

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96122454

※ 申請日期： 96.6.22

※IPC 分類： C22C 38/06, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鐵基粉末

Iron-based powder

38/20, (2006.01)

33/02, (2006.01)

B22F 9/08, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

3/10 (2006.01)

姓名或名稱：(中文/英文)

胡格納斯股份有限公司 / HOEGANAES AKTIEBOLAG

代表人：(中文/英文)

艾爾瑞克 丹尼爾森 / DANIELSON, ALRIK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞典 SE-263 83 胡格納斯

SE-263 83 Hoeganaes, SWEDEN

國 籍：(中文/英文)

瑞典 / SWEDEN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 歐芙 H. 瑪斯 / MÅRS, OVE H.

2. 英格綠德 霍爾 / HAUER, INGRID

國 籍：(中文/英文)

1.2. 瑞典 / SWEDEN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

瑞典 、 2006.07.21 、 0601601-8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有好的抗高溫氧化性之經霧化的鐵基粉末，更特別關於一種與鉻及鋁預合金的粉末。

【先前技術】

已發現典型包含 Fe 及 10-30%Cr 及 1-10%Al 的習知鐵基合金(所謂的 FeCrAl 合金)由於其好的抗氧化性及可在溫度高如 1200-1400°C 下使用，其在多種高溫應用中高度有用。因此，此材料已使用在電阻元件之製造中及作為在汽車觸媒中的載體材料。由於其鋁成分，此合金能夠在高溫下及於多數氣氛中形成一由實質上 Al_2O_3 組成之不能滲透且黏著性的表面氧化物。此氧化物保護金屬對抗進一步氧化及亦對抗許多其它腐蝕形成，諸如碳化、硫化等等。

但是在粉末冶金術中的問題為 FeCrAl 粉末難以燒結，此由於事實上氧化鋁比氧化鉻難還原。透過擴散形成的燒結頸由此氧化鋁層所減弱，若可克服此問題則會有利。

US 5970306 描述出一種藉由熱均壓(HIP)從 FeCrAl 粉末來製造抗高溫的塑形零件之方法。

DE 4235141 描述出一種從熱加壓以 FeCrAl 合金為主的粉末來製得零件之製造方法，其中此粉末初始曝露至含氧氣氛以繞著顆粒產生氧化鉻保護層。

US 6761751 描述出一種藉由氣體霧化來製造 FeCrAl 材料的方法，其中除了包括鐵(Fe)、鉻(Cr)及鋁(Al)之外，

此材料亦包括較少分量的一或多種下列材料：鉬(Mo)、鈐(Hf)、鋯(Zr)、釔(Y)、氮(N)、碳(C)及氧(O)。

US 6569221 描述出一種粉末冶金的 FeCrAl 合金，其包含(以重量%計)少於 0.02%碳、多於 0.0 且 $\leq 0.5\%$ 矽、多於 0.0 且 $\leq 0.2\%$ 錳、10.0-40.0%鉻、 $\leq 0.6\%$ 鎳、 $\leq 0.01\%$ 銅、2.0-10.0%鋁；量為 0.1-1.0 之 Sc、Y、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb 及 Ta 的一或多種；剩餘為鐵及無法避免的雜質。

【發明內容】

本發明之目標為提供一種金屬粉末，其當以習知的燒結方法(例如無壓燒結、冷壓成形或溫壓成形)燒結時可提供好的燒結結構，且此燒結構件具有好的高溫氧化性質。更特定的是，本發明之目標為提供一種包含多於 10.5 重量%鉻及 3-15 重量%鋁的不鏽鐵粉，但是此粉末比在先述技藝中所熟知的材料較易燒結。

此目標由一種經霧化而與 10.5-30 重量%Cr、3-15 重量%Al 及 5-20 重量%Cu 預合金的鐵基粉末所達成。藉由預合金此粉末與 Cu，可以習知的燒結方法來燒結一構件，且維持此亦具有優良的抗高溫氧化性之燒結構件令人滿意之材料性質。

再者，在第二具體實施例中，已建議一種與 10.5-30 重量%Cr、3-15 重量%Al、5-20 重量%Cu 及 8-20 重量%Ni 預合金的鐵基粉末。

本發明之粉末藉由提供一鐵與合金元素之熔融物、水霧化此熔融物、藉此從霧化的小滴在固化後形成粉末來製造較佳。

可藉由下列方式從本發明之粉末製造出燒結構件：a) 提供包含本發明之粉末的燒結材料；b)從此燒結材料形成生坯；及 c)在還原或中性氣氛中，於大氣壓或低於大氣壓下、及在溫度高於 1100℃處燒結此生坯。

此燒結材料可例如經無壓燒結、冷壓成形或溫壓成形。

關於冷壓成形或溫壓成形，此燒結材料為一黏結劑及/或潤滑劑與本發明之粉末的混合物。

冷壓成形在溫度低於 100℃下進行，較佳在壓實壓力範圍 100-1000 百萬帕(MPa)內。

溫壓成形在溫度範圍 100-200℃內進行，較佳在壓實壓力範圍 300-1000 百萬帕內。

進行無壓燒結乃沒有壓實生坯。於此，此燒結材料可為一黏結劑及/或潤滑劑與本發明之粉末的混合物，但是同樣可為此粉末自身(即，沒有混合此粉末與黏結劑及/或潤滑劑)。例如當不使用黏結劑時，可將此燒結材料傾入一形狀中，在包含此形狀之後將此燒結材料塞入燒結爐中。例如，可藉由無壓燒結本發明之粉末來製造具有優良的抗高溫氧化性之過濾器。

再者，已經顯示出可從本發明之粉末製造出具有優良的抗高溫氧化性之燒結構件，此燒結構件具有燒結密度大於 6.5 克/立方公分、抗張強度大於 500 百萬帕及屈服強度

大於 400 百萬帕。

【實施方式】

本發明係關於一種預合金的鐵基粉末，其包含多於 10.5 重量%鉻和一定量的鋁及銅。如上所述，FeCrAl 合金已顯示出具有在高溫下優良的抗氧化性，但是不幸的是其難以在大氣壓中或低於大氣壓(真空)燒結。此為為何利用 HIP 方法來製造以 FeCrAl 粉末為主之化合物的理由(如描述在例如 US 5970306 中)。藉由亦與銅預合金來減低燒結問題及改良燒結結構的結果(與沒有銅的參考材料比較)。銅成分顯示出促進形成燒結頸，如可從伴隨的金相學照片看見。我們相信此效應由於氧化鋁層由液化的銅打散而發生。亦測試混合銅及 FeCrAl 粉末，但是在此實例中燒結未明顯改良。

本發明之粉末藉由製得鐵與想要的合金元素之熔融物而製得。之後霧化此熔融物，藉此從霧化的小滴在固化之後形成粉末。根據習知的技術(例如氣體或水霧化)進行霧化。事實上高度較佳的是水霧化此熔融物混合物，因為水霧化的粉末比氣體霧化的粉末易緻密。當粉末由於水霧化形成時，此粉末氧化及在此粉末顆粒之表面上形成薄的氧化鉻及氧化鋁層。

如下列描述般測試鋁含量的有效範圍，其推斷鋁含量應該大於 3%，且鋁含量較佳應大於 5%以獲得想要的抗氧化性。但是，若鋁含量變成太高時，熔點減低及此材料在

高溫下喪失強度。再者，此可假定為鋁量多於一定量時抗氧化性不會激烈增加，且進一步增加鋁含量將僅稍微改善抗氧化性。因此根據本發明，鋁含量之上限設定為 15 重量%，及具有鋁含量低於 12 重量%事實上較佳。

從描述在下列的測試來推出銅含量之界限。因此，銅含量應該多於 5 重量%以促進形成燒結頸及提供一具有好的抗高溫氧化性之燒結構件。再者，Cu 含量應該低於 20 重量%，具有較高的 Cu 含量之粉末對某些應用來說可能非常有用，但是它們未在本發明的範圍內。

圖 1 顯示出 Fe-Cu 相圖，但是咸信 Cu 將以類似的方式影響本系統。為了減少/打散氧化鋁層，咸信必需形成一定量的液相，即 (Fe+L) 為有興趣的區域。因為此圖形為純 Fe-Cu 系統，從其所擷取的資訊僅可使用作為指導方針。特別有興趣的是在燒結期間形成之液相量。需要形成液相以打散氧化鋁，但是過量的液相會讓此結構在燒結期間瓦解。所形成的液相量與化學組成及燒結溫度相關。具有最強的液體形成影響之元素為銅。此為為何在氧化測試之前依樣品的銅含量施加不同燒結溫度。

當然其它合金元素亦可有興趣。特別是若想要沃斯田結構時，此粉末亦可與沃斯田體形成元素(特別是鎳)預合金，但是亦可為鎳同等物的錳。除了為沃斯田體形成元素外，鎳亦已熟知在抗氧化性上具有有益的效應，此在本發明之粉末的意欲應用上當然想要。若欲在此粉末中包含鎳時，最好鎳含量的區間為 8-20 重量%。錳亦可為額外的沃

斯田體形成合金元素，較佳的錳含量低於 3 重量%。

正常之下不使用鈷，因為其比較昂貴。

較佳保持碳含量低，因為碳具有造成晶粒間腐蝕的傾向，此為為何較佳碳含量應該少於 0.1 重量%碳的緣故。在測試的樣品中，碳含量為約 0.02 重量%或較低。保持氮含量儘可能低亦較佳，氮含量低於 0.2 重量%較佳。

實施例 1

藉由製得鐵與想要的合金元素之熔融物來製得七種不同經水霧化而具有表 1 之組成物的粉末。之後，此熔融物經水霧化，藉此從霧化的小滴在固化之後形成粉末。根據習知的水霧化技術進行霧化。透過一提供最大直徑 75 微米之網柵來引出所產生的粉末。

對每種粉末，製備燒結的測試樣品。讓燒結的測試樣品及含有 310B 組成物(25 重量%Cr+20 重量%Ni+2.5 重量%Si+剩餘部分 Fe)之參考樣品接受描述在下列的高溫氧化測試。選擇材料 310B 作為參考，因為已熟知其擁有好的抗高溫氧化性。

藉由將有興趣的粉末填入一形狀(直徑 10 毫米及厚度 2 毫米)中，接著平順化表面而沒有壓實粉末來製造測試樣品及參考樣品。此程序提供具有高比面積(約 45%多孔洞性)的樣品。

在 100%氫氣氛中，根據下表，於依 Cu 含量而定的溫度下燒結測試樣品 30 分鐘：

5%Cu	1150°C
------	--------

10%Cu 1320°C

15%Cu 1350°C

20%Cu 1320°C

在 100% 氫氣氛中，於 1320°C 下燒結參考樣品 30 分鐘。

所製備的測試及參考樣品之後準備好用於高溫氧化測試。

在實驗室爐 (Lenton 12/50/300) 中，於溫度 800°C 下在空氣中進行氧化測試。將天平 (Mettler Toledo AE260) 連結至電腦以自動儲存資料。藉由將樣品放置在樣品支架上可同時測試六個樣品，且在每次測試運轉時二個樣品為參考樣品。

在引進爐中之前稱重樣品。進行短時間循環，每個循環由 2 分鐘加熱及 30 秒冷卻組成，此對將樣品冷卻至低於 150°C 已足夠。重覆此循環 15 次，導致在爐中 30 分鐘。在加熱區域中，每 30 分鐘之後稱重樣品及儲存每次的重量增益。在加熱區域中 20 小時之後停止測試。

表 1

粉末 編號	化學組成[重量%]， 剩餘部分 Fe			重量增益 [克]	參考的重 量增益 [克]	相對於參 考的重量 增益[%]
	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

結果顯示出粉末 6 及 7 的抗氧化性比參考粉末 8 更差。觀看具有 Al 含量 5.5 重量%的樣品(即，粉末 2、4、5 及 6)可看見 Cu 含量從 5 重量%(樣品 6)增加至 10 重量%(粉末 4)激烈改善抗氧化性，及在 Cu 含量 15 重量%(粉末 2)時獲得最高的抗氧化性。Cu 含量進一步增加至 20 重量%(粉末 5)；抗氧化性結果如具有 10 重量%Cu(粉末 4)的粉末。

如可看見，Cu 含量 15%關於抗高溫氧化性提供最好結果。

但是，在燒結期間，粉末 5 相當大地收縮，指示出在 Cu 含量大於約 20 重量%時形成太多液相。

比較粉末 4 與粉末 3 及比較粉末 2 與粉末 1。可看見從 5.5 重量%增加 Al 含量稍微增加抗氧化性。

實施例 2

在不同氧化溫度下進一步測試粉末 2 及 3。下表顯示出相對於參考 310B 的重量增加。

表 2

測試溫 度 [°C]	粉末 3 相對於參考的 重量增加 (%)	粉末 2 相對於參考的 重量增加 (%)	附註
800	46	24	
850	43	22	
900	21	21	
950	14	14	
1000	20	13	在 16 小時後終止

表 2 顯示出在包含 Cu 及 Al 的樣品與參考樣品間之抗氧化性差異在溫度高於 800°C 下更明顯。再者，具有 Al 含量 5.5% 及 Cu 含量 15% 的組成與具有 10%Al 及 10%Cu 之組成比較似乎具有較好的抗氧化性。

實施例 3

為了評估加入 Cu 成分關於燒結密度、抗張強度及屈服強度之效應，比較四種不同粉末。此些粉末為如在實施例 1 及 2 中之水霧化的粉末。將此粉末與 1% Acrawax[®] 混合。在壓實壓力 600 百萬帕下將混合物壓實成抗張測試棒。在 1320°C 下，於 100% 氫氣氛中燒結測試棒 30 分鐘。測量燒結密度、抗張強度及屈服強度。結果顯示在表 3 中。

表 3

化學組成重量%，剩餘 部分 Fe	燒結密度[克 /立方公分]	抗張強度 [百萬帕]	屈服強度 [百萬帕]
22Cr+5.5Al+10Cu	6.87	582	522
22Cr+5.5Al(參考)	5.74	295	259
22Cr+18Ni+5.5Al+8Cu	6.70	507	412
22Cr+18Ni+5.5Al(參考)	4.96	87	69

表 3 顯示出若此粉末與 Cu 預合金時，含 Al 的 Cr 或 Cr-Ni 不鏽鋼粉末之密度及機械性質相當大地增加。此指示出更大改良燒結活性。

在抗張測試棒上進一步進行金屬檢驗。參見圖 2A、2B 及圖 3A、3B 的金相學照片，其明確顯示出將 Cu 摻入以含 Al 的 Cr 或 Cr-Ni 為基礎之不鏽鋼粉末，相當大地提高材料之燒結。圖 2A 顯示出包含 22Cr+5.5Al+10Cu+剩餘部分 Fe 的測試棒之金相學照片及圖 2B 顯示出包含 22Cr+5.5Al+剩餘部分 Fe 之對應參考測試棒之金相學照片。圖 3A 顯示出包含 22Cr+5.5Al+18Ni+8Cu+剩餘部分 Fe 的測試棒之金相學照片及圖 B 顯示出包含 22Cr+5.5Al+18Ni+剩餘部分 Fe 之對應的參考測試棒之金相學照片。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示出 Fe-Cu 相圖；及

圖 2A 顯示出包含 Cr、Al、Cu 及 Fe 的測試棒之金相

學照片；及

圖 2B 顯示出包含 Cr、Al 及 Fe 的測試棒之金相學照片；及

圖 3A 顯示出包含 Cr、Al、Cu、Ni 及 Fe 的測試棒之金相學照片；及

圖 3B 顯示出包含 Cr、Al、Ni 及 Fe 的測試棒之金相學照片。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

一種經霧化的預合金鐵基粉末，其以重量%計包含下列：

10.5-30 Cr

3-15 Al

5-20 Cu

最多 0.1 C

最多 0.2 N

最多 3.0 Mn

最多 2.5 Si

最多 3.0 Mo

剩餘部分基本上僅有鐵及無法避免的雜質。

六、英文發明摘要：

An atomised pre-alloyed iron-based powder which comprises by weight%

10.5-30 Cr

3-15 Al

5-20 Cu

max 0.1 C

max 0.2 N

max 3.0 Mn

max 2.5 Si

200808982

max 3.0 Mo

balance essentially only iron and unavoidable
impurities.

十、申請專利範圍：

1.一種經霧化的預合金鐵基粉末，其以重量%計包含下列：

10.5-30 Cr

3-15 Al

5-20 Cu

最多 0.1 C

最多 0.2 N

最多 3.0 Mn

最多 2.5 Si

最多 3.0 Mo

剩餘部分基本上僅有鐵及無法避免的雜質。

2.如申請專利範圍第 1 項之粉末，其中 Al 含量範圍在 5-12 重量%內。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末，其中 Cu 含量範圍在 7-17 重量%內。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末，其中 Cr 含量範圍在 15-30 重量%內。

5.如申請專利範圍第 4 項之粉末，其中 Cr 含量範圍在 20-30 重量%內。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末，其中該粉末進一步包含 8-20 重量%Ni。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉末，其中該粉末藉由水霧化製造。

8.一種製造水霧化的預合金鐵基粉末之方法，該粉末以重量%計包含下列：

10.5-30 Cr

3-15 Al

5-20 Cu

最多 0.1 C

最多 0.2 N

最多 3.0 Mn

最多 2.5 Si

最多 3.0 Mo

剩餘部分基本上僅有鐵及無法避免的雜質；

該方法包括提供鐵與合金元素的熔融物，水霧化此熔融物，藉此從霧化的小滴在固化之後形成粉末。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鐵基粉末進一步包含 8-20 重量%Ni。

10.一種製造燒結構件的方法，其包括：

a)提供一包含水霧化的預合金鐵基粉末之燒結材料，其以重量%計包含下列：

10.5-30 Cr

3-15 Al

5-20 Cu

最多 0.1 C

最多 0.2 N

最多 3.0 Mn

最多 2.5 Si

最多 3.0 Mo

剩餘部分基本上僅有鐵及無法避免的雜質；

b)從該燒結材料形成一生坯；及

c)在還原或中性氣氛中、於大氣壓或低於大氣壓下、及在溫度高於 1100°C 處燒結此生坯。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中在 a)中所提供的燒結材料為一潤滑劑及/或黏結劑與水霧化的預合金鐵基粉末之混合物。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中在 b)中該生坯藉由冷壓成形該混合物形成，其中該壓實壓力範圍在 100-1000 百萬帕內及溫度低於 100°C。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中在 b)中該生坯藉由溫壓成形該混合物形成，其中該壓實壓力範圍在 300-1000 百萬帕內及溫度範圍在 100-200°C 內。

14.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中在 a)中所提供的燒結材料僅有水霧化的預合金鐵基粉末。

15.如申請專利範圍第 11 或 14 項之方法，其中該生坯經塑形而沒有壓實該生坯。

16.一種從如申請專利範圍第 10 至 14 項之任何一項的方法所製造的燒結構件，其中該構件之燒結密度大於 6.5 克/立方公分。

17.一種從如申請專利範圍第 10 至 14 項之任何一項的方法所製造的燒結構件，其中該構件之抗張強度大於 500

百 萬 帕 。

18.一種從如申請專利範圍第 10 至 14 項之任何一項的方法所製造的燒結構件，其中該構件之屈服強度大於 400 百萬帕。

十一、圖式：

如 次 頁

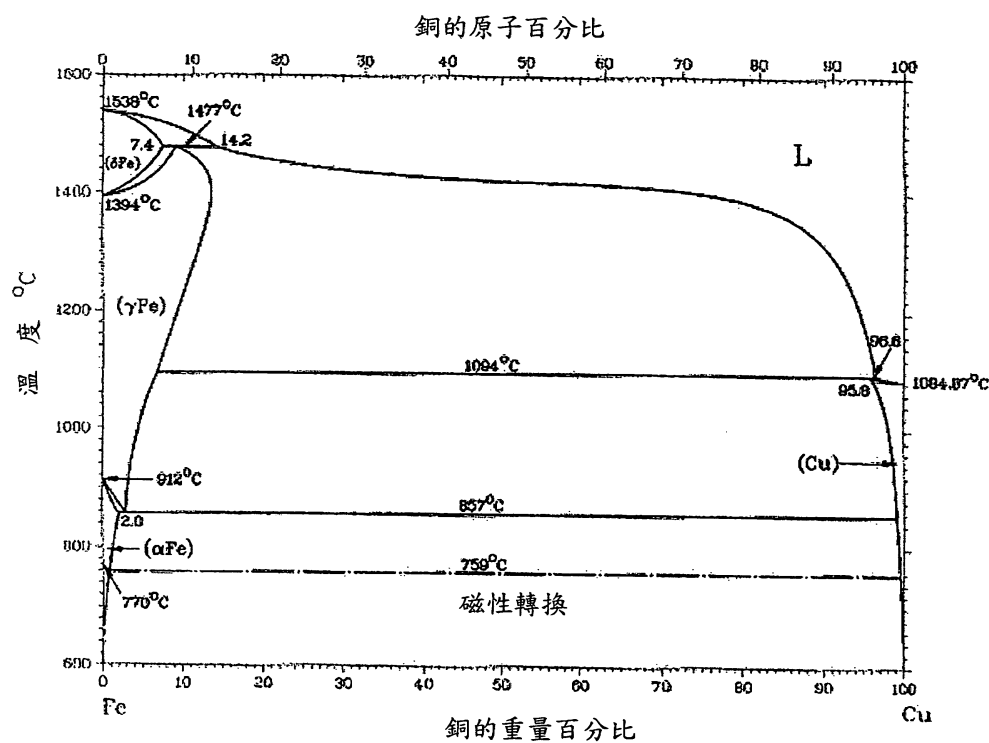
百 萬 帕 。

18.一種從如申請專利範圍第 10 至 14 項之任何一項的方法所製造的燒結構件，其中該構件之屈服強度大於 400 百萬帕。

十一、圖式：

如 次 頁

圖 1



來自庫巴謝夫斯基(Kubaschewski)

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無