要有高压熔炼法和粉末冶金法<sup>[6]</sup>. 常规熔炼方法制备的不锈钢其氮含量很低, 只有通过高压熔炼才能获得高的氮含量和高强度高韧性, 但高压熔炼方法设备复杂、投资大, 从而

收稿日期: 2007-10-08 修回日期: 2007-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50634010); 国家高技术研究发展计划资助项目(No. 2006AA032502)

作者简介: 崔大伟(1975-), 男, 博士研究生; 曲选辉(1960-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: quxh@mater.ustb.edu.cn

限制了它的发展. 与熔炼方法相比, 粉末冶金技术生产高氮钢能较为容易地获得更高的氮含量, 同时可以获得细晶组织、过饱和的含氮固溶体和细小沉淀相, 有利于提高力学和耐腐蚀性能; 另外, 它工艺灵活、资金投入低, 因而粉末冶金高氮钢已经成为当前高氮钢研究中最重要方向之一<sup>[7-8]</sup>. 粉末注射成形技术作为最先进的粉末冶金成形技术, 能够直接制备出具有复杂形状的高性能零件, 将其用于高氮不锈钢的制备已经引起了研究者的广泛关注. 例如: Rowers 等<sup>[9]</sup>用粉末注射成形方法将 MPIF 316L 标准不锈钢粉末制成预成形坯, 然后在氮气氛中进行烧结, 使烧结与氮化同时进行, 获得的不锈钢试样的最高氮含量为 0.46%; Uggowitzer 等<sup>[10]</sup>采用类似工艺制备了无镍的 P·A·N·A·C·E·A 奥氏体不锈钢, 其氮的质量分数高达 0.8%~1.0%. 但目前关于注射成形高氮不锈钢的研究仍集中在烧结体的组织和性能评价上, 对烧结工艺的研究及优化尚未见报道. 本文研究了注射成形 0Cr17Mn11Mo3N 无镍高氮不锈钢的烧结工艺参数(烧结温度、烧结时间和烧结气氛)对烧结体致密度及氮含量的影响规律, 并进一步确定了最佳的烧结条件, 从而为高氮不锈钢的优化烧结提供实验指导.

## 1 实验材料及方法

实验采用惰性气体雾化法制备的 0Cr17Mn11Mo3 不锈钢粉末为原料, 其化学成分见表 1, 原始粉末的形貌如图 1 所示. 可见粉末具有很高的球形度, 其平均粒径小 ( $D_{50}=16.38 \mu\text{m}$ ), 松装密度和振实密度较高(分别为  $4.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $5.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 粉末的这些特性有利于提高其注射成形过程中的流动性和装载量. 图 2 为原料粉末的 X 射线衍射分析结果, 由于粉末中不含氮且存在大量的铁素体形成元素铬、钼, 因而其组成相为铁素体(Fe-Cr 固溶体). 实验采用石蜡基多聚合物粘结剂体系, 其组元有石蜡(PW)、高密度聚乙烯(HDPE)和少量的硬脂酸(SA).

表 1 原始粉末的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of original powder							%
Cr	Mn	Mo	C	N	O	Fe	
16.75	11.15	2.82	0.022	0.08	0.09	余量	

将粉末与粘结剂在 X(S)K-160 开放式炼胶机上混炼 1h, 混炼温度为  $145^\circ\text{C}$ , 装载量为 62%, 得到均匀喂料, 然后在 CJ80-E 型注射机上  $160^\circ\text{C}$ 、120 MPa 条件下注射得到尺寸为  $\phi 8 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  的

圆棒坯. 注射坯采用三氯乙烯溶剂脱脂+氮气热脱脂两步脱脂工艺, 随后在 GSL-1600X 管式烧结炉中进行烧结, 烧结温度为  $1200\sim 1320^\circ\text{C}$ , 烧结时间为  $1\sim 2.5 \text{ h}$ , 烧结气氛分别采用流动的高纯氮气和  $\text{N}_2+\text{H}_2$  混合气( $\text{N}_2:\text{H}_2=3:1$ , 体积比).

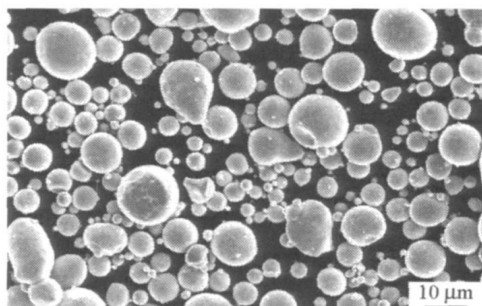


图 1 原始粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM image of original powder

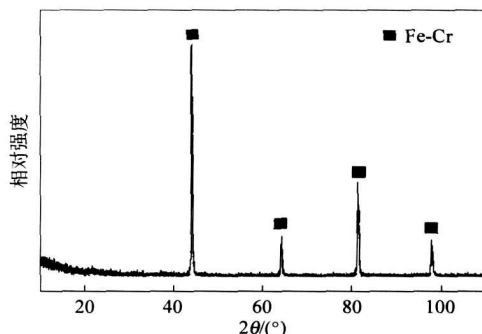


图 2 原始粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of original powder

用 Dmax-RB 型旋转阳极 X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$  谱线,  $\lambda=0.15405 \text{ nm}$ )进行粉末的物相分析, 用阿基米德排水法测量烧结试样的密度, 用惰气脉冲-红外-热导法检测试样的氮含量, 用 S250-MK2 型扫描电镜观察烧结试样的孔隙形貌.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 烧结温度对相对密度及氮含量的影响

在流动的高纯氮气中, 脱脂坯分别加热到  $1200, 1250, 1275, 1300$  和  $1320^\circ\text{C}$  下烧结 2h, 烧结体的相对密度及氮含量随烧结温度的变化如图 3 所示. 可以看出, 烧结体相对密度随烧结温度的升高而提高, 氮含量则随温度升高而下降. 当烧结温度低于  $1250^\circ\text{C}$  时, 试样的致密度较低(相对密度  $<85\%$ ), 且随着温度升高密度增加缓慢;  $1250\sim 1300^\circ\text{C}$  是烧结致密化速度最快的温度区间, 烧结体的相对密度由 82.3% 迅速提高到 99.1%; 超过  $1300^\circ\text{C}$  烧结时, 由于烧结体已经接近全致密化(相

对密度 $>99\%$ ), 继续提高烧结温度对于密度的提高作用不大. 图 4 是不同烧结温度下的试样经表面打磨抛光后的孔隙形貌. 事实上, 从 Fe-Cr 合金相图上发现, 实验中所采用的所有烧结温度均处于相图的固相线以下, 结合图 2 标定出的原料粉末由 Fe-Cr 相组成的结果, 故合金的烧结方式应当为单相固溶体的固相烧结, 烧结的主要机制是扩散和流动<sup>[11]</sup>. 当烧结温度较低时, 原子扩散和颗粒流动作用相对较弱, 颗粒间的接触面扩大形成烧结颈的数量较少, 烧结颈的长大也不很充分, 导致样品密度较低, 内部孔隙多而大, 形状不规则, 呈连通状态, 如图 4(a) 所示; 随着温度的升高, 原子的迁移距离增大, 粉体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, 材料的相对密度增大, 孔隙由不规则多面体逐渐收缩为接近球形, 孔隙尺寸不断减小且逐渐闭合, 如图 4(b) 所示; 继续提高烧结温度到 1300 和 1320 °C, 此时材料接近全致密, 孔隙已经球化缩小直至消失, 残留孔隙微小而稀少, 如图 4(c) 和 4(d) 所示. 随着烧结温度的升高, 烧结体氮含量呈下降趋势, 1200 °C 烧结时氮质量分数高达 1.72 %;

1275 °C 烧结后氮质量分数为 0.91 %; 1300 °C 烧结时氮质量分数降至 0.78 %; 当烧结温度升高至 1320 °C 时, 氮质量分数已经急剧降低至 0.6 %. 烧结体中氮含量的这种下降趋势可能是由于随着烧结温度升高, 奥氏体晶格中的原子运动加剧, 使得存在于晶格间隙位置上的氮原子的稳定性下降, 从而导致氮在奥氏体中的固溶度降低.

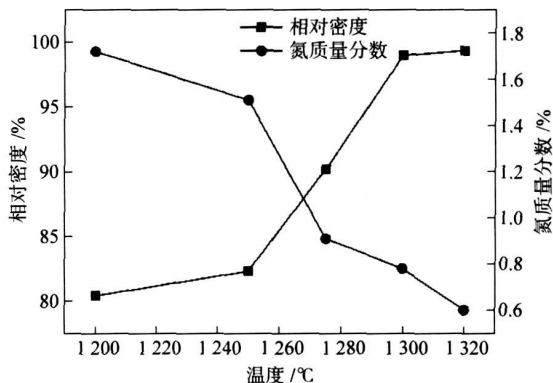


图 3 烧结温度对相对密度和氮含量的影响

Fig.3 Effects of sintering temperature on the relative density and nitrogen content

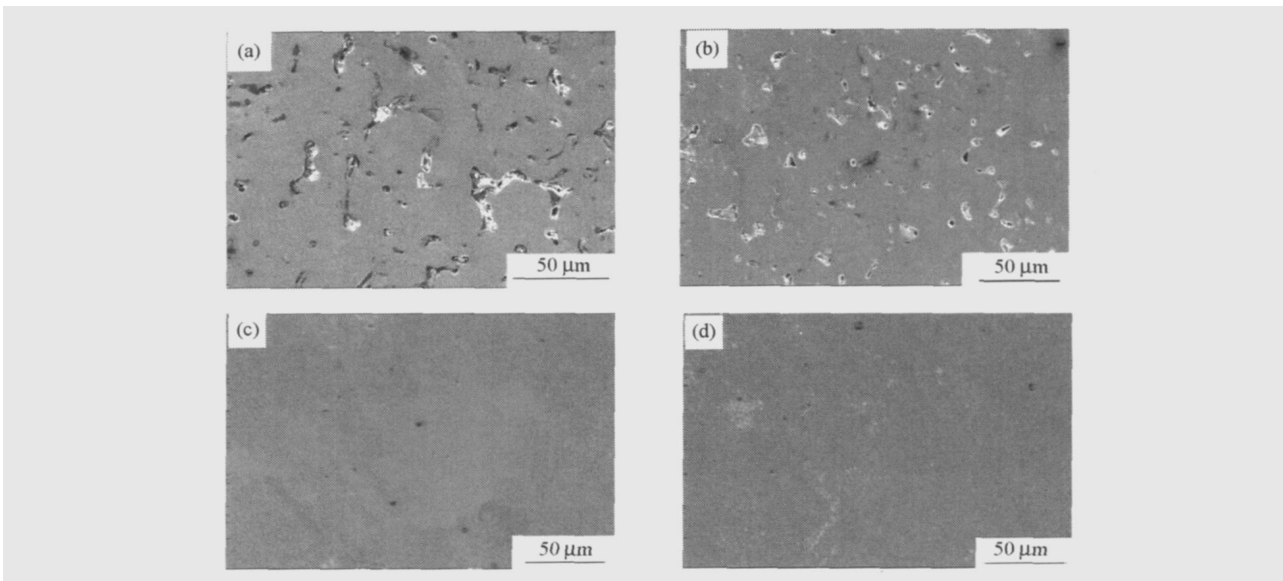


图 4 不同烧结温度下试样的孔隙形貌. (a) 1250 °C; (b) 1275 °C; (c) 1300 °C; (d) 1320 °C

Fig.4 Pore morphologies of sintered samples at different temperatures; (a) 1250 °C; (b) 1275 °C; (c) 1300 °C; (d) 1320 °C

上述实验结果表明烧结温度是一个极其重要的烧结工艺参数, 提高烧结温度虽然可以明显增加烧结体密度, 但同时必须考虑固溶氮原子的减少. 研究表明, 实验合金能够获得完全奥氏体的氮质量分数范围大约为 0.8 %~1.2 %<sup>[9]</sup>, 超出此范围过多或过少的氮会析出有害的氮化物或形成双相组织. 为了使烧结体获得致密度与氮含量的最佳组合, 确定

最佳烧结温度为 1300 °C, 此时烧结相对密度达到 99.1 %, 氮含量为 0.78 %.

### 2.2 烧结时间对试样密度及氮含量的影响

图 5 为流动氮气氛下烧结时间与烧结体相对密度、氮含量的关系. 由图可见, 随着烧结时间的延长, 试样的相对密度有所提高, 在 1300 °C 烧结时, 样品经过 1 h 烧结致密度为 94.7 %, 2 h 烧结后达到

99.1%, 继续延长烧结时间密度略有上升但变化不大. 烧结时间过短, 合金烧结不充分, 颗粒骨架收缩不完全, 造成基体中残存较多孔隙, 因此合金的密度较低; 延长烧结时间可以提高合金密度, 但过长的烧结时间对合金密度的提高作用不明显, 却会导致易挥发的 Cr、Mn 等元素烧损加剧, 给合金最终性能带来不利影响. 从图中还可以看出, 当烧结温度较低时(如 1250℃), 无论如何延长烧结时间, 烧结体的密度始终维持在一个很低的水平(<85%); 而当烧结温度提高到 1300℃ 后, 1 h 的烧结便可获得 94.7% 的致密度, 延长烧结时间至 2 h 烧结体便几乎全致密, 这也进一步表明了烧结温度对于 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢烧结的重要作用, 其影响远高于烧结时间. 烧结时间对烧结体氮含量的影响没有明显规律, 随着烧结时间的延长, 氮质量分数在 0.70%~0.80% 波动, 但总体仍维持在一个比较接近的水平.

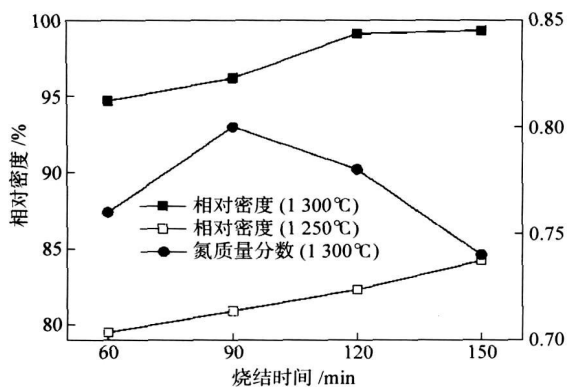


图 5 烧结时间对相对密度和氮含量的影响

Fig. 5 Effects of sintering time on the relative density and nitrogen content

以上结果表明, 烧结时间在 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢烧结过程中所起作用不明显, 在烧结温度足够高的情况下, 烧结 2 h 已经足够使粉末致密化过程完成, 烧结试样获得了很高的致密度和适宜的氮含量.

### 2.3 烧结气氛对试样密度及氮含量的影响

图 6 为脱脂坯分别在流动  $N_2$  和  $N_2+H_2$  混合气中于 1200, 1250, 1275 和 1300℃ 进行 2 h 烧结后, 烧结试样的密度及氮含量的变化曲线. 从图中可以看出, 在  $N_2+H_2$  混合气下烧结所得烧结体的密度较在  $N_2$  气氛下烧结的试样的密度要高, 而氮含量则较后者低. 烧结密度提高的原因是: 在  $N_2+H_2$  混合气中烧结, 其中的  $H_2$  能够对粉末颗粒表面的 Cr、Mn 氧化物进行部分还原, 从而碎开了氧化物

层形成烧结活化的金属表面, 有利于烧结的进行及致密度的提高; 而在纯  $N_2$  下烧结时, 粉末表面的氧化层不但难以得到还原, 而且由于  $N_2$  中存在的少量水蒸汽可能造成进一步氧化, 阻碍致密化的进行. 在  $N_2+H_2$  混合气中烧结试样的氮含量均低于  $N_2$  气氛下烧结试样的氮含量, 这是因为高温渗氮时合金中氮的平衡浓度与氮分压密切相关, 氮分压越高, 则达到固态平衡状态时合金中氮的浓度也相对较高, 而  $N_2+H_2$  混合气中的氮分压明显比纯  $N_2$  中低, 所以最终获得的烧结样品的氮含量也低.

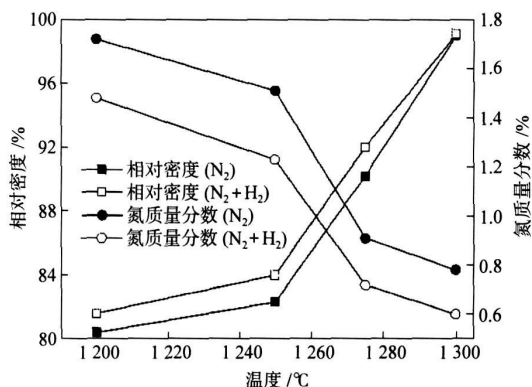


图 6 烧结气氛对相对密度和氮含量的影响

Fig. 6 Effects of sintering atmosphere on the relative density and nitrogen content

烧结气氛的选择应保证烧结体既能获得高密度, 又能得到合乎要求的氮含量. 由于在流动  $N_2$  和  $N_2+H_2$  混合气中 1300℃ 烧结均可获得 99% 以上的相对密度, 但在纯  $N_2$  中烧结可获得合适的氮含量(0.78%), 在  $N_2+H_2$  混合气中烧结的氮含量太低(0.60%), 因此实验确定最佳烧结气氛为流动的高纯氮气.

## 3 结论

(1) 以惰性气体雾化法制备的球形无镍不锈钢粉末为原料, 通过注射成形及氨基气氛中烧结氮化等工艺制备了 0Cr17Mn11Mo3N 无镍高氮奥氏体不锈钢.

(2) 烧结温度对 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢的烧结影响最重要. 提高烧结温度可以显著增加烧结体致密度, 却引起氮含量的下降, 超过 1300℃ 烧结时烧结体致密度可达 99% 以上, 接近全致密, 但太高的烧结温度会造成烧结体氮含量过低而不能获得完全奥氏体.

(3) 烧结时间对 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢的烧结作用不明显. 在烧结温度足够高的情况下, 烧结

2 h 足够使粉末致密化过程完成.

(4) 烧结气氛对 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢的烧结影响显著. 在 N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合气中烧结与在 N<sub>2</sub> 气中烧结相比, 烧结体密度更高(由于 H<sub>2</sub> 的还原作用), 氮含量更低(由于低的氮分压).

(5) 确定 0Cr17Mn11Mo3N 不锈钢最佳烧结工艺为: 烧结温度 1300 °C, 烧结时间 2 h, 烧结气氛为流动高纯氮气, 此时获得了致密度与氮含量的最佳组合, 烧结体相对密度达到 99.1%, 氮的质量分数为 0.78%.

参 考 文 献

[1] Hanninen H, Romu J, Ilola R, et al. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. *J Mater Process Technol*, 2001, 117: 424

[2] Lang Y P, Kang X F. Corrosion resistance of high nitrogen super-austenitic stainless steel and influence of nitrogen. *J Iron Steel Res*, 2001, 13(1): 30  
(郎宇平, 康喜范. 超级高氮奥氏体不锈钢的耐腐蚀性能及氮的影响. 钢铁研究学报, 2001, 13(1): 30)

[3] Sumita M, Hanawa T, Teoh S H, et al. Development of nitro-

gen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials-review. *Mater Sci Eng C*, 2004, 24: 753

[4] Uggowitzer P J, Speidel M O, Wohlfromm H, et al. P.A.N.A.C.E.A. provides the answer to Ni allergy. *Met Powder Rep*, 1998, 53(9): 48

[5] Reclaru L, Ziegenhagen R, Eschler P Y, et al. Comparative corrosion study of "Ni-free" austenitic stainless steels in view of medical applications. *Acta Biomater*, 2006, 2(4): 433

[6] Berns H. Manufacture and application of high nitrogen steels. *ISIJ Int*, 1996, 36(7): 909

[7] Simmons J W, Kemp W E, Dunning J S, et al. The P/M processing of high-nitrogen stainless steels. *JOM*, 1996, 48(4): 20

[8] Simmons J W. Overview; high-nitrogen alloying of stainless steels. *Mater Sci Eng A*, 1996, 207(2): 159

[9] Rawers J, Croydon F, Krabbe R, et al. Nitrogen enhanced stainless steel by powder injection molding. *Int J Powder Metall*, 1996, 32(4): 319

[10] Uggowitzer P J, Bahre W F, Speidel M O, et al. Metal injection moulding of nickel-free stainless steels. *Adv Powder Metall Part Mater*, 1997, 3: 113

[11] Huang P Y. *Powder Metallurgy Principle*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997  
(黄培云. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1997)