

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50569/2023
(22) Anmeldetag: 17.07.2023
(43) Veröffentlicht am: 15.02.2025

(51) Int. Cl.: **C22C 33/02** (2006.01)
C22C 38/12 (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01)
B22F 1/10 (2022.01)
B22F 3/12 (2006.01)

(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

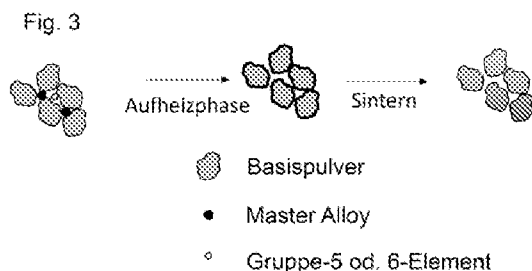
(72) Erfinder:
Geroldinger Stefan
1060 Wien (AT)
Bosters Johannes
1100 Wien (AT)
De Oro Calderon Raquel
1210 Wien (AT)
Gierl-Mayer Christian
1230 Wien (AT)
Danninger Herbert
1230 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Schwarz & Partner Patentanwälte GmbH
1010 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung von legiertem Sinterstahl**

(57) Verfahren zur Herstellung eines Gruppe-6-Element- und/oder Gruppe 5-Element-legierten Sinterstahls, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Pulvermischung, umfassend
 - 1 bis 6 Gew.% einer pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung, wobei die Masteralloy-Vorlegierung einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist,
 - 0,1 bis 2 Gew.% pulverförmiges Gruppe-6- und/oder Gruppe 5-Elements als Elementarpulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbidpulver,
 - 0,1 bis 1,0 Gew. % Kohlenstoff,
 - bis zu 1,0 Gew. % eines Presshilfsmittels,
 - Rest: pulverförmiges Eisen oder pulverförmige Eisenlegierung
- Herstellung eines Grünlings aus dieser Pulvermischung und
- Sintern des Grünlings bei einer Maximaltemperatur von 1100 bis 1250 °C.



ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung eines Gruppe-6-Element- und/oder Gruppe 5-Element-legierten Sinterstahls, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Pulvermischung, umfassend
 - 1 bis 6 Gew.% einer pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung, wobei die Masteralloy-Vorlegierung einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist,
 - 0,1 bis 2 Gew.% pulverförmiges Gruppe-6- und/oder Gruppe 5-Elements als Elementarpulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbidpulver,
 - 0,1 bis 1,0 Gew. % Kohlenstoff,
 - bis zu 1,0 Gew. % eines Presshilfsmittels,
 - Rest: pulverförmiges Eisen oder pulverförmige Eisenlegierung
- Herstellung eines Grünlings aus dieser Pulvermischung und
- Sintern des Grünlings bei einer Maximaltemperatur von 1100 bis 1250 °C.

Fig. 3

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEGIERTEM SINTERSTAHL

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gruppe-5- bzw. Gruppe-6-Element-legierten Sinterstahls, insbesondere eines Molybdän-legierten Sinterstahls. Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung einer Masteralloy-Vorlegierung zum Legieren von Sinterstahl. Weiters betrifft die Erfindung eine Masteralloy-Vorlegierung zum Legieren von Sinterstahl.

Hintergrund der Erfindung

Zur Härtung und zur Verhinderung der Anlassversprödung von Stahl werden dem Stahl als Legierungselemente zunehmend Refraktärmetalle wie z.B. Molybdän oder Vanadium zugesetzt. Aufgrund der im Vergleich zu Eisen sehr hohen Schmelztemperatur insbesondere von Molybdän wurden bei der Herstellung von legierten Sinterstählen inzwischen auch Masteralloy-Verfahren beschrieben. Bei diesen Verfahren wird ein Masteralloy (eine „Vorlegierung“) mit signifikantem Gehalt am zu legierenden Metall (z.B. Molybdän oder Vanadium), hergestellt, wobei das Masteralloy anschließend in Pulverform mit metallischem Eisenpulver gemischt, gepresst und gesintert wird (siehe z.B. Zapf, G., Dalal, K.: Modern developments in powder metallurgy, 1977, p. 129; Schlieper, G., Thümmel, F.: Powder Metallurgy International, vol. 11, 1979, p. 172; Banerjee, S., et al.: Progress in Powder Metallurgy, vol. 13, 1980, p. 143). Eine gleichmäßige Verteilung des molybdän- bzw. vanadiumhaltigen Masteralloys in der Pulvermischung sorgt für eine gute Verteilung des Molybdäns und des Vanadiums im Sinterstahl. Da allerdings bei diesem Verfahren das Molybdän und noch mehr das Vanadium im Masteralloy als thermodynamisch recht stabiles Karbid vorliegt, sind für die homogene Verteilung des Mo bzw. V in der Stahlmatrix hohe Sintertemperaturen erforderlich.

Kurzbeschreibung der Erfindung

Mit Molybdän legierte Sinterstähle sind aus dem Stand der Technik zwar bekannt, allerdings ist die Herstellung von mit Molybdän (Mo) legiertem Sinterstahl, bei dem das Mo homogen im fertigen Sinterstahl verteilt ist, aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Mo (2 623 °C) technisch und energetisch aufwändig. Das Sintern von Pulvermischungen mit elementarem Mo oder auch Ferromolybdänpulver erfordert sehr hohe Sintertemperaturen und damit aufwändige Ofenaggregate, damit die für die geforderten mechanischen Eigenschaften notwendige gleichmäßige Verteilung des Legierungselementes in der Stahlmatrix erreicht wird. Auch das zuvor beschriebene Master-Alloy-Verfahren ist wie erwähnt energetisch aufwändig mit hohen erforderlichen Sintertemperaturen. Hohe Sintertemperaturen führen in diesem Fall auch dazu, dass der Sinterstahl merklich schwillt bzw. zu Verzug neigt, was hinsichtlich der Maßhaltigkeit

problematisch ist. Ähnliche Probleme treten auch bei mit Chrom, Vanadium oder Wolfram legierten Sinterstählen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines niedrig Refraktärmetalllegierten Sinterstahls, bei welchem die erforderliche Sintertemperatur gegenüber den oben erwähnten Verfahren niedriger liegt sowie die Maßhaltigkeit verbessert ist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Gruppe-6-Element- bzw. Gruppe-5-Element-legierten Sinterstahls, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Pulvermischung, umfassend
 - 1 bis 6 Gew.% einer pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung, wobei die Masteralloy-Vorlegierung einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist,
 - 0,1 bis 2 Gew.% pulverförmiges Gruppe-6- und/oder Gruppe 5-Elements als Elementarpulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbidpulver,
 - 0,1 bis 1,0 Gew. % Kohlenstoff,
 - bis zu 1,0 Gew. % eines Presshilfsmittels,
 - Rest: pulverförmiges Eisen oder pulverförmige Eisenlegierung
- Herstellung eines Grünlings aus dieser Pulvermischung und
- Sintern des Grünlings bei einer Maximaltemperatur von 1100 bis 1250 °C.

Als Gruppe-6-Element- bzw. Gruppe-5-Element werden die natürlich vorkommenden Elemente der Gruppe 6 bzw. Gruppe 5 verstanden. Die Gruppe-6-Elemente im Sinne der Erfindung sind daher die Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram, die Gruppe 5-Elemente sind Vanadium, Niob und Tantal. Bevorzugt ist im Rahmen der Erfindung das Gruppe-6-Element Molybdän vorgesehen. Daher wird nachfolgend neben der Bezeichnung Gruppe-6-Element-legierter Sinterstähle insbesondere Molybdän-legierter Sinterstahl beschrieben; bei den Gruppe-5-Elementen gilt das Gleiche für Vanadium.

Niedrig Refraktärmetalllegiert bzw. niedrig Molybdän-legiert in Sinne der Erfindung bedeutet, dass der fertige Sinterstahl nicht mehr als 2 Gew.% an Refraktärmetall bzw. Mo aufweist. Pulverförmiges Eisen hat eine Reinheit von > 99 Gew.%. Eine Eisenlegierung im Rahmen der Erfindung enthält zumindest 90 Gew.% Eisen.

Im Sinne der Erfindung wird unter Stahl unter Bezugnahme auf die EN 10020:2000–07 ein Werkstoff verstanden, dessen Massenanteil an Eisen größer ist als der jedes anderen Elements, dessen Kohlenstoffgehalt maximal 2 Gew. % beträgt und der andere Elemente enthalten kann.

Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, dass ein Masteralloy-Verfahren zum Legieren von Eisen mit Gruppe-6-Elementen bzw. Gruppe-5-Elementen dann gut funktioniert, wenn das Masteralloy einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist. Weiters muss das Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element als Elementarpulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbidpulver vorliegen. Weiters ist es vorteilhaft, wenn das Masteralloy frei vom zu legierenden Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element ist. Im Fall von Molybdän und/oder Vanadium soll also das Masteralloy molybdän- bzw. vanadiumfrei sein und Molybdän bzw. Vanadium als elementares Pulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Molybdäncarbidpulver oder Vanadiumcarbidpulver zugesetzt werden.

Die Verteilung von Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element erfolgt den Studien der Erfinder zufolge so, dass zunächst das Masteralloy schmilzt und beim Schmelzen sich in der Pulvermischung verteilt. Das pulverförmige Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element löst sich dabei in der Schmelzphase des Masteralloys und verteilt sich gemeinsam mit dem Masteralloy im Grünling. Auf diese Weise kann die Sintertemperatur niedrig gehalten werden, weil lediglich die Schmelztemperatur des Masteralloys erreicht werden muss. Außerdem ändern sich die Maße des Körpers beim Sintern kaum, sodass die Maßhaltigkeit verglichen mit anderen Verfahren gemäß dem Stand der Technik höher ist. Ähnliche Ergebnisse sind beim Legieren von Eisen mit Chrom oder Wolfram bzw. Niob oder Tantal möglich, wobei dann das Masteralloy chromfrei bzw. wolframfrei, niobfrei bzw. tantalfrei ist und einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist und wenn das Chrom bzw. das Wolfram, Niob und/oder Tantal als elementares Pulver oder als entsprechendes Ferrolegierungspulver zugesetzt wird.

Im Unterschied zu bekannten Masteralloy Ansätzen (wie z.B. in Raquel de Oro Calderon et. al; Powder Metallurgy Progress, Vol.18 (2018), No.2, p.121-127 <http://dx.doi.org/10.1515/pmp-2018-0014> beschrieben) wird das zu legierende Element nicht in das Masteralloy selbst eingebracht, sondern es wird als Pulver entweder unmittelbar (bevorzugt) oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbid zugesetzt.

Mit diesem Verfahren ist es nunmehr möglich, einerseits hochschmelzende Elemente einfach zu legieren, andererseits aber auch solche, die hochschmelzende Carbide bilden und aufgrund der Schmelztemperaturen bzw. Zersetzungstemperaturen nur schwer legierbar sind. Nachfolgend sind für einzelne Gruppe-6-Elemente bzw. Gruppe-5-Elemente bestimmte Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte aufgelistet:

Cr:	kongruent schmelzend bei 1857°C
Cr ₂₃ C ₆ :	peritektische Zersetzung bei 1576°C
Cr ₇ C ₃ :	kongruent schmelzend bei 1766°C

Cr ₃ C ₂ :	peritektische Zersetzung bei 1811°C
Mo:	kongruent schmelzend bei 2617°C
Mo ₂ C:	kongruent schmelzend bei 2605°C
V:	kongruent schmelzend bei 1890°C
VC:	kongruent schmelzend bei 2656°C
Nb:	kongruent schmelzend bei 2468°C
NbC:	kongruent schmelzend bei 3600°C
Ta:	kongruent schmelzend bei 2996°C
TaC:	kongruent schmelzend bei 3985°C
W:	kongruent schmelzend bei 3410°C
W ₂ C:	kongruent schmelzend bei 2785°C
WC:	peritektische Zersetzung bei 2785°C

Datenquellen:

- Elemente: Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., CRC Press, Boca Raton FL (1987)
- Karbide: ASM Handbook Vol.3 „Alloy Phase Diagrams“, ASM, Materials Park OH (1992)
- NbC, TaC: W.G.Moffatt: „The Handbook of Binary Phase Diagrams“. Genium Publishing Corp., Schenectady NY (1984)

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt nunmehr auch diese Metalle bzw. Metallcarbide einfach zu legieren.

Die Masteralloy-Vorlegierung soll die Verteilung des Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elements in der Eisenphase begünstigen. Als ideal haben sich dabei Legierungen erwiesen, bei denen die Verteilung der Masteralloy-Schmelze im Grünling ideal ist. Masteralloy - Vorlegierungen, die sich als geeignet erwiesen haben, sind solche, die aus

- 10 bis 60 Gew.% Eisen,
- 0 bis 20 Gew.% Silizium,
- 0 bis 6,7 Gew. % Kohlenstoff,
- 10 bis 60 Gew. % Mangan,
- max 30 Gew. %, vorzugsweise maximal 20 Gew. % sonstige Elemente

bestehen.

Sonstige Elemente sind beispielsweise Cu, Ni, Co, Sn und Al in geringen Mengen.

Bevorzugt weist die Masteralloy-Vorlegierung $< 0,1$ Gew. %, besonders bevorzugt $< 0,01$ Gew. % an Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob und Tantal auf.

Bevorzugt beträgt der Gehalt des zu legierenden Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elements in der Masteralloy-Vorlegierung $< 0,1$ Gew. %, besonders bevorzugt $< 0,01$ Gew. %.

Die Verteilung des pulverförmigen Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elements ist dann ideal, wenn es einen Partikeldurchmesser d_{50} von $< 10 \mu\text{m}$ aufweist.

In einer vorteilhaften Ausführungsvariante erfolgt die Bereitstellung der Pulvermischung in mehreren Schritten: In einem ersten Schritt werden zunächst die pulverförmige Masteralloy-Vorlegierung und das pulverförmige Eisen bzw. die pulverförmige Eisenlegierung für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten vermischt; danach wird das pulverförmige Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element zugesetzt und wieder für die gleiche Zeit gemischt. Anschließend wird Kohlenstoff zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt. Anschließend wird das Presshilfsmittel zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt. Diese Vorgehensweise gewährleistet die optimale Verteilung aller Komponenten im fertigen Sinterstahl.

Der Grünling wird typischerweise so hergestellt, dass die Pulvermischung durch axiales Matrizenpressen in die gewünschte Form gepresst wird. Dies kann in Formwerkzeugen durch Anlegen eines Drucks von vorzugsweise 500-800 MPa erfolgen.

Vorzugsweise wird der Sintervorgang bei einer Initialtemperatur von 600°C gestartet, um das Presshilfsmittel restlos zu entfernen.

Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Sintertemperatur von der Initialtemperatur bis zur Maximaltemperatur bei einer Rate von 5 bis 15 K/min, vorzugsweise etwa 10 K/min, gesteigert wird.

Wird ein Presshilfsmittel eingesetzt, so sollte das Presshilfsmittel vor dem Sintern, durch Erwärmen - vorzugsweise wie oben erwähnt auf 600°C Einstelltemperatur – aus dem Grünling entfernt werden. Dieser Schritt wird vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Beispielsweise kann das Erwärmen zur Entfernung des Presshilfsmittels unter Stickstoffatmosphäre erfolgen.

Der Sintervorgang erfolgt vorteilhaft unter einer Atmosphäre, bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff, mit einem Taupunkt unterhalb -20°C .

In einem Aspekt betrifft die Erfindung daher auch die Verwendung einer Masteralloy Vorlegierung, bestehend aus

- 10 bis 60 Gew.% Eisen,
- 0 bis 20 Gew.% Silizium,
- 0 bis 6,7 Gew. % Kohlenstoff,
- 10 bis 60 Gew. % Mangan,
- max 20 Gew. % sonstige Elemente

zum Legieren von Sinterstahl.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand von Beispielen, Figuren und der nachfolgenden Figurenbeschreibung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein klassisches Sinterverfahren für hochschmelzende Elemente

Fig. 2 zeigt ein bekanntes Sinterverfahren für hochschmelzende Elemente mit Masteralloy.

Fig. 3 zeigt ein Sinterverfahren nach der Erfindung.

Fig. 1 zeigt ein klassisches Sinterverfahren, bei dem pulverförmiges Eisen oder eine pulverförmige Eisenlegierung (Basispulver) mit einem Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element (z.B. Mo, Cr, V oder W) und Kohlenstoff (C) gesintert werden. Als Basispulver wurden z.B. ASC 100.29 (Fe), Astaloy 0.85 Mo (Fe_0.85Mo), Astaloy CrA (Fe_1.8Cr) und Astaloy CrM (Fe_3Cr_0.5Mo) untersucht. Als Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element wurden Mo, Cr, V und W untersucht.

Das Basispulver wird mit Kohlenstoff und elementarem, pulverförmigem Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element vermischt. In der Aufheizphase wird die Mischung von etwa 20 °C auf 1250 bis 1300 °C erwärmt, wobei es zu einer Carbidbildung kommt. Wenn eine eutektische Reaktion mit Basispulver erfolgt, kommt es zu einer intermediären Schmelzbildung mit Sekundärporen; nach dem Sintern ist das Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element weitgehend homogen in der Eisenmatrix verteilt. Allerdings erfordert die eutektische Reaktion je nach Legierungselement Temperaturen von 1250 bis 1370°C. Geschieht der Sintervorgang unterhalb dieser Temperaturschwelle, mit reiner Festphasendiffusion, liegt ein gesintert und legierter Pulverstahl vor. In diesem ist aber das Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element nur lokal, nicht jedoch über den gesamten Körper verteilt, und der gewünschte Effekt dieser Elemente auf die Eigenschaften des Sinterstahls wird nicht erreicht.

Fig. 2 zeigt ein Masteralloy Sinterverfahren nach Stand der Technik, bei dem pulverförmiges Eisen oder eine pulverförmige Eisenlegierung (Basispulver) mit einem Masteralloy Pulver gesintert werden. Das Masteralloy Pulver enthält das zu sinternde Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element (z.B. Mo, Cr, V oder W). Weiters ist Kohlenstoff (C) vorhanden. Als Basispulver wurden die zu Fig. 1 genannten Basispulver untersucht. Als Masteralloy kamen CrMA (Fe-Si-C-Cr) und CrMnMA (Fe-Si-Cr-Mn) zum Einsatz und zum Vergleich das Masteralloy-Pulver MnMA (Fe-Si-C-Mn) ohne Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element.

Das Basispulver wird mit Kohlenstoff und pulverförmigem MA vermischt. In der Aufheizphase wird die Mischung von etwa 20 °C auf 1120 bis 1180 °C erwärmt. Dabei schmilzt das Masteralloy und verteilt sich über die offenen Poren. Nach dem Sintervorgang mit Festphasendiffusion bei 1120 bis 1180 °C liegt ein gesinterter und legierter Pulverstahl vor. Die Elemente Mn und Si haben sich über den ganzen Körper verteilt, nicht aber das Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element, das nach wie vor zumindest teilweise als ungelöstes Karbid vorliegt. Für homogene Verteilung dieser letzteren Elemente sind auch hier Sintertemperaturen von zumindest 1250°C erforderlich. Lediglich wenn das Masteralloy-Pulver MnMA verwendet wird, reichen Sintertemperaturen von 1120-1180°C aus, um Homogenisierung der Legierungselemente zu bewirken; allerdings wird in diesem Fall auf die vorteilhafte Wirkung von Gruppe-5- bzw. Gruppe-6-Elementen verzichtet.

Fig. 3 zeigt ein Masteralloy Sinterverfahren gemäß der Erfindung, bei dem pulverförmiges Eisen oder eine pulverförmige Eisenlegierung (Basispulver) mit einem Masteralloy Pulver und einem Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element in Pulverform gesintert werden. Das Masteralloy Pulver ist frei vom zu sinternden Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element (z.B. Mo, Cr, V oder W). Weiters ist Kohlenstoff (C) vorhanden. Als Basispulver wurden ebenfalls die zu Fig. 1 genannten Basispulver untersucht. Als Masteralloy kam MnMA (Fe-Si-C-Mn) zum Einsatz. Als Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element wurden Mo, Cr, V und W untersucht.

Das Basispulver wird mit Kohlenstoff, pulverförmigem MA und pulverförmigem Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element vermischt. In der Aufheizphase wird die Mischung von etwa 20 °C auf 1120 bis 1180 °C erwärmt. Dabei schmilzt das Masteralloy und löst das elementare Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element auf. Diese Lösung verteilt sich über die offenen Poren. Nach dem Sintervorgang mit Festphasendiffusion bei 1120 bis 1180 °C liegt ein gesinterter und legierter Pulverstahl vor. Das Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element hat sich über den gesamten Körper verteilt. Im Unterschied zum Beispiel der Fig. 2 kann so auf ein aufwändiges Masteralloy, bei dem eine Legierung mit dem Gruppe-6-Element bzw. Gruppe-5-Element vorgelegt werden muss, verzichtet werden.

Die gegenständliche Erfindung belegt, dass relativ niedrigschmelzende Masteralloys die Homogenisierung der hochschmelzenden Legierungselemente der Gruppe-6-Elemente Mo, Cr und W bzw. der Gruppe-5-Elemente V, Nb und Ta fördern, indem sie beim Aufschmelzen als „Lösungsvermittler“ und Transportmedium fungieren.

Die Herstellung der Sinterstahlkörper folgt der bekannten Herstellroute für pulvermetallurgische Formteile, d.h. Mischen der Ausgangspulver unter Zusatz eines geeigneten Presshilfsmittels, Pressen durch einachsiges Matrizenpressen in Presswerkzeugen mit entsprechender Geometrie, thermische Entfernung des Presshilfsmittels in einem Ofenaggregat unter geeigneter Atmosphäre und Sintern unter inertem oder reduzierendem Schutzgas. Bei geeigneter Ausstattung des Sinterofens kann das Sintergut unmittelbar nach dem Verlassen der Hochtemperaturzone des Ofens durch Anblasen mit kaltem Inertgas abgeschreckt und damit gehärtet werden; dem schließt sich eine Anlassbehandlung in einer entsprechend temperierten Auslaufzone des Ofens oder in einem eigenen Anlassofen an.

In dem konkret beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Masteralloy-Pulver der beschriebenen Zusammensetzung mit einem Reineisenpulver oder einem niedriglegierten Stahlpulver als Basispulver sowie Graphitpulver als Kohlenstoffträger gemischt; weiters wird eine geringe Menge des Pulvers eines Gruppe-6- und/oder Gruppe-5-Elements zugesetzt sowie das Presshilfsmittel. Vorteilhafterweise wird der Mischprozess stufenweise durchgeführt, indem zunächst das Basispulver mit dem Masteralloypulver gemischt wird, dann das Gruppe-6-/Gruppe-5-Element-Pulver, nach einem weiteren Mischvorgang das Graphitpulver und nach weiterem Mischen das Gleitmittel zugesetzt und fertig eingemischt wird.

Das Pressen geschieht in einem entsprechend der Geometrie des herzustellenden Bauteils geformten Presswerkzeug bei einem Pressdruck von 500 bis 800 MPa, je nach anzustrebender relativer Dichte. Der so erhaltene Grünkörper, der typischerweise 8-12% Porosität enthält, wird zunächst thermisch entwacht und dann im Ofenaggregat gesintert. Während des Aufheizprozesses auf Sintertemperatur, die vorzugsweise zwischen 1120 und 1180°C liegt, schmilzt das zugesetzte Masteralloypulver und bildet intermediär eine flüssige Phase, die imstande ist, das zugesetzte Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element zu lösen. Unter der Wirkung der Kapillarkräfte verteilt sich die flüssige Phase mit dem darin enthaltenen Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element im Porennetzwerk des Körpers; damit werden die Legierungselemente in dem Körper makroskopisch homogen verteilt. Anschließend diffundieren die Elemente in die Partikel des Basispulvers, wodurch die flüssige Phase verschwindet.

Der genannte Transportmechanismus über die flüssige Phase, bewirkt durch die erfindungsgemäße Kombination einer unterhalb der isothermen Sintertemperatur schmelzenden Masteralloy mit dem hochschmelzenden Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element, ergibt eine sehr viel gleichmäßigere Verteilung des Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elements im sinternden Körper, als dies beim Zumischen von elementarem Pulver des Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elements zu einer Eisen-Kohlenstoff-Pulvermischung möglich wäre. In diesem letzteren Fall müsste entweder das Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element durch Festphasendiffusion im Basismaterial verteilt werden, was aufgrund der sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten der Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elemente im Austenit ein sehr langsamer und langwieriger Prozess wäre, oder die Sintertemperatur müsste so hoch gewählt werden, dass sich zwischen dem Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element und dem kohlenstoffhaltigen Austenit intermediär eine flüssige Phase bildet, was aber je nach C-Gehalt und gewähltem Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element Temperaturen bis weit jenseits der 1300°C erfordern würde, da sich beim Aufheizen aus dem Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element und dem zugesetzten Kohlenstoff ein Karbid, bei Gruppe-5-Elementen in stickstoffhaltiger Sinteratmosphäre ein Carbonitrid, bildet. Sintern bei so hohen Temperaturen wäre aufgrund der dafür notwendigen aufwendigen und teuren Ofenaggregate und des hohen Energiebedarfs ökonomisch und ökologisch unvorteilhaft. Weiters führt die intermediäre flüssige Phase in diesem Fall zu Schwellung und damit Abnahme der Sinterdichte, was für die mechanischen Eigenschaften ungünstig ist.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es somit möglich, hochschmelzende Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elemente schon bei mäßigen Sintertemperaturen mit dem Eisenbasis-Matrixmetall zu legieren und so die positive Wirkung der Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Elemente auf die Eigenschaften des Sinterstahls voll zum Tragen zu bringen.

Ausführungsbeispiele:

Für diese Untersuchung wurden Materialzusammensetzungen und Herstellparameter verwendet, bei denen festgestellt wurde, dass die Systeme bereits ohne Mo- oder V- Zugabe brauchbare mechanische Eigenschaften ergaben. Es wurde damit konkret untersucht, ob und in welchem Umfang der Zusatz dieser Elemente weitere Verbesserung bewirkt.

Beispiel 1:

Es werden folgende Pulver gemischt:

- 4 Gew. % Masteralloy-Pulver Fe-40%Mn-9%Si-1.5%C, hochdruck-wasserverdüst
- 2 Gew. % Masteralloy-Pulver Fe-33%Mn-7.5%Si-3.44%C, hochdruck-wasserverdüst

- 0.5 Gew. % Mo-Pulver <32 µm, elementar
- 0.471 Gew. % Graphitpulver
- Rest: Reineisenpulver wasserverdüst

Die Mischung wird mit 0.6% Ethylenbisstearamid als Gleitmittel vermengt und in einem Presswerkzeug mit Schwebematrize mit 600 MPa Pressdruck zu quaderförmigen Probekörpern nach ISO 5754 gepresst. Als Referenz werden gleichartige Probekörper, aber ohne Mo-Zusatz, hergestellt.

Die so hergestellten Presslinge beider Zusammensetzungen werden in einem Ofen mit rohrförmiger, gasdichter Retorte aus hitzebeständigem Stahl 30 min bei 600°C unter Reinstickstoff entwachst und dann in einem weiteren Ofen mit rohrförmiger, gasdichter Retorte aus einer Superlegierung für 60 min bei einer Temperatur von 1180°C gesintert und in der wassergekühlten Auslaufzone des Ofens mit ca. 0.4 K/s auf Raumtemperatur abgekühlt.

Von jeder Zusammensetzung wird ein Teil der Probekörper im Sinterzustand charakterisiert, ein weiterer Teil wird im letztgenannten Ofen nochmals auf 1100°C erwärmt, 30 min gehalten und dann in einer Abschreckvorrichtung mit Reinstickstoff so abgekühlt, dass sich eine zwischen 900° und 100°C linearisierte Kühlrate von 3 K/s ergibt. Direkt im Anschluss wird das Material für 60 min bei 180°C an Luft angelassen. Auch diese Proben werden charakterisiert.

Es werden die folgenden Eigenschaften gemessen:

AS (as sintered): Sinterzustand; GQ (gas quenched): gasabgeschreckt und angelassen

	Sinterdichte g/cm ⁻³	Härte AS HV30	Härte GQ HV30	Schlagzähig- keit AS J/cm-2	Schlagzähig- keit GQ J.cm-2
Mit Mo-Zusatz	7.01 ± 0.01	339 ± 14	379 ± 11	7.1 ± 0.6	11.7 ± 0.6
Ohne Mo	7.00 ± 0.01	264 ± 4	338 ± 4	8.0 ± 0.8	7.4 ± 1.2

Beispiel 2:

Es werden folgende Pulver gemischt:

- 4 Gew. % Masteralloy-Pulver Fe-40%Mn-9%Si-1.5%C, hochdruck-wasserverdüst
- 2 Gew. % Masteralloy-Pulver Fe-33%Mn-7.5%Si-3.44%C, hochdruck-wasserverdüst
- 0.5 Gew. % V-Pulver <90 µm, elementar
- 0.471 Gew. % Graphitpulver
- Rest: Reineisenpulver, wasserverdüst

Die Pulvermischung wird wie in Beispiel 1 beschrieben mit Gleitmittel vermennt, gepresst, entwachst und gesintert bzw. zum Teil anschließend gasabgeschreckt und getempert.

Es werden die folgenden Eigenschaften gemessen:

AS (as sintered): Sinterzustand; GQ (gas quenched): gasabgeschreckt und angelassen

	Sinterdichte g/cm^{-3}	Härte AS HV30	Härte GQ HV30	Schlagzähigkeit AS J/cm^{-2}	Schlagzähigkeit GQ J.cm^{-2}
Mit V-Zusatz	7.01 ± 0.01	296 ± 22	376 ± 15	7.7 ± 0.3	6.2 ± 0.4
Ohne V	7.00 ± 0.01	264 ± 4	338 ± 4	8.0 ± 0.8	7.4 ± 1.2

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Gruppe-6-Element- und/oder Gruppe 5-Element-legierten Sinterstahls, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Pulvermischung, umfassend
 - 1 bis 6 Gew.% einer pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung, wobei die Masteralloy-Vorlegierung einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist,
 - 0,1 bis 2 Gew.% pulverförmiges Gruppe-6- und/oder Gruppe 5-Elements als Elementarpulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbidpulver,
 - 0,1 bis 1,0 Gew. % Kohlenstoff,
 - bis zu 1,0 Gew. % eines Presshilfsmittels,
 - Rest: pulverförmiges Eisen oder pulverförmige Eisenlegierung
- Herstellung eines Grünlings aus dieser Pulvermischung und
- Sintern des Grünlings bei einer Maximaltemperatur von 1100 bis 1250 °C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Masteralloy - Vorlegierung eine Legierung ist, bestehend aus

- 10 bis 60 Gew.% Eisen,
- 0 bis 20 Gew.% Silizium,
- 0 bis 6,7 Gew. % Kohlenstoff,
- 10 bis 60 Gew. % Mangan,
- max. 30 Gew. %, vorzugsweise maximal 20 Gew. % sonstige Elemente.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gruppe-6-Element ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Molybdän, Chrom und Wolfram ist, bevorzugt ist das Gruppe-6-Element Molybdän und das Gruppe-5-Element ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Vanadium, Niob und Tantal ist, bevorzugt ist das Gruppe-5-Element Vanadium.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Masteralloy-Pulver einen mittleren Durchmesser von $d_{50} < 45 \mu\text{m}$ aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das pulverförmige Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element einen mittleren Durchmesser von von $d_{50} < 45 \mu\text{m}$, vorzugsweise $d_{50} < 10 \mu\text{m}$, aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereitstellung der Pulvermischung mehrere Schritte umfasst, wobei in einem ersten Schritt die

pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung und pulverförmiges Eisen, für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten vermischt werden, wobei danach das pulverförmige Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt wird, wobei anschließend Kohlenstoff zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt wird, wobei anschließend das Presshilfsmittel zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünling hergestellt wird, indem die Pulvermischung in die gewünschte Form gepresst wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern bei einer Initialtemperatur von 600 °C gestartet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Sintertemperatur zwischen 1100 und 1200°C liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Sintertemperatur von der Initialtemperatur bis zur Maximaltemperatur bei einer Rate von 5 bis 15 K/min, vorzugsweise etwa 10 K/min, gesteigert wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Presshilfsmittel vorhanden ist, wobei das Presshilfsmittel vor dem Sintern, durch Erwärmen vorzugsweise auf maximal 600 °C aus dem Grünling entfernt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen zur Entfernung des Presshilfsmittels unter Stickstoffatmosphäre erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern unter einer Atmosphäre bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Masteralloy Vorlegierung weniger als 0,01 Gew. % an Mo, Wo, V, Nb und Ta enthält.

15. Verwendung einer Masteralloy -Vorlegierung, bestehend aus

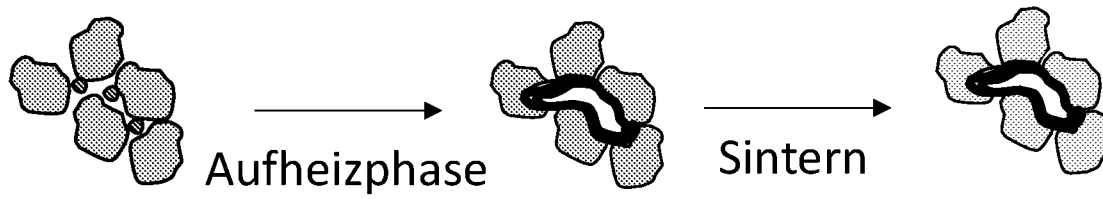
- 10 bis 60 Gew.% Eisen,
- 0 bis 20 Gew.% Silizium,
- 0 bis 6,7 Gew. % Kohlenstoff,

- 10 bis 60 Gew. % Mangan,
- max. 30 Gew. %, vorzugsweise max. 20 Gew. % sonstige Elemente

zum Legieren von Sinterstahl mit einem Gruppe-6- und/oder Gruppe-5-Element.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Gruppe-6- und/oder Gruppe-5-Element ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mo, W, V, Nb und Ta, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Mo, W und V.

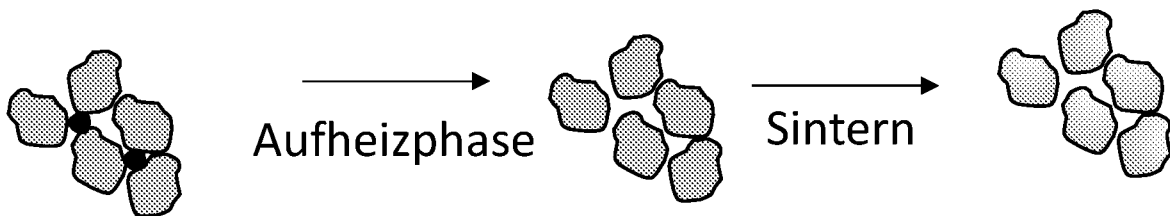
Fig. 1



Basispulver

- Gruppe-5 od. 6-Element

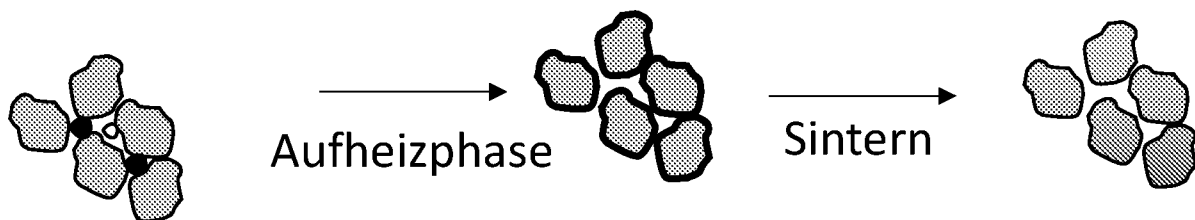
Fig. 2



Basispulver

- Master Alloy

Fig. 3



Basispulver

- Master Alloy
- Gruppe-5 od. 6-Element

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Gruppe-6-Element- und/oder Gruppe 5-Element-legierten Sinterstahls, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Pulvermischung, umfassend
 - 1 bis 6 Gew.% einer pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung, wobei die Masteralloy-Vorlegierung einen Schmelzpunkt von max. 1300 °C aufweist,
 - 0,1 bis 2 Gew.% pulverförmiges Gruppe-6- und/oder Gruppe 5-Elements als Elementarpulver oder als Ferrolegierungspulver oder als Carbidpulver,
 - 0,1 bis 1,0 Gew. % Kohlenstoff,
 - bis zu 1,0 Gew. % eines Presshilfsmittels,
 - Rest: pulverförmiges Eisen oder pulverförmige Eisenlegierung
- Herstellung eines Grünlings aus dieser Pulvermischung und
- Sintern des Grünlings bei einer Maximaltemperatur von 1100 bis 1250 °C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Masteralloy - Vorlegierung eine Legierung ist, bestehend aus

- 10 bis 60 Gew.% Eisen,
- 0 bis 20 Gew.% Silizium,
- 0 bis 6,7 Gew. % Kohlenstoff,
- 10 bis 60 Gew. % Mangan,
- max. 30 Gew. %, vorzugsweise maximal 20 Gew. % sonstige Elemente.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gruppe-6-Element ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Molybdän, Chrom und Wolfram, bevorzugt ist das Gruppe-6-Element Molybdän und das Gruppe-5-Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vanadium, Niob und Tantal ist, bevorzugt ist das Gruppe-5-Element Vanadium.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Masteralloy-Pulver einen mittleren Durchmesser von $d_{50} < 45 \mu\text{m}$ aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das pulverförmige Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-Element einen mittleren Durchmesser von von $d_{50} < 45 \mu\text{m}$, vorzugsweise $d_{50} < 10 \mu\text{m}$, aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereitstellung der Pulvermischung mehrere Schritte umfasst, wobei in einem ersten Schritt die pulverförmigen Masteralloy-Vorlegierung und pulverförmiges Eisen, für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten vermischt werden, wobei danach das pulverförmige Gruppe-6- bzw. Gruppe-5-

Element zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt wird, wobei anschließend Kohlenstoff zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt wird, wobei anschließend das Presshilfsmittel zugesetzt und die so erhaltene Mischung erneut – für vorzugsweise 10 bis 30 Minuten – gemischt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern bei einer Initialtemperatur von 600 °C gestartet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Sintertemperatur zwischen 1100 und 1200°C liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Sintertemperatur von der Initialtemperatur bis zur Maximaltemperatur bei einer Rate von 5 bis 15 K/min, vorzugsweise etwa 10 K/min, gesteigert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Presshilfsmittel vorhanden ist, wobei das Presshilfsmittel vor dem Sintern, durch Erwärmen vorzugsweise auf maximal 600 °C aus dem Grünling entfernt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen zur Entfernung des Presshilfsmittels unter Stickstoffatmosphäre erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern unter einer Atmosphäre bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Masteralloy Vorlegierung weniger als 0,01 Gew. % an Mo, Wo, V, Nb und Ta enthält.

14. Verwendung einer Masteralloy -Vorlegierung, bestehend aus

- 10 bis 60 Gew.% Eisen,
- 0 bis 20 Gew.% Silizium,
- 0 bis 6,7 Gew. % Kohlenstoff,
- 10 bis 60 Gew. % Mangan,
- max. 30 Gew. %, vorzugsweise max. 20 Gew. % sonstige Elemente

zum Legieren von Sinterstahl mit einem Gruppe-6- und/oder Gruppe-5-Element.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gruppe-6- und/oder Gruppe-5-Element ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mo, W, V, Nb und Ta, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Mo, W und V.