

國科會補助提升產業技術及人才培育研究計畫成果精簡報告

學門領域：金屬材料科技

計畫名稱：添加磷化物對燒結件密度及機械性質之影響

計畫編號：NSC 93-2622-E-002-020-CC3

執行期間：93年05月01日至94年04月31日

執行單位：國立台灣大學材料科學與工程學研究所

主持人：黃坤祥

參與學生：

| 姓名 | 年級 (大學部、碩士班、 博士班) | 已發表論文或已申請 之專利(含大學部專題研 究論文、碩博士論文) | 工作內容 |
|-----|-------------------------|--|----------------|
| 吳明偉 | 博士班二年級 | | 實驗執行、數據分析、報告撰寫 |

合作企業簡介

合作企業名稱：連鴻企業股份有限公司

計畫聯絡人：廖偉博

資本額：2000萬元

產品簡介：燒結粉末冶金產品

網址：lenco@ms15.hinet.net 電話：(037)683789

研究摘要(500字以下)：

人才培育成果說明：培育一位在粉末冶金專業具專長之研究生

1. 技術研發成果說明：在粉末冶金常用之CrM合金鋤粉中添加4%Ni與2Ni₂Cu可使燒結後(冷卻速率為0.1°C/s)之機械性質大幅上升，兩成分在1120°C燒結後之強度皆超過800MPa，而硬度則超過HRC 27，延性約1.5%。而1250°C燒結後之強度皆超過1100MPa，而硬度則超過HRC 38，延性約1.4%。
2. 技術特點說明：此製程不用加速燒結爐之冷卻速率，也不用使用昂貴之成形技術達到高生胚密度，故相當經濟。
3. 可利用之產業及可開發之產品：高強度粉末冶金結構件

推廣及運用的價值：如增加產值、增加附加價值或營利、增加投資/設廠、增加就業人數……等。

添加磷化物對燒結件密度及機械性質之影響

計畫編號：NSC 93-2622-E-002-020-CC3

執行期限：93年05月01日至94年04月31日

主持人：黃坤祥 國立台灣大學材料科學與工程學系教授

E-mail: kshwang@ccms.ntu.edu.tw

主要計畫參與人員：吳明偉 研究生

摘要—傳統粉末冶金製程可大量生產淨形(net-shape)之機械或構造件零件，由於現今對機械零件之機械性質要求相當精密且嚴苛，故為了提升粉末冶金零件之競爭力，增加燒結零件之機械性質與降低生產成本是相當重要的。燒結硬化技術可使燒結後之鐵基零件不需經熱處理即可得到高比例之麻日散鐵組織，故性質極佳且成本低。本研究將探討在CrM預合金粉中(3Cr-0.5Mo)添加Ni、Cu、Mo、P等合金元素在不同燒結溫度與合金元素添加下所得之顯微組織與機械性質。

結果顯示，在未採用昂貴的成形方式或加速冷卻系統之製程條件下，添加磷於CrM中雖不會使燒結密度大幅上升，但經1250°C燒結後卻可有效提升麻日散鐵之硬度，可使燒結後之硬度與微硬度分別高於HRC 42與Hv 600，但由於組織具有嚴重之脆性，因此強度並不十分優異。較佳之方式為添加4Ni或2Ni2Cu於CrM粉中，其經1120°C或1250°C燒結後之抗拉強度皆分別超過800MPa、1100MPa，而硬度分別超過HRC 27與38。此兩種成分之試片若以加速冷卻之方式製作，其機械性質預期將可再大幅提昇。

I. 介紹

粉末冶金製程可應用於大量生產的工件，其中以鐵基材料佔最大量，而為提升其競爭力，許多研究皆探討提升鑄的機械性質的方法，如改變成形方式而提高生胚密度^[1-2]、添加不同種類與比例之合金元素(如：Cr^[1-2]、Ni^[3]、Mo^[4]、Cu^[5]、Mn^[6]、P^[7]等元素)、高溫燒結^[1,2]加速合金均質化等方式來提升P/M鑄之機械性質，這些方式皆可有不同的提升效果。

而粉末冶金鑄材與傳統鑄造鑄之最大不同是粉末冶金鑄多使用Ni、Mo、Cu等合金元素，但由於Cu、Ni較貴，故會提升原料粉末的成本。而鉻雖然相當便宜且硬化能極高，但由於其極高的親氧性，故在燒結時不易還原其表面氧化物而促進燒結，所以早期較少應用在粉末冶金鑄中。而1998新發展出之CrM預合金粉(3%Cr-0.5Mo)^[8]在許多研究中^[1-2]皆指出其可在氬氣混合氣1120°C下成功燒結。

而本實驗嘗試以CrM粉為主成分，添加Ni、Cu、P等合金元素，藉以瞭解添加合金元

素對粉末低合金鑄之微結構與機械性質的影響。

II. 實驗程序

表格2-1為各種拉伸試棒生胚之成分及其代號，其中CrM為Höganäs公司開發出來Astaloy CrM預合金粉，此預合金鑄粉之性質相當優異^[1-2]。而鑄粉採用A635、鎳粉為Ni123、鉬粉採用Mo 901，而磷的添加則以Fe₃P粉來添加。先將不同成分的生胚在550°C下持溫15分鐘進行熱脫脂，除去潤滑劑後，在1120°C與1250°C下持溫1小時進行燒結，其氣氛皆為91N₂-9%H₂，而在900到300°C之間的冷卻速率為0.1°C/sec。將燒結後之試片以每分鐘10°C升溫到230°C後持溫1小時進行回火。

將燒結體進行機械性質分析、金相、破斷面觀察與碳含量和合金元素分佈之分析。將試片經過研磨及拋光後以腐蝕液2%硝酸加4%picric acid(100ml酒精+4g picric acid+2ml硝酸)腐蝕，後置於OM、SEM與EPMA下進行分析。

表 2-1 五種拉伐諾棒之成分與代號

| 代號 | SAMPLE 成分 |
|----|----------------------------|
| A | CrM + 0.5%C |
| B | CrM + 0.5%C + 2.5Mo |
| C | CrM + 0.5%C + 1.5Mo2Ni0.6P |
| D | CrM + 0.5%C + 2Ni2Cu |
| E | CrM + 0.5%C + 4Ni |

III. 結果與討論

3-1 燒結密度與尺寸變化：

由表 3-1 中可知 1120°C 燒結後 CrM 之密度與尺寸變化皆相當小，CrM+2.5Mo 則輕微上升，其中 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 由於有液相形成故導致之胚體膨脹 (swelling) 現象，而使密度下降、尺寸變大。而對 CrM+2Ni2Cu 而言添加 2wt% 鉍雖然有液體形成而導致膨脹，但由於鎳可促進緻密化，因此可抵銷鉍之效應，故其密度與尺寸幾乎不變。由於鎳可幫助緻密化，故 CrM+4Ni 之密度與尺寸收縮最高。而在 1250°C 燒結後所有成分皆發生收縮，其中 CrM+4Ni 之密度可達 7.02g/cm³ 與尺寸收縮最高。

表 3-1 五種成分之拉伐諾棒在燒結後之密度與尺寸變化

| 成分 | 1120°C | 1120°C | 1250°C | 1250°C |
|------------------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|
| | 尺寸變化 (%) | 燒結密度 (g/cm ³) | 尺寸變化 (%) | 燒結密度 (g/cm ³) |
| CrM | -0.15 | 6.88 | -0.80 | 6.94 |
| CrM+2.5Mo | 0.03 | 6.83 | -0.27 | 6.89 |
| CrM+2Ni1.5Mo0.6P | 0.81 | 6.73 | -0.86 | 6.95 |
| CrM+2Ni2Cu | -0.09 | 6.86 | -0.71 | 6.94 |
| CrM+4Ni | -0.53 | 6.93 | -1.28 | 7.02 |

3-2 顯微組織、合金分佈與顯微硬度：

由於燒結後之冷卻速率較慢，因此 CrM 在

1120°C 與 1250°C 燒結後之顯微組織多為變韌鐵，如圖 3-1 所示，而少部分為波來鐵與肥粒鐵，其微硬度平均為 191。

而 CrM+2.5Mo 由於添加了 2.5Mo 有利於使其 CCT 圖之 C 曲線向右移，因此組織幾乎全部為變韌鐵，其在 1120°C 燒結後之微硬度平均為 Hv 271，1250°C 燒結後則約為 Hv 298，而組織中亦可發現鉍聚集的現象，此區域即使在 1250°C 燒結後仍可發現，如圖 3-2 所示。而由 Mo mapping 中亦可知 Mo 仍未均勻，此區域之微硬度約為 Hv 175，在圖 3-2 中為白色區域。

而 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 之試片在經 1120°C 燒結後具有兩種顯微組織，粉末中心多為極細的波來鐵或變韌鐵，其微硬度為 Hv 290，而位於粉末外圍或燒結頸部則多為麻口散鐵，微硬度為 Hv 589。而此微結構中仍有鉍聚集之區域，此由 Mo 分佈亦可證明。而由圖 3-3 可知在 1250°C 燒結後之組織為相當均勻之麻口散鐵，微硬度高達 Hv 590，且孔隙明顯圓化，而由組織與合金分佈可知並無鉍聚集之團塊，故磷的存在似乎可以幫助鉍之均質化。

而 CrM+2Ni2Cu 經 1120°C 與 1250°C 燒結後之顯微組織，其中在 1120°C 燒結後其原始粉末中心之組織多為變韌鐵，其微硬度約為 Hv 329，而粉末外圍與孔隙周圍則為麻口散鐵，微硬度為 Hv 435，而由合金元素分佈可知在 1120°C 燒結後其鉍與鎳分佈並不均勻，且主要集中在粉末外圍，但並未發現包圍原始粉末外圍之富鎳肥粒鐵，此乃由於 CrM 有預合金 3wt% 鉻，由於鉻可抑制富鎳區排斥碳之現象，故粉末外圍並未發現富鎳肥粒鐵之存在。

而在 1250°C 燒結後，由於高溫燒結有利於合金均質化，故粉末內部所含之合金元素比例會提高，因此在冷卻後變韌鐵之比例會減少，而以麻口散鐵取代之，如圖 3-4 所示。

而 CrM+4Ni 經 1120°C 燒結後會有三種不同之組織，原始粉末內部多為細波來鐵或變韌鐵，其微硬度約為 Hv 299，而粉末外圍或孔隙

磨圓則有兩種組織，此兩種組織為富鎳肥粒鐵（如圖 3-5 之合金元素分佈可知鎳在樣品表面擴散至原始粉末表面，但低硬度的富鎳肥粒鐵並未形成。

而在 1250°C 燒結後，粉末內部之波來鐵與變韌鐵大幅減少，只會殘留微量變韌鐵。而富鎳肥粒鐵會完全消失，此時整體組織幾乎全部為麻日散鐵，微硬度可達 Hv 452，且高溫燒結後孔隙明顯圓化，此由圖 3-6 可知。

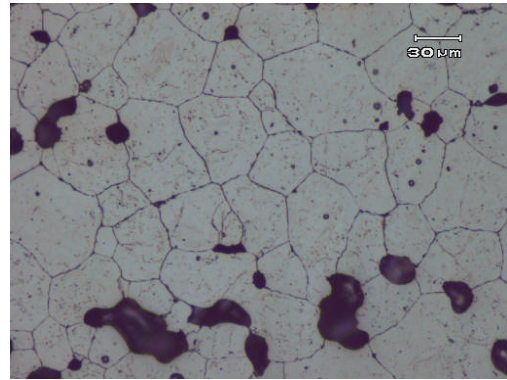


圖 3-3 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 經 1250°C 燒結後之顯微組織

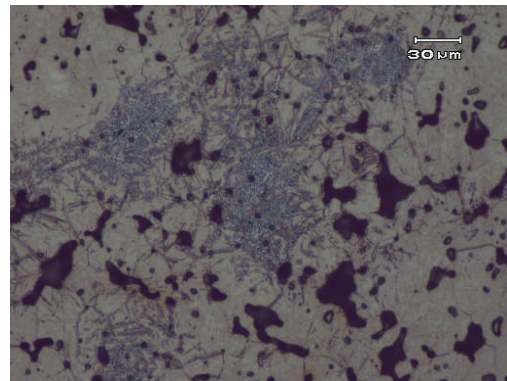


圖 3-4 CrM+2Ni2Cu 經 1250°C 燒結後之顯微組織

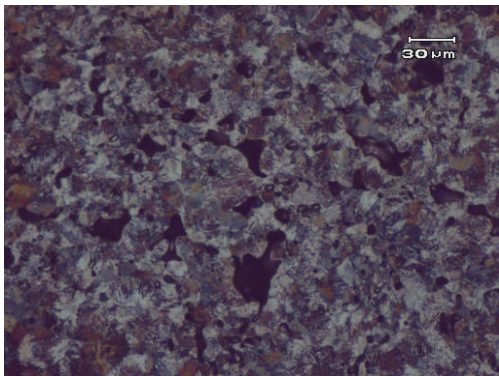


圖 3-1 CrM 經 1250°C 燒結後之顯微組織

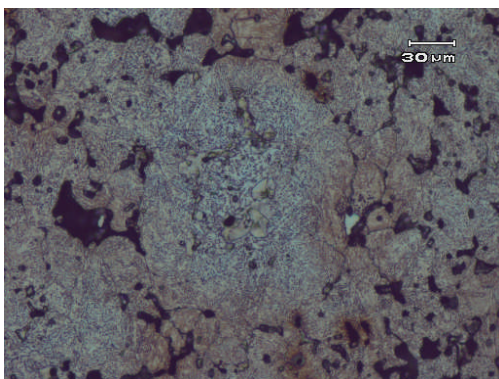


圖 3-2 CrM+2.5Mo 經 1250°C 燒結後之顯微組織

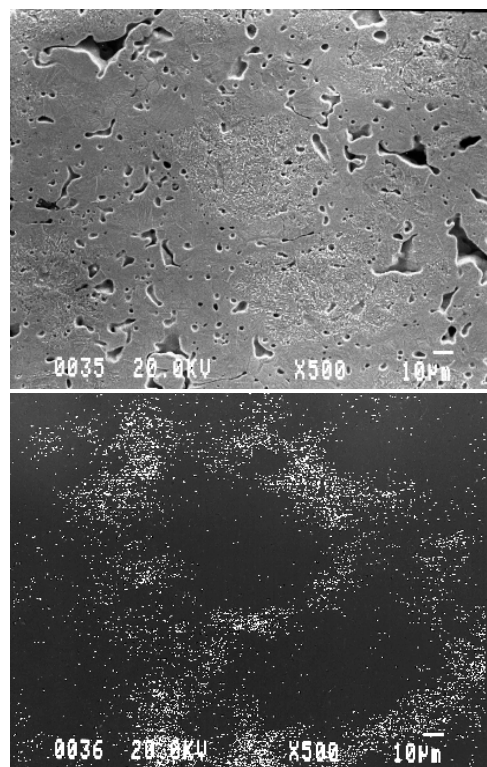


圖 3-5 CrM+4Ni 在 1120°C 燒結後之 Ni 分佈

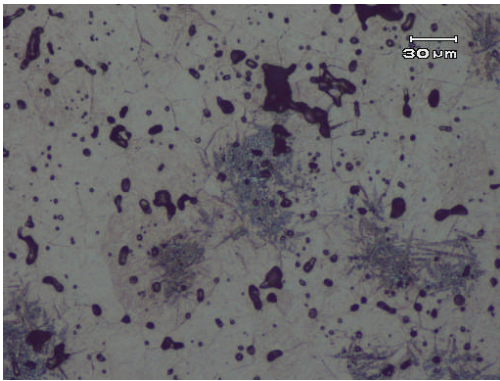


圖 3-6 CrM+4Ni 經 1250°C 燒結後之顯微組織

3-3 機械性質與碳含量分析:

由表 3-2 與 3-3 可知三種成分在 1120°C 燒結後之碳含量皆 0.45wt% 附近，而 1250°C 燒結後則約為 0.35wt%，此乃因為高溫燒結較容易發生脫碳，因此碳含量之控制較為困難。

而由於燒結後之冷卻速率只有 0.1°C/s，所以 CrM 在兩個燒結溫度之硬度與強度皆相當低，此與一般文獻相比較其性質大幅偏低，此乃由於文獻中^[1-2]之數據通常是將 CrM 以新式成形方式(如:溫壓成形、高速壓製成形與雙壓雙燒製程)使生胚密度高於 7.3g/cm³，且冷卻速率至少高達甚至高達 2-3°C/s，燒結溫度亦採用 1250°C 之高溫燒結，故雖然可使抗拉強度高於 1400MPa，但製程所需之費用則相當昂貴，並不十分經濟。

而 CrM+2.5Mo 由於在 1120°C 或 1250°C 燒結後，其 Mo 分佈皆無法分佈均勻而有 Mo 聚集之現象，故銅之功能並無法完全發揮。且雖然與 CrM 相比其具有較高比例之變韌鐵，但由於密度仍低，故在 1120°C 燒結後其強度幾乎不變，但 1250°C 燒結後其強度仍可提升到 806MPa。

其中 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 雖然在 1120°C 燒結後之硬度只有 HRC 21，但在 1250°C 燒結後則大幅提升到 HRC 43 左右，是本研究中硬度的最高值，其硬度甚至比 CrM+2Ni2Cu 與 CrM+4Ni 兩個成分還高。但此成分之強度卻異常的低，此乃由於其組織使具有相當嚴重的脆性所致。

而 CrM+2Ni2Cu 與 CrM+4Ni 兩個成分在 1120°C 或 1250°C 燒結後皆可得到相當好之機械性質，尤其在 1250°C 燒結後兩個成分皆具有超過 1100MPa 之抗拉強度且延性仍有 1% 以上，此乃由於其組織幾乎全部為麻口散鐵所致，此製程僅單純添加少數合金元素即可使傳統粉末冶金錘得到超過 1000MPa 之抗拉強度，且此製程並不需額外改良成型機或燒結爐加裝加速冷卻系統，故相當經濟。

表 3-2 三種成分之拉拔試棒在 1120°C 燒結後之機械性質與碳含量

| Composition | Hardness (HRC or HRB) | Tensile Strength (MPa) | Elonga tion (%) | Carbon content (wt%) |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| CrM | 83.7 | 474 | 1.5 | 0.456 |
| CrM+2.5Mo | 12.5 | 469 | 0.9 | 0.462 |
| CrM+2Ni1.5 Mo0.6P | 21.0 | 494 | 1.0 | 0.421 |
| CrM+ 2Ni2Cu | 27.9 | 866 | 1.4 | 0.458 |
| CrM+4Ni | 27.8 | 849 | 1.6 | 0.463 |

表 3-3 三種成分之拉拔試棒在 1250°C 燒結後之機械性質與碳含量

| Composition | Hardness (HRC or HRB) | Tensile Strength (MPa) | Elonga tion (%) | Carbon content (wt%) |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| CrM | 86.2 | 552 | 2 | 0.371 |
| CrM+2.5Mo | 21.3 | 806 | 1.1 | 0.352 |
| CrM+2Ni1.5 Mo0.6P | 42.9 | 447 | 0.5 | 0.320 |
| CrM+ 2Ni2Cu | 38.3 | 1135 | 1.4 | 0.374 |
| CrM+4Ni | 39.4 | 1237 | 1.8 | 0.378 |

3-4 破斷面觀察與分析

CrM 在 1120°C 燒結後之破斷模式為位於燒結頸部之延性破裂，但因其燒結頸部皆相當小，故所能承受之應力相當低，此使得其抗拉

強度只有 474MPa。而在 1250°C 燒結後之破斷面(如圖 3-7 所示)仍呈現位於燒結頸部之延性破裂，雖然其燒結頸部與酒窩狀組織比 1120°C 燒結後略大，但由於其組織仍然為細波來鐵與變韌鐵，故抗拉強度只提升到 552MPa。

圖 3-8 為 CrM+2.5Mo 在燒結後之破斷面，其中在 1120°C 燒結後其組織雖與 CrM 有輕微不同，但破斷模式仍樣為位於頸部之延性破裂，且其頸部與酒窩狀組織亦相當小，此使其抗拉強度相當低。而在 1250°C 燒結後則可發現其破斷模式已變為粉末內部之劈裂，此乃因粉末內部之組織太脆所致，若改善中火條件，則預期可再提升其機械性質。

由圖 3-9 可知 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 在 1120°C 與 1250°C 燒結後之破斷面皆呈現相當嚴重之脆性，但其模式並不相同。1120°C 燒結後之破斷面是貫穿粉末之劈裂，而在 1250°C 燒結後則轉變為沿晶破裂，此時之沿晶破裂並不易觀察，此乃由於其沿晶破斷面上皆散佈有相當微細之條狀物，故影像不易獲得判讀，不過仔細觀察仍可在破斷面上發現許多晶界，如圖 3-9(b)中之黑虛線所示。

而由圖 3-10 可知 CrM+2Ni2Cu 在 1120°C 與 1250°C 燒結後之破斷模式並不相同，在 1120°C 燒結後主要是粉末內部之準劈裂破壞，而其餘部分為位於燒結頸部之延性破斷。而在 1250°C 燒結後，此時燒結頸部之組織全部為麻口散鐵，且由於此時頸部已經大幅成長且孔滂變小變圓，因此破壞並不會發生在燒結頸部，反而是粉末內部呈現延性破斷，且酒窩狀組織相當大，此時單獨的原始粉末已經不易由破斷面來分辨。而 CrM+4Ni 在 1120°C 與 1250°C 燒結後之破斷模式與 CrM+2Ni2Cu 完全相同，在 1120°C 燒結後主要為粉末內部之準劈裂破壞，而 1250°C 燒結後則是粉末內部之延性破裂。

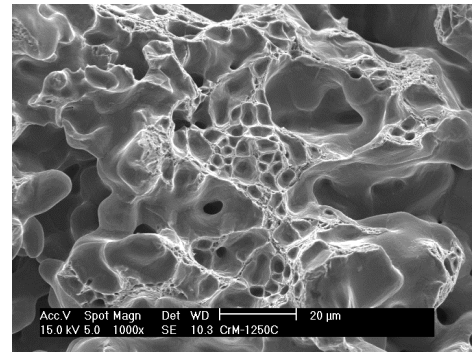
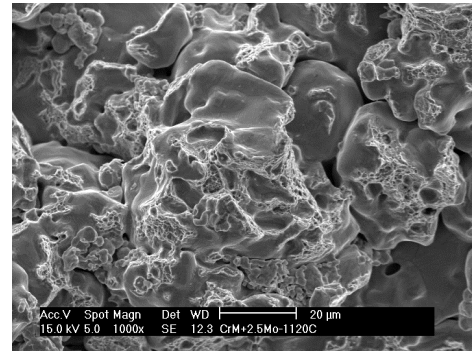
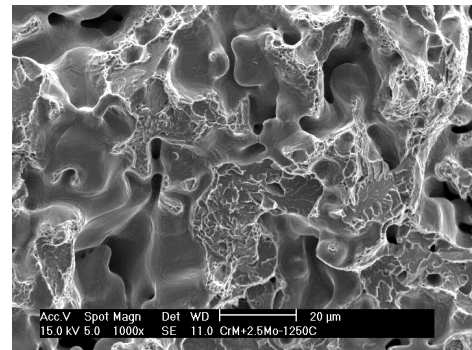


圖 3-7 CrM 經 1250°C 燒結後之破斷面

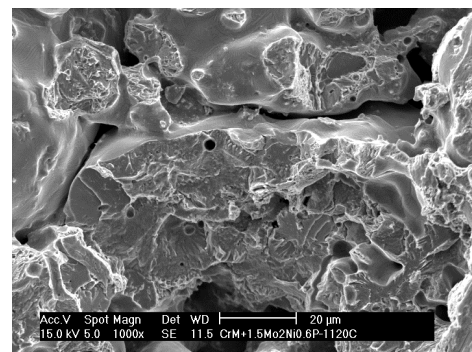


(a)

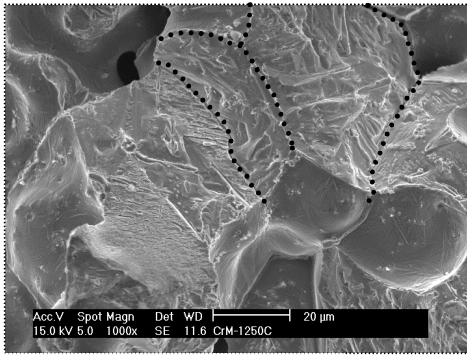


(b)

圖 3-8 CrM+2.5Mo 經(a)1120°C, (b)1250°C 燒結後之破斷面

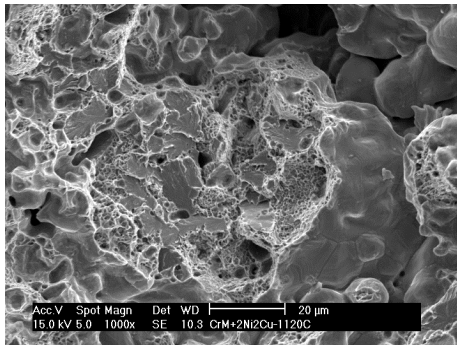


(a)

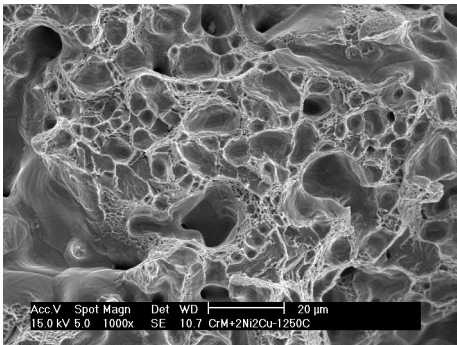


(b)

圖 3-9 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 經 (a)1120°C, (b)1250°C 燒結後之破斷面



(a)



(b)

圖 3-10 CrM+2Ni2Cu 經 (a)1120°C, (b)1250°C 燒結後之破斷面

IV. 結論

- 在 CrM 中添加 4%Ni 與 2Ni2Cu 可使燒結後 (冷卻速率為 0.1°C/s) 之機械性質大幅上升, 而成分在 1120°C 燒結後之強度皆超過 800MPa, 而硬度則超過 HRC 27, 延性約 1.5%。而 1250°C 燒結後之強度皆超過 1100MPa, 而硬度則超過 HRC 38, 延性約 1.4%。此製程不用加速燒結爐之冷卻速率, 也不用使用昂貴之成形技術達到高生

產密度, 故相當經濟。

- 實驗中在有添加鉬之成分在燒結後可觀察到有鉬聚集的現象, 此現象限制了燒結後之機械性質, 而添加微量的磷有利於鉬之均質化, 但其機制尚未獲得證實。
- 成分 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 在 1250°C 燒結後其硬度可達本實驗中最高的 HRC 42.9, 但由於在晶界附近有條狀散佈物, 因此呈現沿晶脆性破裂, 故強度只有 447MPa。
- 添加磷化物於 CrM 中並不會使燒結密度大幅上升, 且甚至會使組織弱化而使強度下降。但在高合金之系統中如 CrM+2Ni1.5Mo0.6P 中發現添加磷可使燒結後之微硬度大幅提昇, 此乃由於固溶磷可大幅提昇麻口散鐵之微硬度所致。

V. 參考文獻

- [1] P. Ortiz and F. Castro, Powder Metallurgy, 2004, Vol. 47, No.3, pp.291-298.
- [2] Koki Kanno and Yoshinobu Takeda, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, Princeton, NJ, 2002, Part. 13-14. to 13-22.
- [3] K. S. Hwang and M. Y. Shiau, Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, vol. 27B, pp. 203-211.
- [4] Md. Hamiuddin, Powder Metallurgy International, 1983, vol. 15, no. 3, pp. 147-150.
- [5] Y. Trudel and R. Angers, The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 1975, vol. 11, no. 1, pp. 5-16.
- [6] A. Cias, S. C. Mitchell, A. Watts, and A. S. Wronski, Powder Metallurgy, 1999, vol. 42, no. 3, pp. 227-233.
- [7] G. Straffelini, V. Fontanari, A. Molinari, and B. Tesi, Powder Metallurgy, 1993, vol. 36, no. 2,

pp. 135-141.

[8] C. Lindberg, Johansson, and B. Maroli,
Advances in Powder Metallurgy and Particulate
Materials, MPIF, 2000, Part. 6, pp. 81-92.