

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780026953.3

[51] Int. Cl.

B22F 1/00 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)

C22C 38/20 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 26 日

[11] 公开号 CN 101516549A

[22] 申请日 2007.6.20

[21] 申请号 200780026953.3

[30] 优先权

[32] 2006.7.21 [33] SE [31] 0601601-8

[86] 国际申请 PCT/SE2007/050439 2007.6.20

[87] 国际公布 WO2008/010767 英 2008.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.1.21

[71] 申请人 霍加纳斯公司 (PUBL)

地址 瑞典霍加纳斯

[72] 发明人 O·H·莫斯 I·豪尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

铁基粉末

[57] 摘要

本发明涉及一种雾化的预合金铁基粉末，其以重量%计包含 10.5 至 30 的 Cr、3 至 15 的 Al、5 至 20 的 Cu、最多 0.1 的 C、最多 0.2 的 N、最多 3.0 的 Mn、最多 2.5 的 Si、最多 3.0 的 Mo，其余基本仅仅是铁和不可避免的杂质。

1、一种雾化的预合金铁基粉末，其以重量%计包含：

10.5 至 30 的Cr

3 至 15 的Al

5 至 20 的Cu

最多 0.1 的C

最多 0.2 的N

最多 3.0 的Mn

最多 2.5 的Si

最多 3.0 的Mo

其余基本仅仅是铁和不可避免的杂质。

2、根据权利要求 1 所述的粉末，其中 Al 的含量为 5 至 12 重量%。

3、根据前述任一项权利要求所述的粉末，其中 Cu 的含量为 7 至 17 重量%。

4、根据前述任一项权利要求所述的粉末，其中 Cr 的含量为 15 至 30 重量%。

5、根据权利要求 4 所述的粉末，其中 Cr 的含量为 20 至 30 重量%。

6、根据前述任一项权利要求所述的粉末，其中该粉末还包含 8 至 20 重量%的 Ni。

7、根据前述任一项权利要求所述的粉末，其中该粉末是通过水雾化法制造的。

8、制造水雾化的预合金铁基粉末的方法，其中该铁基粉末以重量%计包含：

10.5 至 30 的Cr

3 至 15 的Al

5 至 20 的Cu

最多 0.1 的C

最多 0.2 的N

最多 3.0 的Mn

最多 2.5 的Si

最多 3.0 的Mo

其余基本仅仅是铁和不可避免的杂质，

所述方法包括提供铁和所述合金元素的熔体，将所述熔体水雾化，从而由雾化的熔滴经固化形成粉末。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其中所述铁基粉末还包含 8 至 20 重量%的 Ni。

10、制造烧结部件的方法，包括：

a) 提供含有水雾化的预合金铁基粉末的烧结材料，所述铁基粉末以重量%计包含：

10.5 至 30 的Cr

3 至 15 的Al

5 至 20 的Cu

最多 0.1 的C

最多 0.2 的N

最多 3.0 的Mn

最多 2.5 的Si

最多 3.0 的Mo

其余基本仅仅是铁和不可避免的杂质；

b) 由所述烧结材料制成生坯；和

c) 在还原或者中性气氛中、在大气压或者低于大气压的压力、在高于 1100℃ 的温度将所述生坯烧结。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其中在 a) 中，所提供的烧结材料是润滑剂和/或粘结剂与所述水雾化的预合金铁基粉末的混合物。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其中在 b) 中，所述生坯是通过冷压所述混合物而制成的，其中优选地，压制压力在 100 至 1000 MPa 之间，

且优选地，温度低于 100℃。

13、根据权利要求 11 所述的方法，其中在 b) 中，所述生坯是通过温压所述混合物而制成的，其中优选地，压制压力在 300 至 1000 MPa 之间，且优选地，温度在 100 至 200℃之间。

14、根据权利要求 10 所述的方法，其中在 a) 中，所提供的烧结材料仅是所述水雾化的预合金铁基粉末。

15、根据权利要求 11 或 14 所述的方法，其中在不压制所述生坯的情况下使所述生坯成形。

16、由权利要求 10 至 14 任一项的方法制成的烧结部件，其中所述部件的烧结密度高于 6.5 g/cm^3 。

17、由权利要求 10 至 14 任一项的方法制成的烧结部件，其中所述部件的抗拉强度高于 500 MPa。

18、由权利要求 10 至 14 任一项的方法制成的烧结部件，其中所述部件的屈服强度高于 400 MPa。

铁基粉末

技术领域

本发明涉及具有良好高温抗氧化性的雾化铁基粉末，更特别涉及与铬和铝预合金化的粉末。

背景技术

一种常用的铁基合金通常包含 Fe、10 至 30 % 的 Cr 和 1 至 10 % 的 Al，即所谓 FeCrAl 合金，已发现该合金由于良好的抗氧化性而在多种高温下具有非常高的应用价值，并可用于高达 1200 至 1400℃ 的温度。例如，这些材料被用来制造电阻元件和汽车催化剂的载体材料。由于其铝成分，该合金能在高温和大多数气氛中形成基本由 Al_2O_3 构成的非可渗的、附着性的表面氧化物。该氧化物保护金属免受进一步的氧化，并免受许多其它形式的腐蚀，例如渗碳、硫化等。

然而粉末冶金中的一个问题是上述 FeCrAl 粉末难以烧结，因为氧化铝比氧化铬较难被还原。通过扩散作用的烧结颈的形成被氧化铝削弱，如果该问题可以克服则是有利。

US 5,970,306 公开了通过热等静压 (HIP) 由 FeCrAl 粉末制造耐高温的成形部件的方法。

DE 4,235,141 公开了一种由基于 FeCrAl 合金的热压粉末制造部件的方法，其中首先将粉末暴露在含氧气氛中，以在颗粒的周围形成氧化铬。

US 6,761,751 公开了一种通过气雾化法制造 FeCrAl 材料的方法，该材料不仅含有铁 (Fe)、铬 (Cr) 和铝 (Al)，还含有少量的钼 (Mo)、铪 (Hf)、锆 (Zr)、钇 (Y)、氮 (N)、碳 (C) 和氧 (O) 中的一种或多种。

US 6,569,221 公开了一种粉末冶金 FeCrAl 合金, 其以重量%计包含小于 0.02% 的碳、大于 0.0 且 $\leq 0.5\%$ 的硅、大于 0.0 且 $\leq 0.2\%$ 的锰、10.0 至 40.0% 的铬、 $\leq 0.6\%$ 的镍、 $\leq 0.01\%$ 的铜、2.0 至 10.0% 的铝、量为 0.1 至 1.0 的 Sc、Y、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 中的一种或多种, 其余为铁和不可避免的杂质。

发明目的

本发明的目的是提供一种金属粉末, 该粉末当在常规的烧结工艺 (例如松装烧结、冷压或温压) 烧结时可提供良好的烧结构件, 并且烧结的部件具有良好的高温氧化性质。更具体地, 本发明的目的是提供一种不锈钢粉末, 其包括超过 10.5 重量% 的铬和 3 至 15 重量% 的铝, 但该粉末比现有技术的已知粉末更容易烧结。

发明概要

通过雾化的铁基粉末实现了上述目的, 该粉末与 10.5 至 30 重量% 的 Cr、3 至 15 重量% 的 Al 和 5 至 20 重量% 的 Cu 预合金化。将粉末与铜预合金化, 可以以常见的烧结工艺将其烧结成部件, 并保持了该烧结部件令人满意的材料性能, 该部件还具有优良的高温抗氧化性。

在第二实施方式中, 提出了与 10.5 至 30 重量% 的 Cr、3 至 15 重量% 的 Al、5 至 20 重量% 的 Cu 以及 8 至 20 重量% 的 Ni 预合金化的铁基粉末。

本发明的粉末优选如下制造: 提供铁和所述合金元素的熔体, 将该熔体水雾化, 由此, 经固化由雾化的熔滴形成粉末形式。

可以如下所述由本发明的粉末制造烧结部件: a) 提供包含本发明粉末的烧结材料; b) 由所述烧结材料形成生坯; c) 在还原或者中性气氛中, 在大气压或者低于大气压的压力, 在高于 1100°C 的温度, 将所述生坯烧结。

例如, 可以将烧结材料松装烧结、冷压或者温压。

涉及冷压或者温压, 烧结材料是粘结剂和/或润滑剂与本发明粉末的混合物。

冷压在低于 100℃ 的温度、优选在 100 至 1000 MPa 之间的压力进行。

温压在 100 至 200℃ 的温度、优选在 300 至 1000 MPa 之间的压力进行。

松装烧结是在不对生坯加压的情况下进行的。这里，烧结材料可以是粘结剂和/或润滑剂与本发明粉末的混合物，也可以是粉末自身，即不将粉末与粘结剂和/或润滑剂混合。例如，当不使用粘结剂时，可将烧结材料倒入模型中，其中将装有该烧结材料的模型插入烧结炉中。例如，通过将本发明粉末松装烧结，可以制造具有优良高温抗氧化性的过滤器。

此外，已发现，可由本发明的粉末制造具有优良的高温抗氧化性的烧结部件，该烧结部件具有高于 6.5g/cm^3 的烧结密度、高于 500 MPa 的抗拉强度、高于 400 MPa 屈服强度。

附图说明

图 1 显示了 Fe-Cu 相图，和

图 2A 显示了包含 Cr、Al、Cu 和 Fe 的试验棒的金相照片，和

图 2B 显示了包含 Cr、Al 和 Fe 的试验棒的金相照片，和

图 3A 显示了包含 Cr、Al、Cu、Ni 和 Fe 的试验棒的金相照片，和

图 3B 显示了包含 Cr、Al、Ni 和 Fe 的试验棒的金相照片。

发明详述

本发明涉及预合金化的铁基粉末，其包含超过 10.5 重量 % 的铬，以及特定量的铝和铜。如上所述，FeCrAl 合金已显示出具有优良的高温抗氧化性，但令人遗憾地，在大气压下或更低的压力（真空）烧结困难。这就是基于 FeCrAl 粉末的复合物要通过 HIP 法（例如，如 US 5,970,306 所述）制造的原因。通过还与铜预合金化，减少了烧结带来的问题，与不含铜的对比材料相比，烧结结构得到改善。从所附金相照片可以看出，铜组分有利于烧结颈的形成。我们相信，该效果的产生是由于液化的铜破坏了氧化铝层。还将铜与 FeCrAl 粉末混合后进行测试，但是在这种情况下烧结没有明显的改善。

本发明的粉末通过制造铁和需要的合金元素的熔体来制造。然后将该熔体雾化，由此通过固化由雾化的熔滴形成粉末。通过常规技术（例如气雾化或水雾化）进行雾化。事实上，高度优选将熔体掺合物水雾化，因为水雾化的粉末比气雾化的粉末更容易压实。当由于水雾化而形成粉末时，粉末被氧化，并在粉末颗粒的表面形成薄的氧化铬和氧化铝层。

如下所述，测试了铝含量的有效范围，结果发现，为了获得需要的抗氧化性，铝含量应当高于 3%，优选地，铝含量应高于 5%。然而，如果铝含量过高，熔点就会降低，材料在升高的温度下强度降低。还可认为铝超过一定量后，抗氧化性不明显提高，进一步增大铝含量只会稍提高抗氧化性。因此，根据本发明，铝含量的上限被为 15 重量%，实际上，优选铝含量低于 12 重量%。

由下述测试获得了铜含量的范围。相应地，铜含量应超过 5 重量%，以利于烧结颈的形成，并提供具有良好高温抗氧化性的烧结部件。另外，铜含量应低于 20 重量%，具有高的铜含量的粉末可能对于某些应用非常有用，但它们不在本发明的保护范围内。

图 1 显示了 Fe-Cu 相图，但相信 Cu 将以相似的方式影响系统。为了减少/破坏氧化铝层，相信必须形成一定量的液相，即 ($\gamma\text{Fe} + \text{L}$) 区域令人关注。由于该相图是纯 Fe-Cu 系统，因此从中获得的信息只具有指导性。特别令人关注的是烧结过程中形成的液相的量。需要形成液相以破坏氧化铝层，但是过量的液相则会在烧结中破坏结构。形成的液相的量与化学组成和烧结温度有关。对液相形成具有最重要影响的元素是铜。这就是在氧化测试之前根据样品中的铜含量施加不同烧结温度的原因。

当然，还可关注其它合金元素。特别地，如果需要获得奥氏体结构，还可使粉末与形成奥氏体的元素（特别是镍，以及与镍等同的锰）预合金化。镍不仅是形成奥氏体的元素，还已知对抗氧化性具有有益影响，这在本发明粉末的预期应用当然也是合意的。如果粉末中还含有镍，优选地，镍含量为 8 至 20 重量%。锰也可以是附加的形成奥氏体的合金元素，优选地，锰含量低于 3 重量%。

通常不使用钴，因为其相对比较昂贵。

还优选将碳的含量保持较低，因为碳可能导致晶粒间腐蚀，因此，碳含量应优选小于 0.1 重量%。在所测试的样品中，碳含量为约 0.02 重量%或更低。还优选将氮含量保持尽可能的低，氮含量优选低于 0.2 重量%。

实施例 1

通过制造铁和所需合金元素的熔体，制造具有如表 1 所示组成的七种不同的水雾化粉末。然后将熔体水雾化，从而经固化由雾化的熔滴形成粉末。雾化通过常规的水雾化技术进行。通过提供 75 μm 的最大直径的网栅提取所获粉末。

对于各粉末，制备烧结的测试样品。对烧结的测试样品和具有 310B 组成（25 重量% Cr + 20 重量% Ni + 2.5 重量% Si + 余量的 Fe）的对比样品进行下述高温氧化测试。选择 310B 材料作对比是因为其具有良好的高温抗氧化性。

用有关粉末填充模型（直径 10mm，厚 2mm），然后使其表面平整，不将粉末压实，由此制得测试样品和对比样品。该工序提供了具有高的比表面积（约 45% 孔隙率）的样品。

将测试样品在 100% 氢气气氛中烧结 30 分钟，烧结温度取决于 Cu 的含量参照下表：

5 % Cu	1150 °C
10 % Cu	1320 °C
15 % Cu	1350 °C
20 % Cu	1320 °C

将对比样品在 100% 氢气气氛中在 1320 °C 烧结 30 分钟。

此后，这样制得的测试样品和对比样品已准备好进行高温氧化测试。

氧化测试在实验炉 Lenton 12/50/300 中在 800 °C 在空气中进行。将天

平 Mettler Toledo AE 260 与电脑相连以自动存储数据。通过将 6 个样品放置在样品架上可以同时测试 6 个样品，每次测试时，样品中的 2 个是对比样品。

将样品称重，然后放在炉中。进行短周期循环，每个周期包括 2 分钟的加热和 30 秒的冷却，该冷却过程足以将样品冷却到 150℃ 以下。该周期重复 15 次，因而在炉中 30 分钟。每在加热区中 30 分钟之后，将样品称重，记录各次称重的重量增加。在加热区 20 小时之后测试停止。

表 1

粉末 编号	化学组成[重量 %]， 其余为铁			重量增量 [g]	对比样品重 量增量[g]	相对于对比样品的 重量增加 [%]
	Al	Cu	Cr			
1	10	15	22	0.3	1.25	24
2	5.5	15	22	0.3	1.15	26
3	10	10	22	0.6	1.75	34
4	5.5	10	22	0.7	1.75	40
5	5.5	20	22	0.5	1.25	40
6	5.5	5	22	1.3	1.15	113
7	1	10	22	1.9	1.3	146

结果表明，粉末 6 和 7 的抗氧化性对比粉末 8 差。观察铝含量为 5.5 重量%的样品，即粉末 2、4、5 和 6，可以看到当铜含量从 5 重量%（样品 6）提高到 10 重量%（粉末 4）时抗氧化性明显提高；当铜含量为 15 重量%（粉末 2）时，抗氧化性达到了最高值。当进一步增加铜含量达到 20 重量%（粉末 5）时，抗氧化性结果与含有 10 重量%铜的粉末（粉末 4）相同。

可以看出，铜含量为 15% 时可以提供最好的高温抗氧化性。

但粉末 5 在烧结时明显收缩，表明当铜含量高于约 20 重量%时形成了过多的液相。

比较粉末 4 与 3、粉末 2 与 1，可以看出，当铝含量从 5.5 重量 % 增加时，抗氧化性略微提高。

实施例 2

进一步在不同的氧化温度测试粉末 2 和 3。下表显示了相对于对比样 310B 的重量增加。

表 2

测试温度	粉末 3 相对于对比 样品的重量增加	粉末 2 相对于对比 样品的重量增加	备注
[°C]	(%)	(%)	
800	46	24	
850	43	22	
900	21	21	
950	14	14	
1000	20	13	16 小时后停止

表 2 表明，在高于 800°C 的温度，含有铜和铝的样品与对比样品之间的抗氧化性的区别更为明显。此外，5.5 % 铝和 15 % 铜的化学组成看上去比 10 % 铝和 10 % 铜的化学组成的抗氧化性更好。

实施例 3

为了评价添加的铜含量对烧结密度、抗拉强度和屈服强度的影响，比较了 4 种不同的粉末。这些粉末与实施例 1 和 2 水雾化粉末相同。将这些粉末与 1 % 的 Acrawax® 混合。在 600 MPa 的压制压力将混合物压成拉伸测试棒。将测试棒在 1320°C、在 100 % 氢气气氛中烧结 30 分钟。测量烧结密度、抗拉强度和屈服强度。结果如表 3 所示。

表 3

化学组成重量 %， 其余为铁	烧结密度 [g/cm ³]	抗拉强度 [MPa]	屈服强度 [MPa]
22Cr + 5.5Al + 10Cu	6.87	582	522
22Cr + 5.5Al (对比样品)	5.74	295	259
22Cr + 18Ni + 5.5Al + 8Cu	6.70	507	412
22Cr + 18Ni + 5.5Al (对比样品)	4.96	87	69

表 3 表明，如果 Al-含 Cr 或者 Cr-Ni 不锈钢粉末与 Cu 预合金化，其密度和机械性质明显提高。这表明烧结活性大大提高。

进一步对拉伸测试棒进行金属性检测。金相照片图 2A、2B 和图 3A、3B 清楚表明，将铜与 Al-含 Cr 或者 Cr-Ni 基不锈钢粉末结合明显增强了材料的烧结性。图 2A 显示了包含 22Cr + 5.5Al + 10Cu + 余量铁的测试棒的金相照片。图 2B 显示了包含 22Cr + 5.5Al + 余量铁的相应对比测试棒的金相照片。图 3A 显示了包含 22Cr + 5.5Al + 18Ni + 8Cu + 余量铁的测试棒的金相照片。图 2B 显示了包含 22Cr + 5.5Al + 18Ni + 余量铁的相应对比测试棒的金相照片。

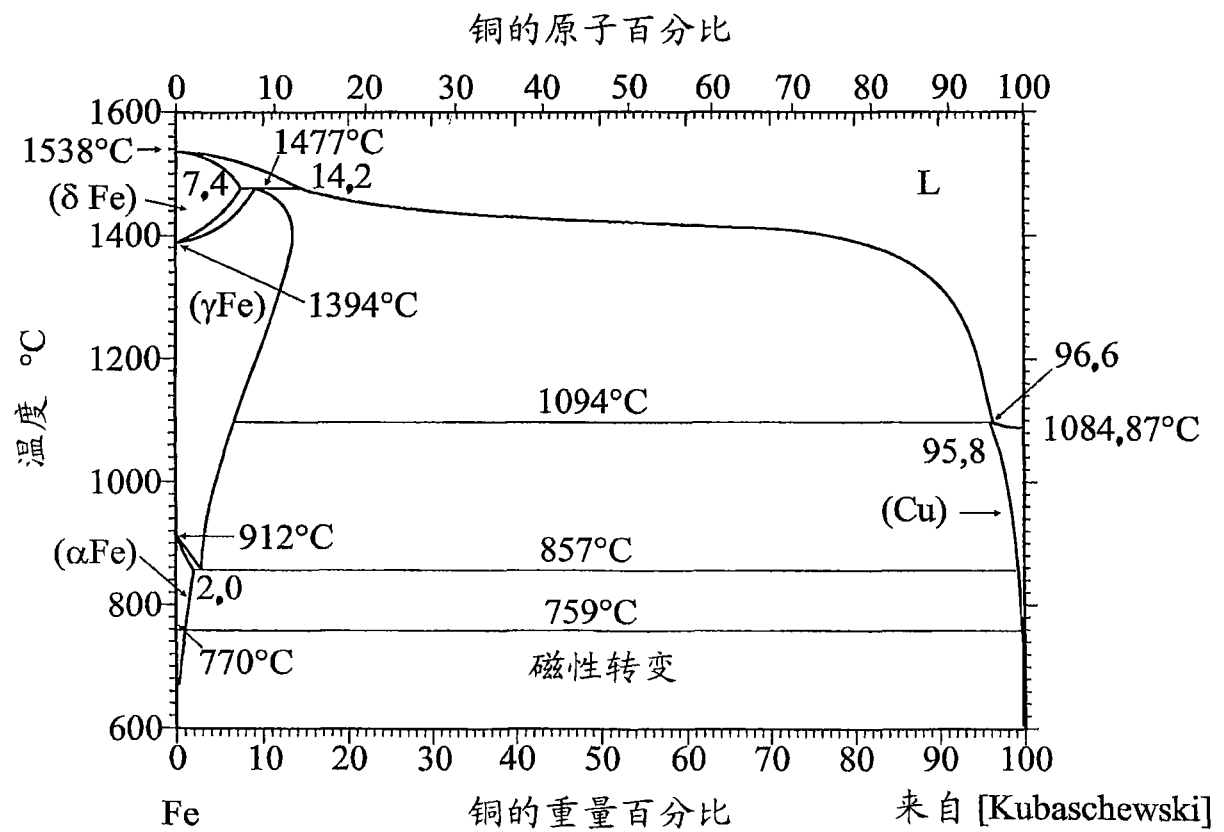
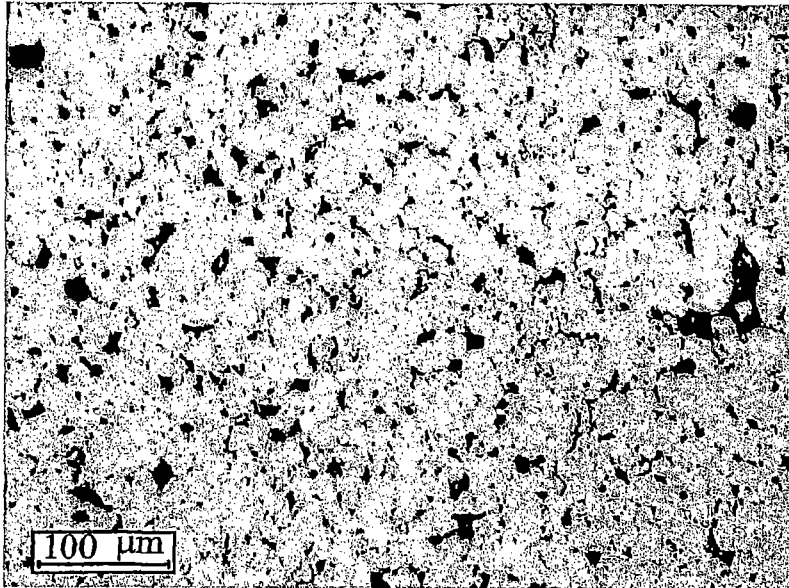
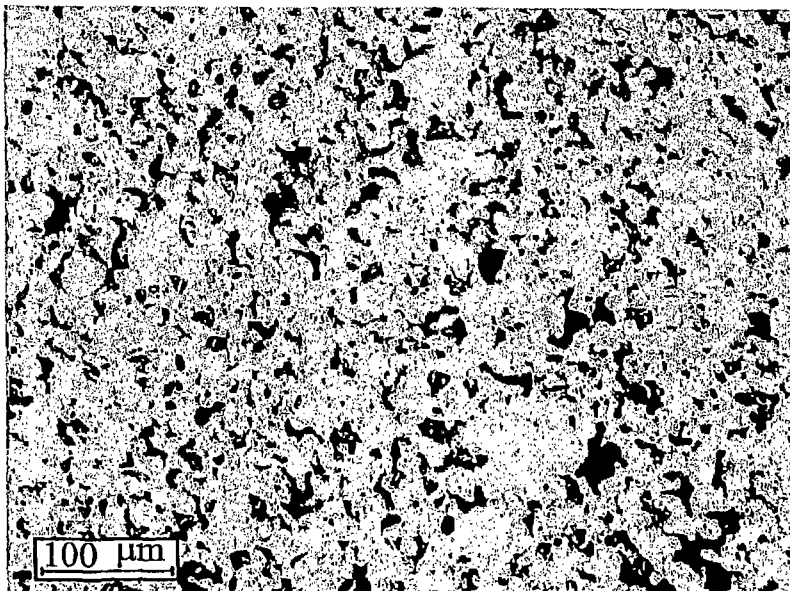


图 1



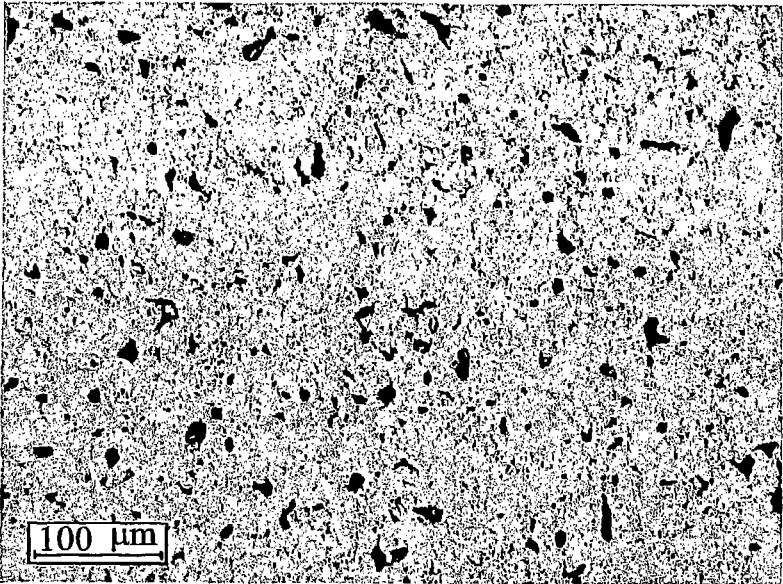
$22\text{Cr} + 5.5\text{Al} +$
 $10\text{Cu} + \text{Fe}$

图 2A



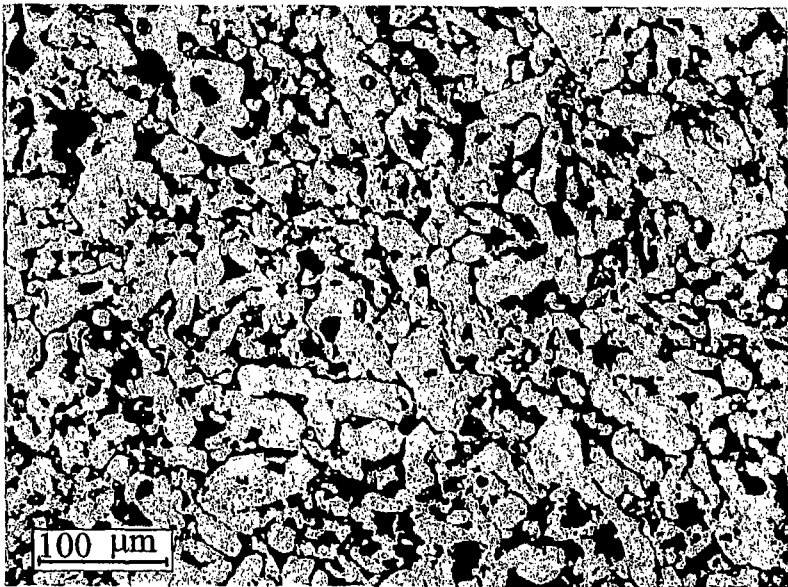
$22\text{Cr} + 5.5\text{Al} + \text{Fe}$

图 2B



$22\text{Cr} + 5.5\text{Al} +$
 $18\text{Ni} + 8\text{Cu} + \text{Fe}$

图 3A



$22\text{Cr} + 5.5\text{Al} +$
 $18\text{Ni} + \text{Fe}$

图 3B