

(19) C2 (11) 87322 (13) UA

(98) вул. Л.Первомайського, 11, кв. 45, м. Київ, 01023

(85) 2007-02-02

(74) Мошинська Ніна Миколаївна, (UA)

(45) [2009-07-10]

(43) [2007-04-10]

(24) 2009-07-10

(22) 2005-07-01

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а200701015

(46) 2021-09-22

(86) 2005-07-01 PCT/SE2005/001087

(30) 0401778-6 2004-07-02 SE

(54) ПОРОШКОВА МЕТАЛУРГІЙНА КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА З ДОБАВКОЮ САЖІ І ЗАСТОСУВАННЯ ТАКОЇ ДОБАВКИ В ПОРОШКОВИХ МЕТАЛУРГІЙНИХ КОМПОЗИЦІЯХ порошковая металлургическая композиции на основе железа с добавкой сажи и использование подобной добавки в порошковых металлургических композициях powder metallurgical composition on the base of iron with addition of carbon black and use of such additive in powder metallurgical compositions

(56) GB, 573 077, A, 06.11.1945 2 JP, 07-157838, A, 20.06.1995 2 US, 3 357 818, A, 12.12.1967 2 US, 3 495 958, A, 17.02.1970 2 US, 5 782 954, A, 21.07.1998 2 US, 2002/0004540, A1, 10.01.2002 2

(71) SE ХЕГАНЕС АБ SE ХЕГАНЕС АБ SE HOGANAS АБ

(72) SE Солимнджад Нaгхи SE Солимнджад Нaгхи SE Solimnjad Naghi

(73) SE ХЕГАНЕС АБ SE ХЕГАНЕС АБ SE HOGANAS АБ

Данное изобретение относится к порошковой металлургической композиции, которая включает порошок железа или порошок на основе железа и небольшое количество, то есть 0,001-0,2 масс. %, сажи, в которой сажа действует как добавка, повышающая текучесть.

Даний винахід належить до порошкової металургійної композиції, що включає порошок заліза або порошок на основі заліза і невелику кількість, тобто 0,001-0,2 мас. %, сажі, в якій сажа діє як добавка, що підвищує текучість.

The invention concerns a powder metallurgical composition comprising iron powder or iron-base powder and a minor amount, i.e. 0.001-0.2 wt-%, of carbon black. The carbon black acts as flow enhancing agent.

1. Порошкова металургійна композиція на основі заліза з добавкою сажі, що містить порошок металевого заліза або порошок на основі заліза, мастильну і/або зв'язувальну речовину, а сажу містить від 0,001 до 0,2 мас. %, переважно від 0,01 до 0,1 мас. %.
2. Порошкова металургійна композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що розмір частинок сажі в ній переважно складає менше 200 нм, переважно менше 100 нм, і більш переважно менше 50 нм.
3. Порошкова металургійна композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що питома площа поверхні частинок сажі складає більше 100 м²/г, переважно більше 150 м²/г, і більш переважно більше 200 м²/г.
4. Порошкова металургійна композиція за будь-яким з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить домішки, вибрані з групи, що включає легуючі елементи, агенти, які поліпшують механічну оброблюваність, твердофазний матеріал і агенти, що формують рідку фазу.
5. Порошкова металургійна композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що легуючі елементи в ній вибрані з групи, що включає графіт, Cu, Ni, Cr, Mn, Si, V, Mo, P, W, S і Nb.
6. Порошкова металургійна композиція за п. 5, яка **відрізняється** тим, що частинки щонайменше одного легуючого елемента, вибраного з групи, що включає графіт, мідь, зв'язані з частинками порошку заліза або порошку на основі заліза.
7. Застосування сажі як добавки для підвищення текучості в порошкових композиціях на основі заліза.

Даний винахід стосується порошкових металургійних композицій на основі заліза. Більш конкретно, даний винахід стосується композицій, що містять добавки для підвищення текучості, а також для збільшення насипної щільності.

Використання порошкових металургійних композицій для отримання виробів порошкової металургії добре відоме. Отримання таких виробів включає завантаження порошку до пристрою для пресування, пресування порошку та подальше сплавлення пресованого виробу. Необхідна умова при завантаженні порошку полягає в тому, щоб порошок був сипким і мав достатню текучість. Високий рівень текучості порошку є істотним для досягнення високої продуктивності, забезпечуючи більш низьку виробничу вартість і велику економію для кожної деталі, що виготовляється.

Іншим важливим чинником для ефективного та економічного виробництва є насипна щільність. Насипна щільність є істотною для конструкції пристрою. У порошок з низькою насипною щільністю висота завантаження є більшою, що вимагає використання зайво високих пресових штампів, і, у свою чергу, призводить до більш довгого ходу при ущільненні і до більш низької продуктивності пресування.

Агенти для поліпшення текучості були відомі раніше. Так, у патенті США 3357818 вказано, що для цього може бути використана кремнієва кислота. У патенті США 5782954 вказано, що як добавки для поліпшення текучості можуть бути використані метали, оксиди металу або оксид кремнію.

Метою даною винаходу є розробка порошкової металургійної композиції з поліпшеними порошковими властивостями порошку, такими як текучість і насипна щільність.

Було несподівано виявлено, що внаслідок додавання невеликої кількості сажі до порошкової композиції на основі заліза властивості порошкової композиції можуть бути поліпшені. Крім того, додавання контрольованих кількостей сажі не тільки не погіршує властивості неспечених і спечених деталей, отриманих з нової композиції на основі заліза, але навіть і поліпшує їх.

Зазвичай порошкові металургійні композиції містять залізний порошок або порошок на основі заліза та мастильну речовину. Композиція може також включати зв'язувальний агент, графіт та легуючі елементи. Також можуть бути включені твердофазний матеріал, матеріал, який формує рідку фазу і агенти, що поліпшують механічну оброблюваність.

Порошок на основі заліза може являти собою будь-який порошок на основі заліза, такий як залізний порошок, що розпилюється водою, відновлений залізний порошок, заздалегідь легований порошок на основі заліза або дифузійно легований порошок на основі заліза. Такими порошками є, наприклад, залізний порошок ASC100.29, дифузійно легований порошок на основі заліза Distaloy AB, що містить Cu, Ni і Mo, порошок на основі заліза Astaloy CrM та Astaloy CrL, заздалегідь легovanі Cr і Mo, що випускаються Höganäs, Sweden.

Вміст сажі у порошковій композиції на основі заліза згідно з даним винаходом складає від 0,001 до 0,2% мас, переважно - від 0,01 до 0,1%. Первинний розмір частинок сажі переважно складає менше 200нм, більш переважно - менше 100нм, і найбільш переважно - менше 50нм. Питома площа поверхні, що вимірюється способом BET, складає у переважному варіанті від 150 до 1000м²/г. Однак можуть бути використані й інші види сажі, що мають іншу питому площу поверхні і первинний розмір частинок.

Сажу зазвичай використовують як наповнювач у гумовому матеріалі і як барвні пігменти. Завдяки її низькій електричній провідності, її також використовують у виробках для зниження рівня статичної електрики. Сажа у поєднанні з залізом або порошками на основі заліза описана у патенті США 6602315. У даному патенті описана композиція, в якій легуючий порошок зв'язаний з порошком на основі заліза зв'язуючим, до якого може бути додана сажа. Не згадуючи ні вміст, ні розмір частинок або дії сажі, патент США 6602315 стосується тільки зв'язувального матеріалу. У патентній заявці JP 7-157838 також описана порошкова композиція, що містить сажу. Метою включення сажі згідно з даним документом є розкислення матеріалу основи.

Композиції згідно з даним винаходом можуть також включати легуючі елементи, вибрані з групи, що включає графіт, Cu, Ni, Cr, Mn, Si, V, Mo, P, W, S і Nb.

Для поліпшення пресованості порошку та полегшення виштовхування неспеченого виробу, до порошкової металургійної композиції може бути додана мастильна речовина або суміш різних мастильних речовин. Мастильна речовина може бути присутньою у вигляді частинок порошку або бути зв'язана з поверхнею порошку на основі заліза. Внаслідок додавання зв'язувального агента, розчиненого у розчиннику, і подальшого випарювання розчинника мастильна речовина може бути зв'язана з поверхнею порошку на основі заліза. Зв'язуюче може бути також додане у своєму натуральному рідкому стані, забезпечуючи можливість формування плівки навколо порошку на основі заліза. Іншою альтернативою є використання мастильних речовин як зв'язувальних агентів шляхом нагрівання композиції вище точки плавлення мастильної речовини або вище точки плавлення щонайменше одного з компонентів мастильної речовини з подальшим охолодженням композиції до температури нижче точки плавлення.

Мастильні речовини можуть бути вибрані з групи, що включає жирні кислоти, амідні воски, такі як етиленбістеарамід (EBS), або інші похідні жирних кислот, такі як стеарати металів, поліалкілени, такі як поліетилен, полігліколи, амідні полімери або амідні олігомери. Мастильні речовини переважно вибирають з групи, що включає поліалкілени, амідні воски, амідні полімери або амідні олігомери.

Зв'язуючі вибирають з групи, що включає смоли складного ефіру целюлози, високомолекулярні термопластичні фенольні смоли, гідроксіалкілцелюлозні смоли та їх суміші. Зв'язуючі переважно вибирають з групи, що включає смоли складного ефіру целюлози та гідроксіалкілцелюлозні смоли.

Інші можливі добавки являють собою агенти, які поліпшують механічну оброблюваність, твердофазний матеріал та агент, що формує рідку фазу.

Згідно з переважним варіантом, сажу використовують як добавку для підвищення текучості у сумішах, що містять зв'язуюче, тобто сумішах, в яких тонкодисперсний порошок, наприклад, частинок легуючого елемента, зв'язаний за допомогою зв'язувального агента з поверхнею частинок заліза або порошку на основі заліза, оскільки такі суміші часто мають низьку текучість. При використанні в таких сумішах сажу переважно додають після здійснення операції зв'язування. Операція зв'язування може бути здійснена шляхом нагрівання суміші під час змішування до температури вище точки плавлення зв'язувального агента, і охолодження суміші до

затвердіння зв'язуючого. Зв'язуюче може бути також додане після його розчинення у розчиннику. У такому випадку операцію зв'язування здійснюють шляхом випарювання розчинника нагріванням або у вакуумі. Композицію пресують і сплавляють, отримуючи готовий виріб.

Далі даний винахід проілюстрований наступними необмежувальними прикладами.

Приклад 1

Згідно з таблицею 1, відбирають три види сажі з різними питомими площами і розмірами частинок. Питому площу поверхні визначають способом BET. Розмір частинок, що являє собою первинний розмір частинок сажі, вимірюють за допомогою електронної мікроскопії.

Таблиця 1

Вид	Питома площа поверхні (м ² /г)	Первинний розмір частинок (нм)
CB1*	1000	30
CB2*	250	18
CB3*	150	23

* може бути придбаний у Degussa AG, Germany

Порошок на основі заліза ASC100.29, що випускається Höganäs, Sweden, змішують з 0,77% мас. графіту, 0,8% системи зв'язуюче/мастильна речовина (що містить 0,2% поліетилену (Polywax 650) і 0,6% етиленбістеараміду (EBS)). Суміш нагрівають під час змішування до температури вище точки плавлення Polywax, а потім охолоджують. При температурі нижче точки плавлення Polywax додають 0,03% сажі. Випробуванню піддають три різних види сажі згідно з таблицею 1. Дві суміші готують як порівняльні суміші. Порівняльну суміш С готують так само, як і суміші для випробувань, за винятком того, що додають 0,8% графіту та не додають підвищуючу текучість добавку. До порівняльної суміші R додають 0,8% графіту і 0,6% Aerosil® A-200, що випускається Degussa AG.

Визначають властивості порошків. Текучість визначають за допомогою стандартного способу, калібрувальної лійки Хола для визначення текучості, згідно з ISO 4490, а насипну щільність AD, вимірюють, використовуючи стандартний спосіб ISO 3923.

Результати визначення властивостей порошків представлені у таблиці 2.

Таблиця 2

Зразок	Склад порошку	Текучість (сек/50г)	Насипна щільність (г/см ³)
C	ASC100.29+0,8%C+0,8% мастильної речовини	30,0	3,06
R	ASC100.29+0,8%C+0,8% мастильної речовини + 0,6% A-200	25,4	3,11
CB1	ASC100.29+0,77%C+0,8% мастильної речовини + 0,03 CB1	23,0	3,29
CB2	ASC100.29+0,77%C+0,8% мастильної речовини + 0,03 CB2	26,4	3,15
CB3	ASC100.29+0,77%C+0,8% мастильної речовини + 0,03 CB3	25,8	3,14

Випробування показують, що додавання сажі до порошкової металургійної суміші поліпшує текучість і насипну щільність у порівнянні з сумішшю, що не містить добавку, яка підвищує текучість. Додавання CB1 поліпшує текучість і насипну щільність у порівнянні з додаванням відомої добавки, яка підвищує текучість, у той час як додавання CB2 і CB3 забезпечує майже таке саме поліпшення текучості, але більш високу насипну щільність у порівнянні з додаванням добавки A-200, яка підвищує текучість.

Приклад 2

Для визначення оптимальної кількості, що додається до суміші порошків на основі заліза, вибирають сажу типу CB1. Суміші готують згідно з описом, наведеним у прикладі 1. Кількості легуючих елементів, зв'язуючої/мастильної речовини, добавки, що підвищує текучість і графіту, які додаються, вказані у таблиці 3.

Були приготовані порівняльні суміші: R1 без домішок, які підвищують текучість, і R2 з комерційно доступною добавкою, яка підвищує текучість, що являє собою Aerosil® A-200 і Degussa, що випускається AG.

Таблиця 3

Зразок	Склад порошку	Текучість (сек/50г)	Насипна щільність (г/см ³)
B1	ASC100.29+2%Cu+0,8%C+0,8% мастильної речовини + 0,025% CB1	20,9	3,48
B2	ASC100.29+2%Cu+0,8%C+0,8% мастильної речовини + 0,03% CB1	20,8	3,49
B3	ASC100.29+2%Cu+0,8%C+0,8% мастильної речовини + 0,04% CB1	21,1	3,46
B4	ASC100.29+2%Cu+0,8%C+0,8% мастильної речовини + 0,06% CB1	21,6	3,43

R1	ASC100.29+2%Cu+0,8%C+0,8% мастильної речовини	29,6	3,19
R2	ASC 100.29+2%Cu+0,8%C+0,8% мастильної речовини + 0,06% A-200	24,5	3,28

Зразки для випробувань, згідно з ISO 2740, пресують під тиском 600МПа при температурі оточуючого середовища і спікають при 1120°C у 90/10 атмосфері N₂/H₂. У таблиці 4 представлені механічні властивості порошкових композицій згідно з таблицею 3.

Таблиця 4

Зразок	Межа міцності (TS), МПа	Межа текучості (Ys), МПа	Видовження (A), %
B1	610	444	2,12
B2	603	442	1,98
B3	596	438	1,93
B4	536	411	1,49
R1	603	437	2,22
R2	545	397	1,93

Як випливає з таблиці 4, додавання 0,06% сажі впливає на межу міцності при розтягуванні (TS), межу текучості (YS), і подовження (A). При додаванні 0,04% мас. сажі та менше її вплив на механічні властивості є нехтувано малим.

Приклад 3

Приклад 3 показує, що нова добавка, яка підвищує текучість, може бути використана у композиціях для гарячого пресування. Одну суміш для випробувань, B5, і одну порівняльну суміш, R3, масою 3000 грами, відповідно, готують таким чином.

Для отримання порівняльної суміші 60 грамів мідного порошку, 24 грама графіту, 13,5 грамів високотемпературної мастильної речовини Promold®, що випускається Morton International, Cincinnati, Ohio, USA, і залізний порошок ASC100.29, що залишився, ретельно змішують при нагріванні до 45°C. Потім додають 4,5 грама смоли складного ефіру целюлози, розчиненого в ацетоні, і суміш перемішують протягом 5 хвилин. Під час другого періоду змішування, що становить 10-30 хвилин, підтримуючи температуру матеріалу на рівні 45°C, розчинник випарюють. Нарешті додають 1,8 грамів Aerosil® A-200 як добавку, що підвищує текучість, і суміш ретельно перемішують.

Для отримання суміші для випробувань 60 грамів мідного порошку, 23,1 грама графіту, 13,5 грамів високотемпературної мастильної речовини Promold®, що випускається Morton International, Cincinnati, Ohio, USA, і залізний порошок ASC100.29, що залишився, ретельно змішують при нагріванні до 45°C. Потім додають 4,5 грама смоли складного ефіру целюлози, розчиненого в ацетоні, і суміш перемішують протягом 5 хвилин. Під час другого періоду змішування, що становить 10-30 хвилин, підтримуючи температуру матеріалу на рівні 45°C, розчинник випарюють. Нарешті додають 0,9 грама сажі CB1 як добавку для підвищення текучості і суміш ретельно перемішують.

Текучість і насипну щільність обох сумішей вимірюють згідно з ASTM B 213 при температурі 120°C. З таблиці 5 очевидно, що було досягнуте істотне підвищення насипної щільності порошкової суміші згідно з даним винаходом, по суті такий самий рівень текучості був досягнутий для композиції, що містить нову добавку для підвищення текучості, у порівнянні з композицією, що містить відому добавку для підвищення текучості.

Таблиця 5

Зразок	Текучість (сек./50 г)	Насипна щільність (г/см ³)
R3	21,3	3,25
B5	22,0	3,35

Приклад 4

Приклад 4 показує, що нова добавка для підвищення текучості може бути використана у поєднанні з різними порошками на основі заліза. Суміші отримують згідно зі способом, описаним у прикладі 1 з використанням такої самої системи зв'язуюче/мастильна речовина, як і у прикладі 1. Порошок на основі заліза, що використовується, та кількість домішок представлені у таблиці 6. Аналіз RA, RB, RC, RE і RF показує, що отримані суміші являють собою порівняльні суміші, які 8

містять 0,06% добавки для підвищення текучості Aerosil A-200, що випускається Degussa AG. Аналіз C, E і F показує, що отримані суміші являють собою порівняльні суміші, які не містять ніяких домішок для підвищення текучості. У всіх сумішах присутня сажка CB1. Залізо, що використовується, або порошок на основі заліза являють собою:

ASC100.29, розпилений простий залізний порошок від Höganäs, AB.

Distaloy AB, дифузійно легований порошок на основі заліза, що містить Cu, Ni і Mo, від Höganäs, AB.

Astaloy CrM, заздалегідь легований порошок на основі заліза, що містить Cr і Mo, від Höganäs, AB.

Astaloy CrL, заздалегідь легований порошок на основі заліза, що містить Cr і Mo, від Höganäs, AB.

Таблиця 6

Зразок	Склад суміші
--------	--------------

RA	ASC100.29 + 2% порошку Cu + 0,8% графіту + 0,8% мастильної речовини + 0,06% A-200
A1	ASC100.29 + 2% порошку Cu + 0,77% графіту + 0,8% мастильної речовини + 0,03% CB1
RB	Dist AE + 0,08% графіту + 0,8% мастильної речовини + 0,06% A-200
B1	Dist AE + 0,77% графіту + 0,8% мастильної речовини + 0,03% CB1
C	ASC100.29 + 0,8% C + 0,8% мастильної речовини
RC	ASC100.29 + 0,8% C + 0,8% мастильної речовини + 0,06% A-200
C1	ASC100.29 + 0,77% C + 0,8% мастильної речовини + 0,03% CB1
E	Ast.CrM + 0,4% C + 0,8% мастильної речовини
RE	Ast.CrM + 0,37% C + 0,8% мастильної речовини + 0,06% A-200
E1	Ast.CrM + 0,37% C + 0,8% мастильної речовини + 0,03% CB1
F	Ast.CrL + 0,6% C + 0,8% мастильної речовини
RF	Ast.CrL + 0,57% C + 0,8% мастильної речовини + 0,06% A-200
F1	Ast.CrL + 0,57% C + 0,8% мастильної речовини + 0,03% CB1

Визначають властивості порошків порошкових сумішей. Зразки для випробувань, згідно з ISO 2740, пресують під тиском 600МПа при температурі оточуючого середовища і сплавляють при 1120°C у 90/10 атмосфері N₂/H₂. Результати визначення механічних властивостей, таких як міцність неспеченого матеріалу (GS), зміна розмірів (DC), а також щільність спеченого матеріалу (SD), представлені у таблиці 7.

Таблиця 7

Зразок	Текучість (сек./50г)	Насипна щільність (г/см ³)	GS (МПа)	DC%	SD [г/см ³]
RA	24,8	3,13	11,3	0,18	7,01
A1	22,6	3,35	12,8	0,18	7,04
RB	24,8	3,17	12,3	-0,15	7,12
B1	23,1	3,43	13,3	-0,15	7,13
C	30	3,06			
RC	25,4	3,11	11,6	-0,03	7,06
C1	23,0	3,29	12,6	-0,00	7,07
E	31,9	2,82			
RE	27,5	2,93	13,8	-0,25	6,94
E1	23,9	3,08	16	-0,24	6,94
F	33,1	2,78			
RF	28,4	2,88	12,2	-0,13	6,99
F1	26,5	2,96	14,6	-0,11	6,99

З таблиці 7 випливає, що сажа поліпшує текучість, насипну щільність і міцність неспечених сумішей, основу яких складають різні порошки, у порівнянні з сумішами, що містять відому добавку для підвищення текучості.

Приклад 5

З прикладу 5 випливає, що нова добавка для підвищення текучості також поліпшує текучість простої суміші, що не містить ніяких зв'язувальних агентів (не зв'язана суміш). Згідно з таблицею 8 готують три суміші, що містять порошок заліза ASC100.29, 2% порошку міді, 0,5% графіту, 0,8% етиленбістеараміду як мастила та різні кількості сажі, CB1. Суміш, що не містить сажі, була використана як порівняльна суміш. Був встановлений рівень текучості всіх сумішей.

Таблиця 8

Зразок	CB1 (%)	Рівень текучості (сек.)
Порівняльна суміш	0	34,2
1	0,06	31,0
2	0,08	30,3

Як випливає з таблиці 8, додавання сажі до незв'язаних сумішей поліпшує їх текучість.