



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104419857 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201310366075. 7

(22) 申请日 2013. 08. 20

(71) 申请人 东睦新材料集团股份有限公司

地址 315191 浙江省宁波市鄞州工业园区
(姜山) 景江路 8 号

(72) 发明人 包崇玺 周国燕 柳睿

(74) 专利代理机构 宁波诚源专利事务有限公司
33102

代理人 袁忠卫

(51) Int. Cl.

C22C 27/06(2006. 01)

C22C 1/04(2006. 01)

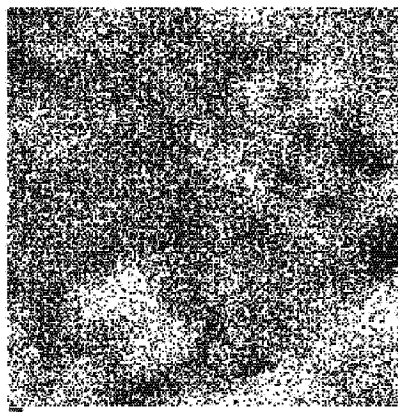
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种铬基合金及其制造方法

(57) 摘要

一种铬基合金及其制造方法,其特征在于:该铬基合金的组成成份为:Fe:4~6%, Y_2O_3 :0.8~1.2%,Mo:0.1~15%,不超过2%的不可避免的杂质,Cr:余量,上述百分比为质量百分比;制备步骤:设计材料组成,混合,压制,脱蜡和烧结,冷却和分析与检测工序。由于在铬合金中添加了钼元素,可以有效改善铬合金的耐蚀性能和高温性能,同时对材料的热膨胀系数影响不大。本发明的铬基合金具有优异的耐高温性能与耐蚀性,同时可有效降低烧结温度,改善烧结变形,可作为燃料电池连接板使用,使用温度更高、使用寿命将更长,同时热膨胀系数与电池其他组件相匹配,不会对装配和使用产生大的影响。



1. 一种铬基合金,其特征在于:该铬基合金的组成成份为:Fe:4~6%, Y_2O_3 :0.8~1.2%,Mo:0.1~15%,不超过2%的不可避免的杂质,Cr:余量,上述百分比为质量百分比。

2. 根据权利要求1所述的铬基合金,其特征在于:所述组成成份为:Fe:5%, Y_2O_3 :1%,Mo:2%,不超过2%的不可避免的杂质,Cr:余量,上述百分比为质量百分比。

3. 根据权利要求1或2所述的铬基合金,其特征在于:所述Fe、Mo和Cr三种元素的添加以元素粉末的形式添加,或者以母合金的形式加入。

4. 一种根据权利要求1或2所述的铬基合金的制造方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 按照合金的各组分配比进行混合,混合时添加不超过合金质量1%的粉末成形润滑剂;

2) 将上述混合粉末在成形压机上进行压制,采用普通模压,成形压力400~2000MPa,成形密度 $5.3g/cm^3 \sim 7.0g/cm^3$;

3) 脱蜡和烧结:烧结气氛为真空或纯氢或惰性气体,脱蜡温度300~800℃,时间5~60分钟,烧结温度为1250~1600℃,时间10~200分钟;

4) 烧结结束后进行冷却;

5) 最后对制得的合金进行分析与检测。

5. 根据权利要求4所述的制造方法,其特征在于:所述步骤1)中的粉末成形润滑剂为有机润滑剂粉末,润滑剂的加入量占合金质量的0.3~0.5%。

6. 根据权利要求4所述的制造方法,其特征在于:所述步骤2)的压制不局限于普通模压,还可采用温压成形或温模成形,压制的成形密度为 $6.1 \sim 6.5g/cm^3$ 。

7. 根据权利要求4所述的制造方法,其特征在于:所述步骤3)中的烧结的具体过程为:使用连续的烧结炉,脱蜡与烧结过程连续完成,或者使用非连续的烧结炉,脱蜡与烧结过程分离;所述脱蜡温度为300~800℃,脱蜡时间为5~60分钟,烧结温度为1440~1550℃,烧结时间为10~200分钟,当使用真空作为烧结气氛时,需要反充低于100KPa的惰性气体。

8. 根据权利要求7所述的制造方法,其特征在于:所述惰性气体为氩气,压力为30~50Kpa。

9. 根据权利要求4所述的制造方法,其特征在于:所述步骤4)中的冷却可采用通入惰性气体强制冷却,也可随炉冷却。

一种铬基合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于铬基合金技术领域,涉及高温应用的粉末冶金铬基合金,尤其是应用于燃料电池连接板的铬基合金及其制造方法。

背景技术

[0002] 金属铬熔点高(1857℃),比强度大(强度和密度之比),具有良好的抗氧化性能和抗高硫、柴油燃料、海水腐蚀性能以及高的热导率,因此在高温领域有着巨大的潜在应用前景。但是,铬的韧脆转换温度高,其次,当高温下暴露于空气中时,因氮的渗入,使合金塑性变坏,冲击韧性也不能达到要求。这些缺陷限制了铬基合金的应用。

[0003] 《粉末冶金纯铬和铬合金材料》(稀有金属材料与工程, Vol. 27. Supp. October 1998, pp265-267)一文报道了燃料电池连接板使用含有 Fe :5% 和 Y_2O_3 :1% 的铬基合金。固体氧化物燃料电池具有发电效率高,排放物少,噪声低等优点。采用固体氧化物燃料电池进行发电时,需将单个电池连接成大功率电堆。这种电堆需要耐高温氧化,导电导热性良好,热膨胀特征与电池其他组件相匹配,能长期稳定工作的材料作为连接材料。铬和铬合金材料的优异特性能够满足燃料电池的要求。与纯铬材相比,含有 Fe :5% 和 Y_2O_3 :1% 的铬基合金在高温下抗腐蚀性能更为优异,还有其热膨胀性能与电池的其他组件更匹配,可以满足平板型 SOFC 的各种要求。

[0004] 一般而言,温度越高,燃料电池发电效率越高,但对连接板的要求也越高(主要要求连接板具有较强的高温性能和强度),Fe :5% 和 Y_2O_3 :1% 的铬基合金使用温度一般在 750 ~ 900℃,使用时间在九千小时,虽然与纯铬材相比有了很大提高,但是如果用于燃料电池连接板还是不够的(燃料电池寿命大约为 40000 小时),因此需要研发出一种新的铬基合金来满足高温长期使用的要求。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的第一个技术问题是提供一种在高温条件下可长期使用的铬基合金,应用于燃料电池连接板。

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题是提供一种在高温条件下可长期使用的铬基合金的制造方法。

[0007] 本发明解决上述第一个技术问题所采用的技术方案为:一种铬基合金,其特征在于:该铬基合金的组成成份为:Fe :4 ~ 6%, Y_2O_3 :0.8 ~ 1.2%, Mo :0.1 ~ 15%, 不超过 2% 的不可避免的杂质, Cr :余量,上述百分比为质量百分比。

[0008] 作为优选,所述组成成份为:Fe :5%, Y_2O_3 :1%, Mo :2%, 不超过 2% 的不可避免的杂质, Cr :余量,上述百分比为质量百分比。

[0009] 作为优选,所述 Fe、Mo 和 Cr 三种元素的添加以元素粉末的形式添加,或者以母合金的形式加入。

[0010] 本发明解决上述第二个技术问题所采用的技术方案为:一种铬基合金的制造方

法,其特征在于包括以下步骤:

[0011] 1) 按照合金的各组分分配比进行混合,混合时添加不超过合金质量 1% 的粉末成形润滑剂;

[0012] 2) 将上述混合粉末在成形压机上进行压制,采用普通模压,成形压力 400 ~ 2000MPa,成形密度 $5.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 7.0\text{g}/\text{cm}^3$;

[0013] 3) 脱蜡和烧结:采用连续的烧结炉或非连续的烧结炉进行烧结,烧结气氛为真空或纯氢或惰性气体,脱蜡温度可为 300 ~ 800℃,时间 5 ~ 60 分钟,烧结温度为 1250 ~ 1600℃,时间 10 ~ 200 分钟;

[0014] 4) 烧结结束后进行冷却;

[0015] 5) 最后对制得的合金进行分析与检测。

[0016] 作为改进,所述步骤 1) 中的粉末成形润滑剂为有机润滑剂粉末,润滑剂的加入量占合金质量的 0.3 ~ 0.5%。

[0017] 作为改进,所述步骤 2) 的压制不局限于普通模压,还可采用温压成形或温模成形,以便降低成形压力,提高生坯强度,压制的密度为 $6.1 \sim 6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0018] 再改进,所述步骤 3) 中的烧结的具体过程为:使用连续的烧结炉,脱蜡与烧结过程连续完成,或者使用非连续的烧结炉,脱蜡与烧结过程分离;所述脱蜡温度为 300 ~ 800℃,脱蜡时间为 5 ~ 60 分钟,烧结温度为 1440 ~ 1550℃,烧结时间为 10 ~ 200 分钟,当使用真空作为烧结气氛时,需要反充低于 100KPa 的惰性气体,以阻止铬的蒸发。

[0019] 作为优选,所述惰性气体为氩气,压力为 30 ~ 50Kpa。

[0020] 再改进,所述步骤 4) 中的冷却可采用通入惰性气体强制冷却,也可随炉冷却。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优点在于:由于在铬合金中添加了钼元素,可以有效改善铬合金的耐蚀性能和高温性能,同时对材料的热膨胀系数影响不大。本发明的铬基合金具有优异的耐高温性能与耐蚀性,同时可有效降低烧结温度,改善烧结变形,可作为燃料电池连接板使用,使用温度更高、使用寿命将更长,同时热膨胀系数与电池其他组件相匹配,不会对装配和使用产生大的影响。

附图说明

[0022] 图 1 是本发明实施例 1 烧结后铁元素的分布图;

[0023] 图 2 是本发明实施例 1 烧结后钼元素的分布图;

[0024] 图 3 是本发明实施例 1 烧结后合金的孔隙图;

[0025] 图 4 是本发明实施例 1 烧结后钷元素的分布图;

[0026] 图 5 是本发明实施例 1 烧结后铬元素的分布图。

[0027] 图 6 是本发明实施例 3 烧结后在 1000℃ 的氧化增重曲线(耐高温氧化性能);

具体实施方式

[0028] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0029] 实施例 1:

[0030] 1) 设计材料组成以及混合:铬基合金材料的成分铁为 5%,氧化钷为 1.0%,钼为 13%,余为铬;铁以纯铁粉的形式加入,钼以钼粉的形式加入,铬以还原铬粉或电解铬粉的

形式加入;具体的配比如下:纯铁粉:5%;钼粉:13%;氧化钼粉:1%;还原铬粉或电解铬粉:80.7%,粉末润滑剂:0.3%;按照配比在双锥或V形混料机或其他混料机进行混合。

[0031] 2) 压制,将上述混合粉末在成形压机上进行压制,压制可以采用普通模压,成形压力为700MPa。成形密度为6.4g/cm³。

[0032] 4) 脱蜡、烧结:在脱蜡烧结一体的真空烧结中进行,脱蜡温度为400℃,时间20分钟,烧结温度为1530℃,时间30分钟,烧结时反充氩气,氩气分压50Kpa。

[0033] 5) 冷却:烧结结束后可以采用通入惰性气体强制冷却,也可随炉冷却。如烧结炉冷到1200℃,通入氩气强制冷却。

[0034] 6) 分析与检测:根据需要,检测化学成分和/或金相组织和/或其他性能,烧结后铁和钼的分布见图1和图2,孔隙情况见图3,烧结后钼和铬的分布分别见图4和图5。

[0035] 实施例2:

[0036] 1) 设计材料组成以及混合:铬基合金材料的成分铁为5%,氧化钼为1%,钼为7%,余为铬,铁以434L不锈钢和铁钼母合金粉的形式加入,钼以钼铁合金粉(钼含量为60%,碳小于0.1%,其他小于2%,余为铁)形式加入,铬部分以还原铬粉或电解铬粉的形式加入,部分以434L不锈钢母合金粉末的形式加入,具体的配比如下:434L不锈钢粉:0.5%;钼铁合金粉11.7%;氧化钼粉:1%;还原铬粉或电解铬粉:86.3%;粉末润滑剂:0.5%,按照配比在双锥或V形混料机或其他混料机进行混合。

[0037] 2) 压制,将上述混合粉末在成形压机上进行压制,压制可以采用普通模压,成形压力为650MPa。成形密度为6.3g/cm³。

[0038] 4) 脱蜡、烧结:在脱蜡烧结一体的真空烧结中进行,脱蜡温度为600℃,时间20分钟,烧结温度为1500℃,时间30分钟,烧结时反充氩气,氩气分压30Kpa。

[0039] 5) 冷却:烧结结束后可随炉冷却。或者烧结炉冷到900℃,通入氩气强制冷却。

[0040] 6) 分析与检测:根据需要,检测化学成分和/或金相组织和/或其他性能。

[0041] 实施例3:

[0042] 1) 设计材料组成以及混合:铬基合金材料的成分铁为5%,氧化钼为1.0%,钼为2%,余为铬,铁以434L不锈钢的形式加入,钼以纯钼粉的形式加入,铬大部分以还原铬粉或电解铬粉的形式加入,小部分以434L不锈钢的形式加入,具体的配比如下:434L不锈钢:6%;钼粉:2%;氧化钼粉:1%;还原铬粉或电解铬粉:90.7%,粉末润滑剂:0.3%。按照配比在双锥或V形混料机或其他混料机进行混合。

[0043] 2) 压制,将上述混合粉末在成形压机上进行压制,压制可以采用温压模压,成形压力为700Mpa,成形密度为6.3g/cm³。

[0044] 4) 脱蜡、烧结:在脱蜡烧结一体的真空烧结中进行,脱蜡温度为600℃,时间20分钟,烧结温度为1480℃,时间30分钟,烧结时反充氩气,氩气分压50Kpa。

[0045] 5) 冷却:烧结结束后可以采用通入惰性气体强制冷却。如烧结炉冷到1200℃,通入氩气强制冷却。

[0046] 6) 分析与检测:根据需要,检测化学成分和/或金相组织和/或其他性能。烧结后样品在1000℃的氧化增重曲线(耐高温氧化性能)见图6。

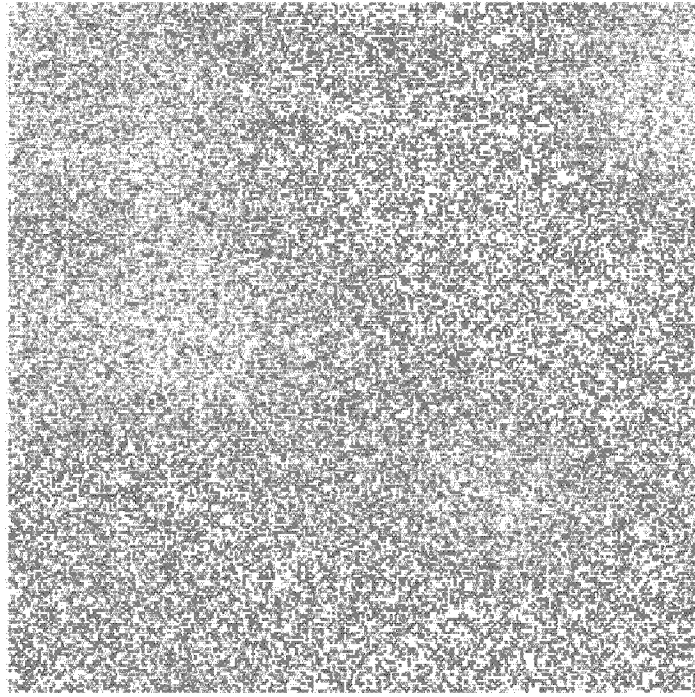


图 1

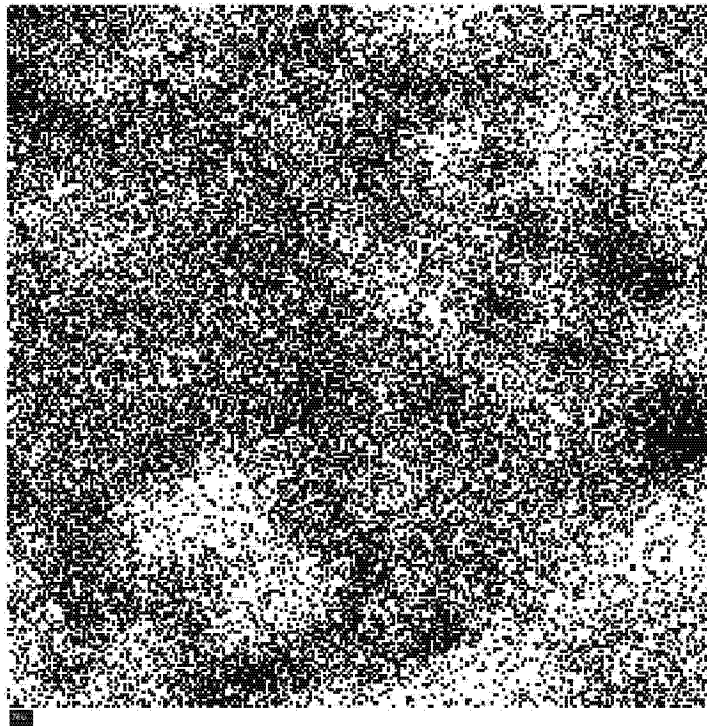


图 2



图 3



图 4

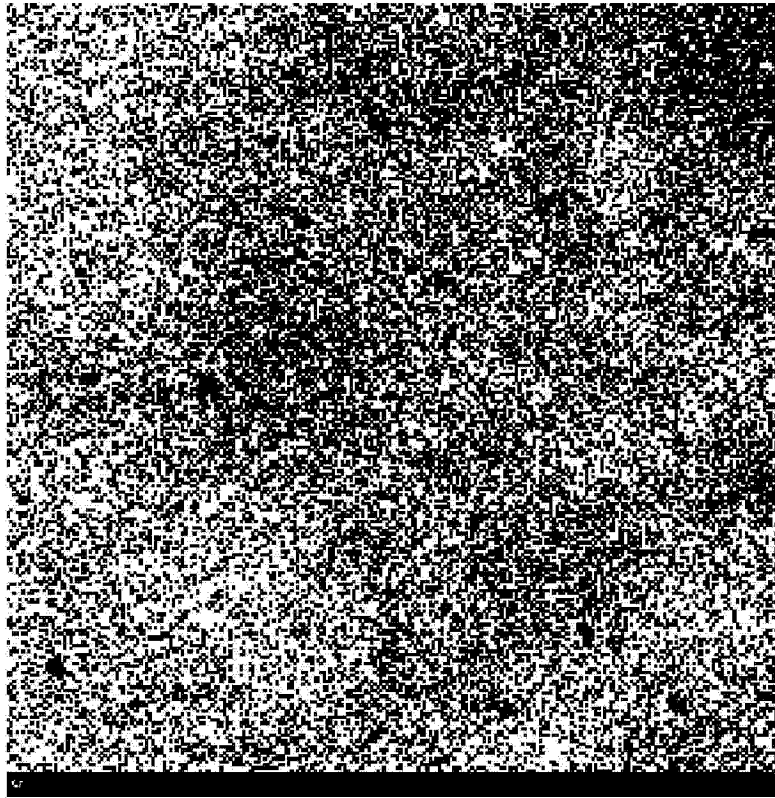


图 5

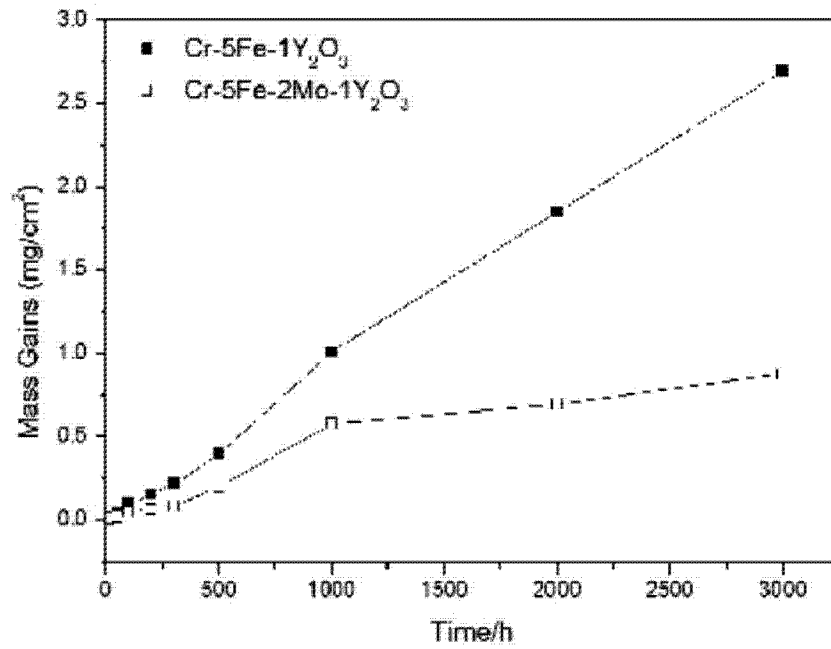


图 6