



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 22 C
B 22 F

1/04
3/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

11

621 576

21 Gesuchsnummer:	10388/76	73 Inhaber:	Sintermetallwerk Krebsöge GmbH, Radevormwald 1 (DE)
22 Anmeldungsdatum:	16.08.1976		
30 Priorität(en):	21.08.1975 DE 2537340	72 Erfinder:	Dr. Hans-Joachim Retelsdorf, Weiherhof/Fürth (DE) Dr. Rudolf M. Fichte, Nürnberg (DE) Peter Kunert, Oberasbach (DE)
24 Patent erteilt:	13.02.1981		
45 Patentschrift veröffentlicht:	13.02.1981	74 Vertreter:	Hartmut Keller, Bern

54 **Verfahren zur Herstellung von legierten Sinterstahlwerkstücken.**

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von legierten Sinterstahlwerkstücken. Zunächst wird aus den Legierungselementen des Sinterstahlwerkstückes sowie aus Eisen- und Kohlenstoff eine Ferrolegierung erzeugt und diese zu einem Vorlegierungspulver zerkleinert und vermahlen. Das Vorlegierungspulver wird mit duktilem Eisenpulver vermischt, die Mischung wird verpresst und versintert. Die Ferrolegierung enthält die im Sinterstahlwerkstück angestrebten Legierungselemente Mangan plus Crom oder Mangan plus Vanadium in Form komplexer Metallocarbid sowie möglichst viele des gesamten, in dem Sinterstahlwerkstück angestrebten Kohlenstoffes. Diese komplexe Ferrolegierung wird einer Zerkleinerung unterworfen und danach unter Schutzflüssigkeit zu einem Vorlegierungspulver der Körnung unter 10 µm vermahlen. Dieses Vorlegierungspulver wird dann nach Massgabe der im Sinterstahlwerkstück angestrebten Analyse mit duktilem Eisenpulver vermischt. Die Mischung wird gepresst und bei Temperaturen von 1150 bis 1300°C gesintert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von legierten Sinterstahlwerkstücken, wobei zunächst aus den Legierungselementen des Sinterstahlwerkstückes sowie aus Eisen und Kohlenstoff eine Ferrolegierung erzeugt, diese zu einem Vorlegierungspulver zerkleinert und vermahlen, das Vorlegierungspulver mit duktilem Eisenpulver vermischt und die Mischung verpresst und versintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ferrolegierung erzeugt wird, welche die im Sinterstahlwerkstück angestrebten Legierungselemente Mangan plus Chrom oder Mangan plus Vanadin in Form komplexer Metallcarbide des Mangans plus des Chroms oder des Mangans plus des Vanadins sowie möglichst viel des gesamten, in dem Sinterstahlwerkstück angestrebten Kohlenstoffes enthält, dass diese komplexe Ferrolegierung einer Zerkleinerung unterworfen und danach unter Schutzflüssigkeit zu einem Vorlegierungspulver der Körnung unter 10 µm vermahlen, das Vorlegierungspulver nach Massgabe der im Sinterstahlwerkstück angestrebten Analyse mit duktilem Eisenpulver vermischt und die Mischung mit einem Pressdruck von etwa 500 MN/m² gepresst und bei Temperaturen von 1150 bis 1300°C gesintert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine komplexe Ferrolegierung erzeugt wird, die neben den Legierungselementen Mangan plus Chrom bzw. Mangan plus Vanadin in den komplexen Metallcarbiden auch eines oder mehrere der Legierungselemente Molybdän, Vanadin oder Niob enthält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine komplexe Ferrolegierung erzeugt wird, die carbidisch gebunden etwa 60% des Kohlenstoffes enthält, der in dem Sinterstahlwerkstück angestrebt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine komplexe Ferrolegierung erzeugt wird, die 20 bis 25% Mangan, 20 bis 25% Chrom, 4 bis 8% Kohlenstoff, – Rest Eisen und Verunreinigungen enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine komplexe Ferrolegierung erzeugt wird, die 30 bis 35% Mangan, 35 bis 45% Chrom, 5 bis 7% Kohlenstoff, – Rest Eisen und Verunreinigungen enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine komplexe Ferrolegierung erzeugt wird, die 20 bis 25% Mangan, 20 bis 25% Chrom, 20 bis 25% Molybdän, 6 bis 8% Kohlenstoff, – Rest Eisen und Verunreinigungen enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine komplexe Ferrolegierung erzeugt wird, die 20 bis 25% Mangan, 20 bis 25% Vanadin, 20 bis 25% Molybdän, bis zu 7% Kohlenstoff, – Rest Eisen und Verunreinigungen, enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die komplexe Ferrolegierung zu einem Vorlegierungspulver der Körnung unter 5 µm vermahlen wird.

Die Erfindung bezieht sich gattungsgemäss auf ein Verfahren zur Herstellung von legierten Sinterstahlwerkstücken, – wobei zunächst aus den Legierungselementen des Sinterstahlwerkstückes sowie aus Eisen und Kohlenstoff eine Ferrolegierung erzeugt, diese zu einem Vorlegierungspulver zerkleinert und vermahlen, das Vorlegierungspulver mit duktilem Eisenpulver vermischt und die Mischung verpresst und gesintert wird. – Ferrolegierung bezeichnet Eisenlegierungen von Metallen wie Chrom, Mangan, Molybdän, Vanadin, Niob mit zumeist weniger und beachtlich weniger als 50% Eisen.

Das gattungsgemässe Verfahren (DT-OS 2 204 886) betrifft die Herstellung von Sinterstahlwerkstücken aus Legierungen, die als Werkzeugstähle und Schnellarbeitsstähle bekannt sind, und die als Legierungselemente zwar Chrom, Wolfram, Vanadin, Molybdän, Titan, Tantal oder Niob enthalten, jedoch nicht Mangan. Gegenstand der bekannten Massnahmen ist nämlich die Verwendung durch Erschmelzen hergestellter, kohlenstoffhaltiger, komplexer Ferrolegierungen mit 1 bis 15% Kohlenstoff, 5 bis 30% Chrom, 1 bis 35% Wolfram, 1 bis 25% Vanadin und einem oder mehreren der nachfolgenden Elemente in Mengen bis zu 30% Molybdän, bis zu 15% Titan, bis zu 15% Tantal, bis zu 15% Niob, Rest Eisen mit schmelzbedingten Verunreinigungen, die durch Vermahlen oder Verdüsen in Pulverform überführt sind, als Ausgangswerkstoff für die pulvermetallurgische Herstellung von Werkzeugstählen und von Schnellarbeitsstählen. Die Legierungselemente liegen in diesen Ferrolegierungen und in den daraus hergestellten Sinterstahlwerkstücken in carbidischer Form vor. Diese Carbide erfahren bei der sintermetallurgischen Herstellung der Werkstücke keine Umwandlung. Der Kohlenstoffgehalt der fertigen Sinterstahlwerkstücke wird erzeugt, indem der zu verpressenden Pulvermischung Graphit in entsprechender Menge beigegeben wird. Das alles hat sich an sich bewährt, ist aber auf die Herstellung von Werkzeugstählen und Schnellarbeitsstählen beschränkt. Demgegenüber beschäftigt sich die Erfindung mit der Herstellung von Sinterstahlwerkstücken, die nicht die Analyse der genannten Werkzeugstähle und Schnellarbeitsstähle aufweisen, die vielmehr die Legierungszusammensetzung üblicher, hauptsächlich mit Mangan und Chrom und/oder Molybdän legierter Baustähle besitzen (vgl. «Stahlschlüssel 1968, Vergütungsstähle und Automatenstähle»). Diese Legierungen werden üblicherweise erschmolzen.

Die gattungsgemässe Herstellung von Werkzeugstählen und Schnellarbeitsstählen aus Ferrolegierungen ist verhältnismässig jung. Soweit man andere legierte Stähle sintermetallurgisch hergestellt hat, arbeitet man mit vollegierten, auf dem Schmelzwege hergestellten Legierungen, die anschliessend durch Verdüsen in die erforderliche Pulverform überführt werden. Diese Legierungspulver weisen die vollständige Zusammensetzung des zu sinternden Stahles auf, haben aber den Nachteil, eines erheblichen Sauerstoffgehaltes. Der Sauerstoffgehalt beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften der fertigen Werkstücke. Im übrigen sind für das Verpressen sehr hohe Drücke erforderlich, die um einen Faktor 2 höher liegen, als die Drücke, die bei der Pulvermetallurgie des Eisens üblich sind. Arbeitet man mit niedrigeren Drücken, so reichen die erreichten Festigkeitswerte nicht aus. Stähle, welche Mangan und Chrom und/oder Vanadin als Legierungselemente enthalten, sind in der beschriebenen Weise gar nicht machbar. Tatsächlich ist es sehr schwierig, unter der in der Praxis benutzten Sinteratmosphäre eine Oxidation des zugesetzten Chroms bzw. Mangans zu vermeiden. Eine Reduktion von eingebrachten Oxiden dieser Legierungselemente ist im technischen Sinterofen nicht zu bewerkstelligen. Zumindest wenn man versucht, mit Mangan- und Chrom- und/oder Vanadinzusätzen zu arbeiten, sind daher die nach dem bekannten Verfahren erreichbaren Festigkeiten nicht ausreichend.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von legierten Sinterstahlwerkstücken anzugeben, welches zu Produkten führt, die in bezug auf Festigkeit und Dichte allen Anforderungen genügen und darüber hinaus auch einfach verpresst werden können. Ausgehend von dem gattungsgemässen Verfahren löst die Erfindung die vorstehende Aufgabe dadurch, dass eine Ferrolegierung erzeugt wird, welche die im Sinterstahlwerkstück angestrebten Legierungselemente Mangan plus Chrom oder Mangan plus Vanadin in Form komplexer Metallcarbide des Mangans plus des Chroms oder des Mangans plus des Vanadins sowie möglichst

viel des gesamten, im Sinterstahlwerkstück angestrebten Kohlenstoffs enthält, dass diese komplexe Ferrolegierung einer Zerkleinerung unterworfen und danach unter Schutzflüssigkeit zu einem Vorlegierungspulver der Körnung unter 10 µm vermahlen, das Vorlegierungspulver nach Massgabe der im Sinterstahlwerkstück angestrebten Analyse mit duktilem Eisenpulver vermischt und die Mischung mit einem Pressdruck von etwa 500 MN/m² gepresst und bei Temperaturen von 1150 bis 1300°C gesintert wird. Vorzugsweise liegt die Sintertemperatur bis 1280°C. Im übrigen wird im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens pulvermetallurgisch so gearbeitet, wie es in der Pulvermetallurgie des Eisens üblich ist. Nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird eine Ferrolegierung erzeugt, die neben den Legierungselementen Mangan plus Chrom bzw. Mangan plus Vanadin in den komplexen Metallcarbiden auch eines oder mehrerer der Legierungselemente Molybdän, Vanadin oder Niob enthält. Im übrigen empfiehlt die Erfindung, mittels der Ferrolegierung und damit mittels des Ferrolegierungspulvers zumindest 60% des in dem Sinterstahlwerkstück angestrebten Kohlenstoffgehaltes gebunden (und nicht in graphitischer Beimischung) in das Sinterstahlwerkstück einzubringen. Komplexe Metallcarbide bezeichnet im Rahmen der Erfindung Carbide aus zumindest zwei der angegebenen Elemente und Eisen, zumeist in Form von Mischkristallen.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass eine Ferrolegierung die aus den angegebenen komplexen Metallcarbiden besteht, bei der Zerkleinerung Sauerstoff nicht oder zumindest nicht störend aufnimmt. Das Vorlegierungspulver kann daher, wenn beim Vermahlen auf eine Körnung unter 10 µm, vorzugsweise unter 5 µm mit einer Schutzflüssigkeit gearbeitet wird, ohne Schwierigkeiten auf einen Sauerstoffgehalt unter 0,2% eingestellt werden, auch wenn das Vermahlen extrem fein erfolgt. Das im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens dann weiter zu verarbeitende Vorlegierungspulver besitzt eine ganz überraschende Oxidationsbeständigkeit, und zwar bis zu Temperaturen von 1200°C und mehr. Störungen durch hohen Oxidgehalt in dem zu Sinterstahlwerkstücken zu verpressenden Pulver und dadurch bedingte Beeinträchtigungen der Festigkeit der hergestellten Sinterstahlwerkstücke treten nicht mehr auf. Es kann angenommen werden, dass die komplexen Metallcarbide des Mangans plus des Chroms bzw. des Mangans plus des Vanadins, insbesondere in Kombination mit der angegebenen Einstellung des Kohlenstoffgehaltes, einen zusätzlichen Oxidationsschutz bewirken. Dieser funktioniert auch bei extrem feiner Vermahlung. Beim Sintern diffundieren die Legierungselemente sehr freudig, so dass im fertigen Sinterstahlwerkstück eine sehr homogene Verteilung der Legierungselemente im Sinterstahlwerkstück erreicht wird, was sich vorteilhaft auf die mechanischen Eigenschaften, z.B. auf Festigkeit und Härtebarkeit, auswirkt. Die Legierungselemente liegen in dem fertigen Sinterstahlwerkstück nicht mehr in der carbidischen Form vor, in der sie eingesetzt sind. An sich bestand keine Veranlassung, zur Lösung der Erfindungsaufgabe von dem gattungsgemässen Verfahren auszugehen; denn das gattungsgemässe Verfahren lehrt lediglich, dort mit komplexen Ferrolegierungen, die die Legierungselemente in carbidischer Form enthalten zu arbeiten, wo auch das fertige Sinterstahlwerkstück diese Carbide aufweisen soll.

Demgegenüber liegen in den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Sinterstahlwerkstücken die Legierungselemente nicht oder zumindest hauptsächlich nicht mehr in Form dieser Carbide vor. – Ferrolegierungsanalysen, die im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens besonders geeignet sind, sind in den Ansprüchen 4 bis 7 spezifiziert.

Im folgenden wird die Erfindung durch Ausführungsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

Es möge sich darum handeln, ein Sinterstahlwerkstück herzustellen, welches als Legierungselemente Mangan plus Chrom und ausserdem Molybdän enthält. Handelsübliches Eisenpulver wird mit einem erfindungsgemässen komplexen Metallcarbidgepulver im Verhältnis 96% zu 4% innig vermischt und mit einem Pressdruck um 500 MN/m² zu einem Formstück, z.B. Zahnrad, verpresst. Das komplexe Metallcarbidgepulver enthält: 21% Cr, 20,8% Mn, 23,1% Mo sowie 7,8% C. Die Mahlung der komplexen Metallcarbide erfolgte unter Mineralöl als Schutzflüssigkeit auf einer Korngrösse von 3 µm nach FSSS. Der Sauerstoffgehalt des Pulvers betrug 0,16%. In den carbidischen Phasen wurde (Fe, Mn, Cr)₇C₃ und β-Mo₂C nachgewiesen. Gesintert wurde bei 1250°C in üblichen Sinteröfen, z.B. im Hubbalkenofen unter Ammoniakspaltgasatmosphäre. Eine Prüfung während des Sinterprozesses ergab, dass bis 1200°C keine Oxidation des komplexen Metallcarbidgepulvers erfolgte, welches sich bei etwa 1100°C beginnend, leicht und vollständig bis 1250°C im Eisenpulver auflöst. Wie durch Mikrosondenuntersuchungen nachgewiesen werden konnte, liegen die Legierungselemente Mn, Cr und Mo in homogener Verteilung im Sinterstahl vor.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Sinterstahlwerkstücke sind denen von Sinterstahlwerkstücken, die mit handelsüblichen Ferrolegierungen legiert wurden, deutlich überlegen.

Beispiel 2

Es möge sich darum handeln, ein Sinterstahlwerkstück herzustellen, welches die Legierungselemente Mangan plus Vanadin plus Molybdän enthält. Handelsübliches Eisenpulver wird mit einem erfindungsgemässen komplexen Metallcarbidgepulver im Verhältnis 97%/3% innig vermischt und mit 500 MN/m² zu dem gewünschten Formstück verpresst. Das komplexe Metallcarbidgepulver enthält 21% Mn, 22% Mo und 21,4% V sowie 7,9% C.

Die Herstellung des Pulvers erfolgte wieder durch Feinstmahlung unter Mineralöl als Schutzflüssigkeit. Die Korngrösse betrug 5 µm nach FSSS, bei einem Sauerstoffgehalt von 0,19% O. An carbidischen Phasen wurde gefunden: VC-Mo₂C-Mischkristalle und der M₇C₃-Typ, in dem M hauptsächlich Eisen und Mangan sind.

Gesintert wurde bei 1280°C unter Ammoniakspaltgasatmosphäre. Auch bei dem hier verwendeten komplexen Eisenlegierungcarbidgepulver konnte keine Oxidation bis 1200°C festgestellt werden. Mikrosondenprüfung zeigte eine sehr homogene Verteilung der Legierungselemente Mn, Mo und V im Sinterstahl, dessen mechanische Eigenschaften teilweise die des Stahls aus Beispiel 1 übertreffen.