

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：97/22343

※ 申請日期：97.6.13

※IPC 分類：C22C 33/10 (2006.01)
C22C 38/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以鐵為主之粉末及其組合物

IRON-BASED POWDER AND COMPOSITION THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞典商好根那公司

HOGANAS AB (PUBL)

代表人：(中文/英文)

艾瑞克 丹尼爾森

DANIELSON, ALRIK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞典好根那市

SE-263 83 HOGANAS, SWEDEN

國 籍：(中文/英文)

瑞典 SWEDEN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 希古德 柏格
BERG, SIGURD
2. 佑夫 安斯卓
ENGSTROM, ULF
3. 卡蘿萊 拉森
LARSSON, CAROLINE

國 籍：(中文/英文)

1. 瑞典 SWEDEN
2. 瑞典 SWEDEN
3. 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：

1. 瑞典；2007年06月14日；0701446-7

2. 美國；2007年06月14日；60/943,889

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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】

本發明係關於一種合金之以鐵為主之粉末以及一含有該合金之以鐵為主之粉末、石墨、潤滑劑及其他添加劑的合金之以鐵為主之粉末組合物。該組合物被設計用於成本有效地產製具有良好機械性能之壓製並燒結的元件。

【先前技術】

在工業中，藉由壓實並燒結的金屬粉末組合物製造的金屬製品之用途變得日益普遍。許多具有不同形狀及厚度的不同產品正被產製，在不斷提高品質要求的同時期望降低成本。對於用於汽車市場的P/M零件特別係如此，汽車市場係一P/M工業的重要市場。在P/M工業，合金元素諸如Mo、Ni及Cu以普遍用於提高壓製並燒結的元件之性能。然而，該等合金元素較昂貴，且因此如果能夠保持該等合金元素之含量盡可能低同時保持足夠的壓製並燒結元件性能，其將合乎需要。

為了達成高強度之壓製及燒結元件，材料之可硬化性為必要。一成本有效的硬化一P/M組件的方法係所謂的燒結硬化法，其中該組件在燒結後在冷卻步驟期間直接硬化。藉由仔細選擇該等合金元素及該等元素之含量，燒結硬化可以通常用於習用燒結爐的冷卻速率達成。

產製壓製並燒結的組件時另一重要因素係不同燒結零件之間的尺寸變化，其應盡可能小以避免燒結後昂貴的機械加工。此外，較好粗胚階段即壓製後之組件與燒結後組件

之間的尺寸變化小且碳含量變化對尺寸變化之影響盡可能小以避免引入應力及可能的組件變形，因為其亦導致昂貴的機械加工。此對於具有高硬度及強度的材料特別重要，因為機械加工成本隨著硬度及強度的增加而提高。

另一重要因素係在製備需霧化的熔體時從汽車工業回收廢料之可能性，其對環境具有較大影響。在此方面在合金之以鐵為主之粉末中可接受量達0.3% Mn之可能性係決定性的，因為如此含量的Mn在回收的廢鋼中較常見。

與Ni、Mo與Cu合金的以鐵為主之粉末廣泛用作合金元素並已得知於若干專利申請案中。例如，頒予Semel的美國專利6,068,813揭示了一種含有一預合金化之鐵與鉬粉末之粉末組合物，該粉末含有0.10-2.0重量%的鉬，該粉末組合物與一含銅的粉末及一含鎳的粉末混合，藉此利用一黏合劑將含銅粉末及含鎳粉末與鐵鉬粉末黏合。該粉末組合物含有0.5-4.0重量%的銅及0.5-8.0重量%的鎳。實例中所用的以鐵為主之粉末含有0.56重量%的Mo、1.75重量%或4.00重量%的Ni及1.5重量%的Cu。

關於可與Cu粉末混合的含有Ni、Mo及Mn的預合金粉末之專利文獻中的另一實例係頒予Mocarski的美國專利4,069,044。此專利揭示了一種製造粉末之方法，該粉末適於產製粉末鍛造的製品。報導了根據一含有0.4-0.65%Mo及Ni的較佳組合物的鍛造組件之測試結果。該專利亦提及一含有預合金之以鐵為主之粉末之變體，該粉末含有0.2-1.0%的Ni、0.2-0.8%的Mo及0.25-0.6%的Mn，並與石墨及

銅或含銅粉末混合產生一含有0.2-2.1%銅的待被壓實並適於在2250-2350°F下燒結並熱鍛造的組合物。然而，對於高於0.60重量%的鎳含量或高於0.65重量%的鉬含量，則未顯示測試結果。

對於燒結硬化應用，有許多市售粉末諸如從Ancorsteel 737 SH(可從美國新澤西的Hoeganaes公司購得)及Atomet 4701(可從加拿大Quebec Metal Powders公司購得)。該提及的以鐵為主之粉末與鉬、鎳及錳形成合金，ATOMET 4701額外與鉻形成合金。Ancorsteel 737 SH係一具有0.42%錳、1.25%鉬、1.40%鎳之化學組成之預合金化之鋼粉末。Atomet 4701之化學組成係0.45%錳、1.00%鉬、0.9%鎳及0.45%鉻。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一新的以鐵為主之粉末及/或具有低含量鉬、鎳及銅的粉末組合物。

本發明的其他目的係：

- 提供一新的適用於產製壓實並燒結硬化組件的以鐵為主之粉末及/或其組合物。
- 提供一新的適用於產製粗胚階段與燒結階段之間尺寸變化小的燒結產品的以鐵為主之粉末及/或其組合物。
- 提供一新的以鐵為主之粉末及/或其組合物，其中碳含量變化對尺寸變化的影響盡可能小。
- 提供一新的以鐵為主之粉末及/或其組合物，該以鐵為主的合金粉末含有達0.45重量%的錳，使得該以鐵為主的

合金粉末可由便宜的廢料產製。

藉由提供一以鐵為主之粉末滿足發明內容上述提及的目的及/或問題中至少之一者，該粉末與0.75-1.1重量%的鉬，較好大於0.8重量%鉬，0.75-1.1重量%的鎳，至多0.45重量%的錳及不可避免的雜質預合金。該以鐵為主之粉末具有至多0.25重量%的氧，較好至多0.20重量%氧，且最佳地至多0.15重量%的氧。此外，該以鐵為主之粉末具有0.5-2.5重量%的銅，銅存在形式為：1)擴散結合於預合金之以鐵為主之粉末之表面，及/或2)利用一黏合劑黏合於預合金之以鐵為主的粉末表面，及/或3)與以鐵為主之粉末混合。此外，其粉末組合物含有以鐵為主之粉末、石墨、潤滑劑及可視需要之機械加工性促進劑。

石墨含量較好在粉末組合物重量之0.4-0.9%範圍內，更佳在0.5-0.9重量%之範圍內，且潤滑劑含量在粉末組合物重量之0.05-1.0%範圍內。

在較佳的實施例中銅係擴散結合於預合金之以鐵為主之粉末表面。

根據本發明之一實施例，石墨、潤滑劑及機械加工性促進劑之至少一者係結合於預合金之以鐵為主之粉末表面。

【實施方式】

合金之以鐵為主之粉末之製備

藉由使製備成具有以上定義的合金元素鎳、鉬及錳之組合物之鋼熔體進行任何已知的水霧化法可容易地產製本發明之合金之以鐵為主之粉末。

鉬含量

鉬作用於透過提高可硬化性以及透過溶液及沉澱硬化而提高鋼之強度。已發現欲確保足量的麻田散鐵(martensite)以正常冷卻速率形成，鉬含量應在0.75-1.1重量%之範圍內。然而，較好鉬含量大於0.8重量%，更佳地大於0.85重量%以確保足夠量的麻田散鐵以正常冷卻速率形成。

鎳含量

將鎳加入P/M鋼中以提高強度及延展性。加入鎳亦提高鋼之可硬化度。加入少於0.75重量%的鎳對機械性能影響不足，而加入量超過1.1重量%將不對該鋼之預期用途增加任何進一步的改良。

錳含量

藉由提高可硬化度及透過固溶硬化，錳可提高該鋼之強度。然而，如果錳含量升高，鐵氧體硬度將透過固溶硬化增加，導致該粉末的壓縮性下降。可接受至多0.45重量%的錳含量，因為壓縮性下降將幾乎可忽略，最好錳含量低於0.35重量%。如果錳含量小於0.08%，將不可能使用通常具有高於0.08%的錳含量之便宜的回收材料，除非在鋼製造過程中進行特殊處理以減少錳。因而，根據本發明較佳的錳含量係0.09-0.45%。

碳含量

碳在合金之以鐵為主之粉末中不超過0.02重量%、較好不超過0.01重量%之理由係碳係一用於透過填隙固溶體硬化將鐵氧體基質硬化之元素。如果碳含量超過0.02重量

%，則粉末顯著被硬化，其導致壓縮性過差。

氧含量

氧含量不應超過0.25重量%，氧含量最好限於0.2重量%，且最佳地限於0.15重量%。

不可避免的雜質

合金之以鐵為主之粉末中不可避免的雜質之總量不應超過0.5重量%。

銅含量

因為在達到燒結溫度前銅粒子熔化，粒子銅通常用於P/M工業，因此提高擴散速率並藉由濕潤產生燒結頸。加入銅亦將提高該組件之強度。較好，銅與以鐵為主之粉末結合以避免組合物分離，組合物分離可能導致銅之不均勻分佈及該組件中性質變化，但將銅與以鐵為主之粉末混合亦係可能的。可應用將擴散退火銅粒子或氧化銅粒子至該以鐵為主之粉末之任何已知方法，以及可應用藉由一有機黏結劑將銅粒子結合至以鐵為主之粉末。銅含量應介於0.5-3.0重量%，較好介於0.5-2.5重量%，更佳地介於0.5-2.0重量%。

石墨

為了提高機械性能，通常將石墨加入一P/M組合物中。石墨亦用作減少燒結體中氧化物含量之還原劑，進一步提高了機械性能。燒結製品中的碳含量取決於加入合金之以鐵為主之粉末組合物的石墨粉之含量。為了達到足夠的燒結組件性能，石墨含量應為組合物重量的0.4-0.9%，最好

0.5-0.9重量%。

潤滑劑

亦可加入一潤滑劑至將待壓實的合金之以鐵為主之粉末組合物中。在環境溫度下使用的潤滑劑之代表性實例係Kenolube®、乙烯雙硬脂醯胺(EBS)、金屬硬脂酸鹽諸如硬脂酸鋅，脂肪酸衍生物諸如油醯胺、硬脂酸甘油酯及聚乙烯蠟。

高溫下使用的潤滑劑之代表性實例(高溫潤滑劑)係聚醯胺、醯胺寡聚體、聚酯。所添加的潤滑劑之量通常達組合物重量的1%。

其他添加劑

根據本發明可視需要使用的其他添加劑包括硬質相材料、機械加工性促進劑及流動促進劑。

壓實與燒結

壓實可在環境溫度下或高溫下在達2000 MPa的壓力下在一單向壓製操作中進行，但通常該壓力係在400與800 MPa之間變化。

壓實後，在約1000°C至約1400°C溫度下對所得的組件進行燒結。在1050°C至1200°C溫度範圍內燒結導致成本有效地製造高性能組件。

本發明進一步由下列非限制性的實例進行說明

實例

此實例說明對於根據本發明由P/M組合物所產製的組件，可獲得與一具有較高含量的合金元素銅、鎳及鉬之材

料相同水準的高強度。

藉由將鋼熔體進行水霧化，產製一含有0.9重量%的鉬、0.9重量%的鎳及0.25重量%的錳的合金之以鐵為主之粉末。在96°C溫度下在潮濕氫氣氣氛下在一實驗室用爐中進行水霧化的粗粉末之退火。此外，將不同量的氧化亞銅加入該退火的粉末中，產生分別含有1重量%、2重量%及3重量%之擴散結合的銅之粉末。在乾燥氫氣之氣氛中在830°C下在實驗室用爐中進行擴散結合或退火。將該退火的粉末壓碎、研磨並篩選，所得的粉末具有95%的小於約180 μm 的粒子。

一第一參考組合物，組合物nr 10，係基於與2重量%的銅粉末及0.75重量%的石墨混合的以鐵為主之粉末Ancorsteel 737(從美國新澤西Hoeganaes公司購得)。

其他三種參考組合物，組合物11-13係與2%的銅粉末及分別為0.65%、0.75%及0.85%的石墨混合之含有0.6%的鉬、0.45%的鎳及0.3%的錳之以一預合金為主的粉末以鐵為主之粉末。

根據本發明之粉末組合物及參考材料係藉由加入不同量的石墨及0.8重量%的EBS潤滑劑進行製備。表1顯示不同的組合物。

表 1：經測試的組合物

組合物編號	鉬含量，粉末之重量%	鎳含量，粉末之重量%	錳含量，粉末之重量%	銅含量，粉末之重量%	石墨，組合物之重量%
1	0.9	0.9	0.25	1	0.65
2	0.9	0.9	0.25	1	0.75
3	0.9	0.9	0.25	1	0.85
4	0.9	0.9	0.25	2	0.65
5	0.9	0.9	0.25	2	0.75
6	0.9	0.9	0.25	2	0.85
7	0.9	0.9	0.25	3	0.65
8	0.9	0.9	0.25	3	0.75
9	0.9	0.9	0.25	3	0.85
10 [參考] Ancorsteel 737	1.25	1.40	0.42	2.1 (混合的)	0.75
11 [參考]	0.6	0.45	0.30	2	0.65
12 [參考]	0.6	0.45	0.30	2	0.75
13 [參考]	0.6	0.45	0.30	2	0.85

藉由在一 600 MPa 之壓實壓力下壓實該組合物產製根據 SS-EN 10002-1 的抗拉試驗棒。將該等樣品在一實驗室用帶爐中在 1120°C 燒結溫度下在 90% N₂/10% H₂ 氣氛中燒結 30 分鐘。

為了研究冷卻速率之影響，將半數的樣品在燒結後接受以 2°C/秒之冷卻速率之強制冷卻，然後在 200°C 下進行 60 分鐘回火，而另一半接受約 0.8°C/秒之正常冷卻速率。表 2 顯示與正常冷卻速率相應的結果，且表 3 顯示與強制冷卻速率相應的結果。

結果

根據 SS-EN 10002-1 測量了壓實及燒結樣品之間的尺寸變化以及抗拉強度，根據 EN ISO6507-1 測量了在 10 克負荷下微維氏硬度 (micro Vickers hardness)。

表 2：接受正常冷卻速率之樣品之尺寸變化、拉伸試驗及硬度試驗之測量結果

組合物編號	碳含量 (重量%)	氧含量 (重量%)	尺寸變化 (%)	抗拉強度 (MPa)	硬度， HV10
1, (1 重量% Cu)	0.65	0.011	-0.18	661	196
2, "	0.73	0.012	-0.17	655	199
3, "	0.83	0.011	-0.16	694	227
4, (2 重量% Cu)	0.59	0.009	0.01	836	264
5, "	0.71	0.010	0.00	778	319
6, "	0.78	0.011	-0.02	631	395
7, (3 重量% Cu)	0.65	0.012	0.27	860	351
8, "	0.71	0.011	0.21	696	356
9, "	0.83	0.012	0.11	625	367
10 [參考]	0.71	0.014	0.12	723	411
11 [參考]	0.64	0.009	0.31	732	291
12 [參考]	0.72	0.010	0.32	739	332
13 [參考]	0.80	0.011	0.32	711	339

表3：接受強制冷卻(燒結硬化)速率之樣品之尺寸變化、
拉伸試驗及硬度測試之測量結果

組合物編號	碳含量 (重量%)	氧含量 (重量%)	尺寸變化 (%)	抗拉強度 (MPa)	硬度， HV10
1, (1重量% Cu)	0.64	0.031	-0.06	1061	389
2, "	0.75	0.034	-0.05	1040	406
3, "	0.82	0.029	-0.08	998	400
4, (2重量% Cu)	0.65	0.033	0.11	1109	372
5, "	0.76	0.034	0.07	1036	386
6, "	0.83	0.029	0.03	953	388
7, (3重量% Cu)	0.63	0.030	0.33	1019	355
8, "	0.75	0.030	0.21	993	372
9, "	0.83	0.029	0.08	954	375
10 [參考]	0.74	0.032	0.14	980	394
11 [參考]	0.64	0.025	0.32	789	329
12 [參考]	0.73	0.024	0.32	801	359
13 [參考]	0.82	0.027	0.33	794	370

表2及表3顯示由組合物1-9所產製的樣品之燒結硬化樣品及以正常速率冷卻的樣品之抗拉強度及硬度值達到與由具有較高含量的昂貴合金元素諸如鎳及鉬的參考組合物10所產製的樣品相同的水準。

關於銅含量，由於銅價格較高亦期望其含量保持盡可能低；可看到由於碳含量變化，在量及差異方面，具有一3重量%的銅含量之組合物7-9之尺寸變化大大高於具有1重量%的銅含量之組合物1-3及具有2重量%的銅含量之組合

物4-6之尺寸變化。因此根據本發明銅含量應最好至多為3重量%、更佳地至多為2.5重量%，最佳地至多為2.0重量%。

關於組合物1-3，在正常冷卻速率期間尺寸變化量大於參考組合物10，然而由於碳含量該差異非常低，其正是該等結果亦同樣好之原因。然而，在強制冷卻速率期間，尺寸變化之量較小，差異亦較小。

關於組合物4-6，在正常冷卻期間尺寸變化之量幾乎為零且由於碳含量該差異亦非常低。在強制冷卻速率期間，尺寸變化之量稍微高些，但仍低於參考組合物10。該差異亦稍微高些，但因為該量同樣低，其並非一重要問題。

關於參考組合物11、12及13，可注意到獲得較低的抗拉強度，特別是接受強制冷卻之樣品。此外，與根據本發明之組合物相比，該尺寸變化同樣高。

尺寸變化

壓實及燒結樣品之間的尺寸變化應小於 $\pm 0.35\%$ ，較好小於 $\pm 0.3\%$ ，更佳地小於 0.2% 。

抗拉強度

當接受快速冷卻及回火時，較好該抗拉強度應高於900 MPa，且較佳高於920 MPa。

五、中文發明摘要：

一種與 0.75-1.1 重量%的鎳、0.75-1.1 重量%的鉬及至多 0.45 重量%的錳預合金化之水霧化的以鐵為主之粉末，其進一步包括 0.5-3.0 重量%、較好 0.5-2.5 重量%及最佳地 0.5-2.0 重量%的銅及不可避免的雜質，其餘係鐵。

六、英文發明摘要：

A water-atomized iron-based powder pre-alloyed with 0.75-1.1% by weight of Ni, 0.75-1.1% by weight of Mo and up to 0.45% by weight of Mn and further including 0.5-3.0%, preferably 0.5-2.5% and most preferably 0.5-2.0% by weight of Cu and inevitable impurities, the balance being Fe.

十、申請專利範圍：

1. 一種與鎳及鉬預合金化之水霧化的以鐵為主之粉末，其中鎳及鉬之含量為：
0.75-1.1重量% 鎳；
0.75-1.1重量% 鉬；及
錳<0.45重量%；
該以鐵為主之粉末進一步包括0.5-3.0重量%，較好0.5-2.5重量%，且最佳0.5-2.0重量%的銅及不可避免的雜質，其餘係鐵。
2. 如請求項1之水霧化以鐵為主之粉末，其中鉬之含量係大於0.8重量%，較好大於0.85重量%。
3. 如請求項1或2之水霧化以鐵為主之粉末，其中錳含量係小於0.35重量%。
4. 如請求項1或2之水霧化的以鐵為主之粉末，其中至少一部分或全部銅擴散結合於鎳及鉬合金的鐵粉末之表面。
5. 如請求項4之水霧化的以鐵為主之粉末，其中所有銅係擴散結合於與鎳及鉬合金的鐵粉末之表面。
6. 如請求項1或2之水霧化的以鐵為主之粉末，其中至少一部分或全部銅利用一黏合劑黏結於與鎳及鉬合金的鐵粉末之表面。
7. 如請求項6之水霧化的以鐵為主之粉末，其中所有銅利用一黏合劑黏結於與鎳及鉬合金的鐵粉末之表面。
8. 如請求項1或2之水霧化以鐵為主之粉末，其中至少一部分或全部銅係與鎳及鉬合金的鐵粉末混合。

9. 如請求項8之水霧化的以鐵為主之粉末，其中所有銅係與鎳及鉬合金的鐵粉末混合。
10. 如請求項1或2之水霧化以鐵為主之粉末，其中鎳及鉬合金的鐵粉末中碳含量至多為0.02重量%。
11. 如請求項1或2之水霧化的以鐵為主之粉末，其中鎳及鉬合金的鐵粉末中氧含量至多為0.25重量%，較好至多為0.2重量%，更佳至多為0.15重量%。
12. 一種以合金鐵為主之粉末組合物，其包括根據請求項1-11中任一項之水霧化的以鐵為主之粉末、0.4-0.9重量%之量，較好0.5-0.9重量%的石墨、潤滑劑及視需要之其他添加劑。
13. 一種以合金鐵為主之粉末組合物，其含有根據請求項1之水霧化的以鐵為主之粉末、0.4-0.9重量%、較好0.5-0.9重量%之量得石墨、潤滑劑及視需要之其他添加劑，其中石墨、潤滑劑及視需要知其他元素中之至少一者係黏結於與鎳及鉬合金的鐵粉末之表面。
14. 一種產製組件之方法，包括：
 - a. 提供一如請求項12或13之粉末組合物，
 - b. 壓實該粉末組合物；及
 - c. 一在還原或中性氣氛中在等於或低於一大氣壓力下及在一高於1000°C之溫度下燒結該壓實的粉末組合物。
15. 如請求項14之方法，其中在b)中該壓實壓力達2000 MPa，較好該壓實壓力在400-800 MPa之範圍內。
16. 如請求項14或15之方法，其中在c)中該燒結溫度在1000°C

至 1400°C 之溫度範圍內，較好在 1050°C 至 1200°C 之溫度範圍內。

17. 一種燒結組件，係由根據請求項 12 或 13 之以合金鐵為主之粉末組合物所產製。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)