

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B22F 1/00

C22C 33/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99802316.7

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1116944C

[22] 申请日 1999.1.21 [21] 申请号 99802316.7

[30] 优先权

[32] 1998.1.21 [33] SE [31] 9800154-8

[86] 国际申请 PCT/SE99/00092 1999.1.21

[87] 国际公布 WO99/37424 英 1999.7.29

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.21

[71] 专利权人 赫加奈斯公司

地址 瑞典赫加奈斯

[72] 发明人 J·阿威德森 O·艾里克森

审查员 杨永红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用于制造烧结产品的钢粉

[57] 摘要

本发明涉及一种制备具有抗拉强度 750Mpa 的烧结产品的方法，包括下列步骤：在至少 600Mpa 的压力下压制水雾化的、退火的铁基粉末，所述铁基粉末含有(用重量%表示)：Cr 2.5-3.5，Mo 0.3-0.7，Mn 0.09-0.3，O<0.2，C<0.01，余量为铁，不可避免的杂质量不大于 1%，在最高 1220℃ 的温度下烧结所压制的坯体。本发明还涉及在所述方法中使用的退火粉末以及所述烧结产品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种水雾化的、退火的铁基粉末，包括，以重量%表示：

Cr 2.5-3.5

Mo 0.3-0.7

Mn 0.09-0.3

Cu <0.10

Ni <0.15

P <0.02

N <0.01

V <0.10

Si <0.10

W <0.10

O <0.25

C <0.01

余量为铁和不大于 0.5%的不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 的水雾化的、退火的铁基粉末，包括，以重量%表示：

Cr 2.7-3.3

Mo 0.4-0.6

Mn 0.09-0.25

O <0.15

C <0.007

余量为铁和不大于 0.2%的不可避免的杂质。

3. 制备抗拉强度至少 750Mpa 的烧结产品而无需随后的热处理的方法，包括下列步骤：

水雾化一种铁基粉末，所述粉末含有根据上述权利要求中任一项的含量的合金元素 Cr、Mo 和 Mn；

退火所述水雾化的粉末；

加入石墨和任选至少一种合金元素，所述合金元素选自由 Cu、P、B、Nb、V、Ni 和 W 组成的组中，其含量由所述烧结产品的最终用途确定；

把所退火的粉末在至少 600Mpa 的压力下压块；

使所压制的坯体经过烧结。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中，所述还原在  $H_2$  和可控含量的  $H_2O$  的存在下的还原气氛下在大气压下进行。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中，所述还原在基本为惰性气氛和 CO 排空的条件下在低压下进行。

6. 根据权利要求 3-5 的任一项的方法，其中，退火前水雾化粉末的 O:C 重量比在 1 和 4 之间，碳含量在 0.1-0.9wt%。

7. 根据权利要求 3-6 的任一项的方法，其中，在压制步骤之前，向所述粉末中加入石墨的量为 0.25-0.65wt%。

8. 根据权利要求 3-7 的任一项的方法，其中，对于 Cr 含量为 3-3.5wt% 的粉末，石墨的量为 0.25-0.5wt%。

9. 根据权利要求 3 的方法，其中，所述烧结温度最高 1220°C。

10. 根据权利要求 3 的方法，其中，所述烧结时间小于 60 分钟。

11. 一种根据权利要求 5-8 的任一项的方法制备的烧结产品，其中结合的碳含量至少 0.25%。

### 用于制造烧结产品的钢粉

本发明涉及一种铬基合金钢粉末。更具体地，本发明涉及一种低氧、低碳的合金钢粉末，除了含有铁和铬以外，还含有 Mo 和 Mn，以及涉及这种粉末的制备方法。本发明还涉及用这种粉末制备烧结部件的方法以及所述烧结部件。

近来已经发展了强化材料的各种技术，用于通过粉末冶金由各种合金钢粉末生产烧结的机械零件。例如，在美国专利 4 266 974 和 EP 0 653 262 中提出在低氧、低碳的铁粉中使用合金元素铬、钼和锰。在这两个公开文件中的原料是水雾化并还原退火的粉末。所述美国公开文件提出了为了获得低氧低碳含量的最重要步骤是退火步骤，所述退火步骤优选应该在减压下进行，特别是通过真空感应加热。所述美国专利还提出还原退火的其它方法存在限制其工业规模安装的缺点。在所述 EP 申请中没有提到关于所述还原退火的任何方面。根据所述美国专利的合金元素的有效量为在 0.2-5.0wt% 之间的铬、0.1-7.0wt% 的钼、0.35-1.50wt% 的锰。所述 EP 公开文件提出所述有效量应该为 0.5-3wt% 之间的铬、0.1-2wt% 之间的钼和最多 0.08wt% 的锰。根据所述美国专利的发明的目的是提供一种粉末，满足在所述烧结体中所述粉末的可压缩性和模压性能高、热处理性能（如渗碳）和淬透性好的要求。在使用 EP 发明申请时的严重缺点是不能使用便宜的废料，因为这种废料通常含有超过 0.08wt% 的锰。在所述 EP 申请中提出为了减少 Mn 含量到不大于 0.08wt% 的水平，必须使用一种特殊的处理。另一个问题是没有提到任何还原退火和在含有对氧化敏感的元素（如铬、锰）的水雾化铁粉中获得低氧和低碳含量的可能性。在这方面给出的唯一信息似乎是在实施例 1 中，提出了必须进行最后的还原。

简而言之，本发明涉及一种铬基低氧、低碳的铁粉，含有 2.5-3.5wt% 的铬、0.3-0.7wt% 的钼和 0.09-0.3wt% 的锰。这种组成可以从便宜的水

雾化并经还原退火的原料生产具有优异机械性能的烧结部件。

令人意外地发现,用根据本发明的粉末制造的烧结产品具有高抗拉强度、高韧性和高的尺寸精确度的组合。更令人惊奇的是可以获得这些性质而没有对所述烧结产品的热处理。因此发现可以用成本有效的烧结设备,如高产量带式炉,在约 1120°C 约 30 分钟的烧结时间可以获得具有至少 800Mpa 的抗拉强度和至少 19 J 的冲击强度的烧结产品。

优选的是 Cr 的量在 2.7-3.3wt%之间变化, Mo 的量在 0.4-0.6wt%之间变化, Mn 的量在 0.09-0.3wt%之间变化。

通过使具有上述合金元素组成的钢锭经过任何已知的水雾化方法可以容易地生产本发明的合金钢粉末。优选的是所述水雾化粉末以这样一种方式制备,即在退火前,所述水雾化粉末具有重量比 O: C 在 1 和 4 之间,优选在 1.5-3.5 之间,最优选在 2-3 之间,碳含量在 0.1-0.9wt%之间。对于根据本发明的进一步加工,这种水雾化的粉末可以根据 PCT/SE97/01292 (在本文中引作参考)中所述的方法退火,该方法更具体地涉及一种包括下列步骤的方法:

- a) 制备一种水雾化粉末,基本组成为铁和任选的至少一种选自自由铬、锰、铜、镍、钒、铌、硼、硅、钼和钨组成的组中的合金元素;
- b) 在至少含有 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的气氛中退火所述粉末;
- c) 测量在脱碳过程中形成的至少一种碳的氧化物的浓度;或者
- d) 或者在炉的纵向上相互之间处于一个预定距离的至少 2 点基本同时测量氧分压;或者
- e) 测量根据 c) 的浓度并结合测量在所述炉内的至少一点的氧分压;
- f) 在所述测量的帮助下,在脱碳气氛中调节 H<sub>2</sub>O 气的含量。

在共同未决的瑞典申请 9800153-0 中提出了可以用于制备低氧、低碳的铁基粉末(具有低含量的易氧化合金元素)的另一种方法。这种方法包括下列步骤:

- 在基本为惰性气氛中在一个气密性炉中装填水雾化粉末并关闭该

炉;

- 提高炉温度, 优选通过直接电加热或气体加热到 800-1350°C;
- 监测 CO 气体的形成量的增加, 并且在观察到 CO 的形成明显增大时, 从炉内排空气体。
- 在 CO 的形成量增大停止时, 冷却所述粉末。

然后把所退火的低氧、低碳粉末与石墨粉末和任选的至少一种合金元素混合, 所述合金元素选自由 Cu、P、B、Nb、V、Ni 和 W 组成的组中, 其加入量取决于烧结产品的用途。石墨的加入量通常在所述铁基粉末重量的 0.15-0.65wt%之间变化, 以及一种润滑剂, 如硬脂酸锌或 H-蜡, 加入量最多为所述铁基粉末的重量的 1%。然后把这种混合粉末在传统的压制压力, 即 400-800Mpa 的压力下压块并在 1100-1300°C 之间的温度下烧结。但是, 优选地并且最出乎意料地, 用根据本发明的粉末制造的产品在所述粉末在低温, 即低于 1220°C 的温度, 优选低于约 1200°C 或者甚至低于约 1150°C 的温度下, 相对较短的烧结时间, 即 1 小时以下 (如 45 分钟) 烧结时, 也表现出优异的机械性能。通常所述烧结时间约为 30 分钟。

在本发明的合金钢粉末和烧结体中的各个组分限制在某一范围内的原因如下:

在所述合金钢粉末中 C 含量不大于 0.01% 的原因是因为 C 是一种通过在渗入钢中时形成固溶体来硬化铁素体基质的元素。如果碳 (C) 含量超过 0.01wt%, 所述粉末硬化显著, 这将导致将用于工业用途的粉末的压缩性能太差。

烧结产品中的 C 量由与本发明合金钢粉末混合的石墨粉末的量决定。典型地, 所述粉末中石墨的加入量在 0.15-0.65wt%之间。对于 Cr 含量在 3-3.5wt%之间的粉末, 石墨的加入量略低并且优选在 0.15-0.5 之间。在所述烧结制品中的 C 含量基本与加入到所述粉末中的石墨量相同。

对于合金钢粉末和烧结体, 下列组分的限制量是相同的。

组分 Mn 通过改进淬透性并通过固溶强化改善钢的强度。然而, 如果 Mn 的量超过 0.3%, 通过固溶强化, 所述铁素体硬度增大, 这又导致粉末

的可压缩性差。如果所述 Mn 量小于 0.08, 使用 Mn 含量通常高于 0.08% 的便宜的废料是不可能, 除非在钢的制造过程中进行减少 Mn 的特殊处理 (参考 EP 653 262 第 4 页, 42-44 行)。因此, 根据本发明的 Mn 的优选量为 0.09-0.3%。与低于 0.007% 的 C 含量结合, 这种 Mn 含量范围得到最有意义的结果。

组分 Cr 在钢粉中是合适的合金元素, 因为它提供具有改善淬透性的烧结产品但不会明显增大铁素体硬度。为了获得足够的烧结后强度, 2.5% 或更多的 Cr 含量是优选的。Cr 含量高于 3.5% 会产生形成氧化物和/或碳化物的问题。此外, 如果 Cr 含量超过 3.5wt%, 对于所述烧结产品的实际应用来说, 其淬透性变得太高。在所附图 1 中进一步提出了选择 2.5-3.5% 的 Cr 的狭窄范围对于获得高抗拉强度和冲击强度的组合的重要性。

组分 Mo 用于通过改善淬透性并通过溶解和沉淀硬化改善钢的强度。低于 0.3% 的 Mo 含量对于所述性能仅有微小的作用。此外, 优选的是 Mo 含量应该不超过 0.7%, 因为该合金元素成本高。

一般来说, 需要低含量的, 即含量低于 0.01 的 S 和 P 来获得高强度烧结体和可压缩性高的粉末, 根据本发明的粉末中的 S 和 P 含量是低于 0.01wt%。

组分 O 对于所述烧结体的机械强度有很大影响, 一般来说, 优选的是 O 含量应该保持尽可能低。O 与 Cr 形成稳定的氧化物, 这使得合适的烧结机制被阻止。因此, 优选的是 O 含量不超过 0.2%。如果 O 含量超过 0.25%, 会产生大量氧化物。

所压制的坯体的烧结优选在低于 1220°C, 更优选低于 1200°C, 最优选低于 1150°C 的温度下进行。如在下列实施例中公开的, 在低至 1120°C 的温度仅烧结 30 分钟, 获得了出乎意料的优良抗拉强度而没有任何随后的热处理。在高温, 即高于 1220°C 烧结会导致成本不希望地增大, 这使得根据本发明的粉末和方法在工业观点来看非常吸引人。

低于 0.5°C/秒的冷却速度导致铁素体的形成, 超过 2°C/秒的冷却速度导致马氏体形成。取决于所述铁粉的组成和石墨的加入量, 带式炉典型的冷却速度即 0.5-2°C/秒导致完全的贝氏体组织, 这对于强度和韧性

的良好组合是理想的。在本文中，还应该提出，根据本发明的烧结优选在带式炉中进行。

通过下列实施例进一步说明本发明。

#### 实施例 1

如在专利申请 PCT/SE 97/01292 中所述的一样，水雾化并退火具有 Cr 含量在 2-3wt% 之间，Mo 含量为 0.5wt%，Mn 含量为 0.11wt% 的钢粉。石墨 (C-UF<sub>4</sub>) 的加入量从 0.3 变化到 0.7wt%，并加入 0.8wt% 的润滑剂，H 蜡。把所述粉末在 700Mpa 下压块，然后在 1120°C 下在 90%N<sub>2</sub>/10H<sub>2</sub> 的气氛下烧结。下表 1、2 和 3 公开了所制备产品的生坯密度 (GD)、尺寸变化 (dl/L)、硬度 (Hv10)、抗拉强度 (TS)、屈服强度 (YS) 和冲击能量 (夏氏冲击能)。

表 1

粉末: 2Cr 0.5Mo 0.11Mn

石墨加入量%	GD g/cc	dl/L	Hv10	TS MPa	YS MPa	夏氏冲击能 J
0.3	7.14	-0.072	200	669	521	23.5
0.4	7.11	-0.085	210	720	538	20.8
0.5	7.12	-0.072	221	761	576	21.2
0.6	7.10	-0.056	237	808	612	18.6
0.7	7.12	-0.025	261	861	698	16.8

表 2

粉末: 2.5Cr 0.5Mo 0.11Mn

石墨加入量%	GD g/cc	dl/L	Hv10	TS MPa	YS MPa	夏氏冲击能 J
0.3	7.13	-0.089	218	731	534	25.8
0.4	7.12	-0.077	227	762	561	22.1
0.5	7.11	-0.065	251	814	595	20.4
0.6	7.11	-0.044	268	877	679	18.5
0.7	7.07	-0.019	361	1007	732	16.1



表 3

粉末: 3Cr 0.5Mo 0.11Mn

石墨加入量%	GD g/cc	d1/L	Hv10	TS MPa	YS MPa	夏氏冲击能 J
0.3	7.10	-0.106	234	754	526	24.0
0.4	7.10	-0.076	247	804	563	20.7
0.5	7.10	-0.034	257	856	623	18.0
0.6	7.09	-0.001	315	969	704	16.4
0.7	7.04		508		685	15.6

## 实施例 2

太高的 Mn 含量由于通过固溶强化增大了铁素体硬度, 对可压缩性有不利的影 响。这表示于表 2, 表 2 表示了用润滑的模具在 600Mpa 下 Fe-3Cr-0.5Mo 粉末的可压缩性。

表 4

粉末	C (%)	O (%)	Mn (%)	GD (g/cc)
A	<b>0.003</b>	0.12	0.09	7.00
B	0.004	0.14	0.12	6.98
C	0.004	0.13	0.18	6.90
D	0.004	0.13	0.28	6.81

