S. Geroldinger, L. Teissedre, R. de Oro Calderon, C. Gierl-Mayer, H. Danninger

Hardenability of PM Steel Alloyed Using Tailored Master Alloys*

Härtbarkeit von mit maßgeschneiderten Masteralloys legierten Sinterstählen

Abstract/Kurzfassung

The ferrous powder metallurgy industry is facing major upheavals currently, which, however, also offer opportunities. New materials and concepts, made possible by tailored design, are a way to prepare for new challenges. Alloying of PM steel through the master alloy route is a concept that combines efficient usage of alloying elements, also of such with high oxygen affinity, with accelerated homogenization via liquid phase sintering. Thus, improved properties can be attained while maintaining dimensional precision, which makes the PM route more attractive. In the present study, different master alloys containing Fe, Si, C, Cr and / or Mn have been admixed to plain iron base powder, the mixes then being consolidated by pressing and sintering. The materials thus produced are compared to two commercial sinter hardening PM steel grades in terms of hardenability. CCT diagrams are presented for all materials, and hardness data from quenching dilatometer experiments are compared to the hardness values achieved by sinter hardening in the lab furnace as well as by a classical quench-and-temper treatment.

Die Sinterstahlindustrie ist in letzter Zeit mit einigen Turbulenzen konfrontiert, die jedoch genauso neue Möglichkeiten für Innovationen eröffnen. Neue Materialien und Konzepte, möglich gemacht durch maßgeschneiderte Designs, bieten Chancen, sich auf neue Herausforderungen vorzubereiten. Damit lassen sich verbesserte Eigenschaften realisieren, wobei die für die Pulverroute so wichtige Dimensionsstabilität gewährleistet bleibt. In dieser Arbeit wurden Masteralloys, die Fe, Si, C, Cr und / oder Mn enthalten, mit Reineisenbasispulver vermischt, über die klassische Press- und Sinter-Route verarbeitet. Ihre Härtbarkeit wurde mit der von zwei kommerziellen Sinterstählen verglichen. Kontinuierliche ZTU-Diagramme wurden erstellt und gasabgeschreckte Materialien aus dem Abschreckdilatometer wurden mit Härtedaten von Materialien verglichen, die im Laborofen gasabgeschreckt und getempert sowie ölabgeschreckt und angelassen wurden.

Keywords: Master alloys, steel properties, press & sinter, alloying technique

Schlüsselwörter: Masteralloys, Materialeigenschaften von Sinterstahl, Press & Sinter, Legierungstechnik

Authors/Autoren: M.Sc. Stefan Geroldinger, PhD Raquel de Oro Calderon, Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Gierl-Mayer, Univ.-Prof. i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c.mult. Herbert Danninger, TU Wien, Getreidemarkt 9/164-03, 1060 Wien, Austria, stefan.geroldinger@tuwien.ac.at (corresponding author/Kontakt) Line Teissedre, TU Wien, Getreidemarkt 9/164-03, 1060 Wien, Austria; POLYTECH Clermont-Ferrand, Campus Universitaire des Cézeaux 2 avenue Blaise Pascal, 63178 Aubiere, France

HOW TO CITE THIS ARTICLE: S. Geroldinger et al.: Hardenability of PM Steel Alloyed Using Tailored Master Alloys. HTM J. Heat Treatm. Mat. 78 (2023) 6, pp. 341-351, DOI:10.1515/htm-2023-0028

1 Introduction

Hardenability and the resulting adjustment of the properties of the workpiece is one of the special properties of steel. Ferrous powder metallurgy (PM) products are widely used in the mobility sector,

1 Einleitung

Härtbarkeit und die damit einhergehende Möglichkeit, Materialeigenschaften von Produkten gezielt einzustellen, ist eine der besonderen Fähigkeiten von Stahl. Sinterstahlmaterialien finden breite 9

^{*} Lecture held at the IFHTSE/ECHT 2022, 5.-8. September 2022 in Salzburg, Austria

[∂] Open Access. © 2023 bei den Autoren, publiziert von De Gruyter. 😰 The Dieses Werk ist lizensiert unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

which is currently experiencing upheavals due to the trend to electric mobility. In addition, alloying elements such as Ni [1], Cu [2] and Mo [3], which are commonly used in PM steel, are expensive and have shown fluctuations in price as they are needed more and more in electric industries and electromobility [4]. Ni, in addition, is subjected to ever more severe restrictions due to its toxicity [5]. Therefore, it seems mandatory to develop materials that can be used as an alternative to the established powder grades. Alloying elements such as Cr, Si and Mn are common in standard steel technology and well known for their beneficial properties. In PM, the challenge with those alloying elements is the higher affinity to oxygen than is the case for Fe as well as Cu, Ni and Mo [6]. One option is the possibility to add the alloying elements to the powder melt and produce so called pre-alloyed powder grades. Powder grades with Cr and / or Mo are available [7, 8], but especially for those pre-alloyed with Cr, lower compressibility of the powder is obtained due to solid solution hardening. Another alloying option is the master alloy route. Master alloys (MA) contain a high amount of alloying elements and are added in small amounts (2-6 wt%) to a base powder, either plain Fe powder or even pre-alloyed grades ("hybrid alloying") [9]. The O affinity of the alloying elements is lowered since they are chemically bonded to each other, thus reducing their chemical activity. The MA is designed to melt during the heating section of the sintering cycle and homogeneously distribute the contained alloying elements within the open porosity [10, 11]. The final alloying process takes place during the isothermal state due to solid state diffusion.

The master alloy route has been extensively tried already in the 1970s [12–14], but excessive tool wear by the abrasive master alloy particles prevented its industrial use. Today, new atomizing techniques enable production of fine and rounded master alloy powders [15] that offer excellent potential in particular for sinter hardening, which is a highly economical heat treating variant for sintered precision parts [16, 17].

In this present study, PM steel grades alloyed through the MA route are compared to commercially available powders in terms of hardenability. The MAs used for this study contain Fe, C, Si, Cr and / or Mn. Microstructures, microhardness (HV 0.1) and apparent hardness (HV 30) are presented for each grade as sintered, gas quenched and oil hardened, respectively. In addition, CCT diagrams and the respective microstructures and hardness values of all materials are presented and compared.

2 Material and Methods

In the present study, three MA powder mixtures were compared with two commercial grades. The starting materials (powders) used are listed in Table 1.

In total, five different steel alloys have been tested, as shown in Table 2.

Anwendung im Mobilitätssektor, welcher durch die zunehmende E-Mobilität turbulente Zeiten erlebt. Dazu kommt erschwerend, dass Legierungselemente wie Ni [1], Cu [2] und Mo [3], typische Standardlegierungselemente des Sinterstahlsektors, starken Preisschwankungen unterworfen sind, nicht zuletzt, weil der Bedarf an diesen Elementen auch durch die Elektrifizierung von Fahrzeugen stark steigt [4]. Ni ist zusätzlich auf Grund seiner Toxizität immer strengeren Regulatorien seitens der EU unterworfen [5]. Damit ist eine gewisse Notwendigkeit gegeben, alternative Materialien zu den etablierten zu entwickeln. In der klassischen Stahlmetallurgie sind Cr, Si und Mn Standardlegierungselemente und werden auf Grund ihrer hohen Wirksamkeit sehr geschätzt. In der Sinterstahlindustrie werden sie aber als problematisch betrachtet, da diese Elemente eine markant höhere Sauerstoffaffinität als Fe, aber auch als Cu, Ni und / oder Mo aufweisen [6]. Eine Möglichkeit, um das zu umgehen, ist es, Pulver aus einer vorlegierten Schmelze zu produzieren, um vorlegierte Ausgangspulver zu erhalten. Solche Pulver sind am Markt für Cr und / oder Mo erhältlich [7, 8], wobei speziell Cr-haltige Pulver aufgrund der Mischkristallverfestigung an Verpressbarkeit einbüßen. Eine andere Alternative ist die Masteralloy (MA)-Route. Diese speziell konzipierten Pulver enthalten hohe Anteile an Legierungselementen und werden in geringen Mengen (2-6 Ma. %) zu einem Basispulver zugemischt. Das kann entweder reines Fe sein oder auch vorlegiertes Pulver ("Hybridlegierungstechnik") [9]. Die Sauerstoffaffinität der MA ist im Vergleich zu den reinen Elementarpulvern reduziert, da sie chemisch gebunden sind, was ihre chemische Aktivität verringert. Die MA in dieser Studie wurden gezielt so konzipiert, dass sie während der Aufheizrampe schmelzen und die Legierungselemente über die Flüssigphase homogen über die offene Porosität der Materialien verteilt werden [10, 11]. Der finale Legierungsprozess selbst tritt dann während der isothermen Stufe als Festphasendiffusion auf.

Die Masteralloy-Route wurde bereits in den 1970ern eingehend untersucht [12–14], damals aber nicht industriell umgesetzt, aufgrund des untragbar hohen Matrizenverschleißes durch die abrasiven MA-Partikel. Heute ermöglichen neue Verdüsungstechniken die Herstellung von feinen und rundlichen Masteralloy-Pulvern [15], die hohes Potential vor allem für das Sinterhärten zeigen, eine sehr wirtschaftliche Wärmebehandlungsroute für gesinterte Präzisionsteile [16, 17].

In der vorliegenden Studie werden Sinterstahlvarianten, die über die MA-Route legiert wurden, mit kommerziellen Pulvertypen in Bezug auf die Härtbarkeit verglichen. Die MA, die verwendet wurden, enthalten Fe, C, Si, Cr und / oder Mo. Gefüge, Mikrohärte (HV 0,1) und Makrohärte (HV 30) werden für alle Materialien im Sinterzustand, gasabgeschreckt und ölgehärtet dargestellt. Zusätzlich werden kontinuierliche ZTU-Diagramme und die dazugehörigen Gefüge mit Härtewerten aller Materialien gezeigt und verglichen.

2 Methoden und Materialien

In der vorliegenden Studie wurden drei MA-Pulvermischungen mit zwei kommerziellen Systemen verglichen. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Insgesamt wurden fünf verschiedene Legierungssysteme betrachtet, die in Tabelle 2 aufgelistet sind.

Code	Material description
UF 4	C-source, Natural graphite, Kropfmühl UF4 96/97
EBS	Lubricant, Ethylene bisstearamide (EBS), Merck
ASC	ASC 100.29; base powder, plain Fe powder, Höganäs AB
DH-1	Distaloy DH-1; Fe_2Cu_1.5Mo; Mo pre-alloyed and Cu diffusion bonded, Höganäs AB
CrM	Astaloy CrM; Fe_3Cr_0.5Mo; vorlegiertes Pulver, Höganäs AB
CrMA1	Fe_40Cr_11Si_3.5C, Master Alloy, Atomizing Systems Ltd.
MnMA1	Fe_40Mn_9Si_1.5C, Master Alloy, Atomizing Systems Ltd.
CrMnMA1	Fe_27Cr_28Mn_6Si_3.7C, Masteralloy, Atomizing Systems Ltd.
CrMnMA2	Fe_10Cr_40Mn_12Si_1.5C, Masteralloy, Atomizing Systems Ltd.
Proj. Y	4 %CrMA1 + 2 % MnMA2, MA-Mix

Material mixes Nominal composition (mass%) DH-1 + 0.6 Ma. % C Fe_2.0 %Cu_1.5 %Mo_0.6 %C CrM + 0.6 Ma. % C Fe_3.0 %Cr_0.5 %Mo_0.6 %C ASC + 4 % CrMnMA1 + 0.45 Ma. % C Fe_1.08 %Cr_1.12 %Mn_0.24 %Si_0.6 %C ASC + 4 % CrMnMA2 + 0.54 Ma. % C Fe_0.4 %Cr_1.60 %Mn_0.48 %Si_0.6 %C ASC + 4 % CrMA1 + 2 % MnMA1 + 0.43 Ma. % C Fe_1.6 %Cr_0.8 %Mn_0.62 %Si_0.6 %C

Table 1. Starting materials used for the present study

Tabelle 1. Materialien, die in der Studie verwendet wurden

Table 2. Alloys tested in the

Tabelle 2. Legierungen, die in der Studie untersucht wurden

present study

For all powder mixes, a nominal total C content of 0.6 wt% was chosen, and 0.6 wt% of EBS lubricant was added. Those alloys containing MA powder have been prepared with less admixed graphite since all MA contain some C. The reference samples DH-1 and CrM were blended for 30 min together with the graphite and a further 10 min with the lubricant. For the mixes containing MA, the base powder was blended with the MA for 20 min, then the graphite was added and mixed for 10 min. Afterwards EBS was added and blended for additional 10 min. In total, the mixing time for all powder mixtures was 40 min. Mixing was done in a Turbula mixer with a wire spiral to enhance homogenization.

The powder mixes were pressed with 600 MPa to Charpy impact test bars ISO 5754 (cavity 55 \times 10 mm²) immediately after mixing. The samples were pressed to two different heights. For impact energy testing the samples had ~8 mm while for flexural strength testing, thinner specimens with ~7 mm thickness were used. Eight samples of each type were pressed, making 16 samples of each material.

The samples, positioned in a mild steel boat, were dewaxed in a tube furnace for 30 min in pure N_2 atmosphere at 600 °C and then cooled in a water-cooling zone with a ~0.5 K/s cooling rate. Afterwards, the boat with the samples was pushed into the hot zone of another tube furnace held at 600 °C. Then, the samples were heat-

Alle Pulvermischungen wurden mit einem nominellen C-Gehalt von 0,6 Ma. % angemischt und 0,6 Ma. % Presshilfsmittel wurden zugegeben. Da die MA C-haltig sind, wurde entsprechend weniger Graphit zur Mischung beigemengt. Die Referenzmaterialien wurden 2-stufig gemischt, 30 min zusammen mit dem Graphit und zusätzlich 10 min mit dem Presshilfsmittel. Die Pulvermischungen mit den MA wurden 3-stufig gemischt, 20 min Basispulver + MA, weitere 10 min mit dem Graphit und wieder weitere 10 min mit dem Schmierstoff. Die gesamte Mischdauer betrug für alle Pulvermischungen 40 min. Das Mischen wurde in einem Turbula-Mischer durchgeführt, unterstützt durch eine Stahlfeder, die die Homogeniserung verbessern sollte.

Alle Pulvermischungen wurden direkt nach dem Mischen mit 600 MPa zu Charpy-Schlagbiegeproben ISO 5754 (Basisfläche 55 × 10 mm) verpresst. Die Proben, mit denen die Schlagzähigkeit ermittelt wurde, hatten ~8 mm Höhe, während jene für die Biegefestigkeit geringfügig dünner waren und ~7 mm hoch waren. Pro Pulvermischung wurden je acht Proben für die Schlagbiege- und Biegeprüfung hergestellt.

Die Entwachsung der Proben wurde in einem Durchstoßofen bei 600 °C für 30 min in N₂ durchgeführt; die Proben lagen in einem Schiffchen aus Baustahl. Anschließend wurden das Schiffchen in eine wassergekühlte Zone geschoben; die Kühlrate betrug etwa 0,5 K/s. Im Anschluss wurden die entwachsten Proben in einen

ed there to 1180 °C with a linear heating rate of 10 K/min and held for 1 h in N_2 : H_2 (90:10) atmosphere. After sintering, the boat was pushed into a water-cooled exit zone (average cooling rate ~0.5 K/s).

For gas quenching, three samples of each grade were austenitized at 1100 °C in the high temperature tube furnace in pure N₂ for 30 min and then quenched in a special gas-quench unit with pure N₂ (5.0 quality) at ~3 K/s (linearized between 1000 and 120 °C) [18]. For oil hardening, the specimens were austenitized at 1100 °C in pure N₂ and were dropped directly from the hot zone into quenching oil. The oil hardened samples were cleaned. First, the superficial dirt was rubbed off and the samples were then boiled in cyclohexane (~80 °C) for 10 min to remove the oil in the open porosity. All hardened samples, oil and gas quenched, were tempered at 180 °C for 1 h in air.

Afterwards the samples were impregnated in a cyclohexane-paraffine mix (99:1), and Archimedes density measurement was done. After impact testing, the samples were cut and cold embedded in epoxy resin to avoid additional temperature loads. The embedded samples were ground, polished and Nital etched for microstructural analysis. Microhardness measurements were carried out on the etched samples, otherwise distinguishing between different microstructures would not have been possible.

The experiments for the CCT diagrams were carried out in a quenching dilatometer (Linseis L78Q). For these measurements, another rectangular piece $(10 \times 7 \times 4 \text{ mm})$ was cut from the Charpy sample. A K-type thermocouple was directly spot welded on the sample piece surface for online temperature measurement. For this test, the specimen is placed between two corundum push rods in a Cu coil for inductive heating, heated up to 1100 °C in 100 s and held for 300 s in each run. 14 different cooling rates: 90; 45; 22.5; 15; 11.25; 9; 6.4; 5; 4.5; 3; 1.5; 1; 0.75 and 0.5 K/s were recorded. In a 15th run the sample was quenched again with 3 K/s. These samples were cold embedded as well and have not been tempered. All measurements were carried out in pure N_2 (5.0 quality) with the same sample. The porosity of the PM steel inhibits grain growth, and thus the material is not markedly influenced by the repeated measurements. When describing the sintering intensity through the Larson-Miller parameter, the effect of the summarized soaking time at 1100 °C is equivalent to just 6 min at 1180 °C. This can be ignored, not the least because no liquid phase formation is to be expected or registered at 1100 °C. This means that further homogenization can only take place via solid state diffusion, which can be considered insignificant at these temperatures. The C content was determined with a C-LECO (CS230 Carbon / Sulfur Determinator) and the O content with an O-LECO (LECO TC 400 Oxygen / Nitrogen determinator).

Hochtemperatur-Durchstoßofen eingeschoben, der bereits unter N_2 auf 600 °C vorgeheizt war. Die Atmosphäre wurde auf N_2 :H₂ (90 : 10; alle Gase Qualität 5.0) umgestellt und die Proben mit einer linearen Heizrate von 10 K/min auf 1180 °C aufgeheizt und 1 h gehalten. Nach dem Sintern wurde das Schiffchen in eine wassergekühlte Auslaufzone durchgeschoben und kühlte mit linearisiert ~0,5 K/s ab.

Für die Gasabschreckung wurden jeweils drei Proben noch einmal in reiner N₂-Atmosphäre 30 min bei 1100 °C austenitisiert und dann in einer speziellen Gasabschreckeinheit mit reinem N₂ mit etwa ~3 K/s abgeschreckt (linearisiert zwischen 1000 und 120 °C) [18]. Für die Ölhärtung wurden alle Proben gleichzeitig bei 1100 °C austenitisiert und dann direkt aus der heißen Zone in das Härteöl eingeworfen. Die ölabgeschreckten Proben wurden oberflächlich gereinigt und anschließend bei 80 °C in Cyclohexan gekocht, um das Öl aus der offenen Porosität zu extrahieren. Alle abgeschreckten Materialien (gas- und ölgehärtet) wurden anschließend bei 180 °C für 1 h an der Luft angelassen.

Alle Proben (Sinterzustand und abgeschreckt) wurden mit einer Cyclohexan-Paraffin-Mischung (99:1) imprägniert und es wurde eine Dichtemessung nach Archimedes durchgeführt. Anschließend wurden die mechanischen Eigenschaften wie Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit ermittelt. Von den Schlagzähigkeitsproben wurden danach Stücke abgeschnitten und kalt in Epoxidharz eingebettet, um Temperatureffekte zu vermeiden. Die eingebetteteten Proben wurden geschliffen, poliert und mit Nital geätzt. Die Mikrohärtewerte wurden an den geätzten Proben ermittelt, anders wäre nicht zwischen den unterschiedlichen Gefügebestandteilen zu unterscheiden gewesen.

Die Abschreckkurven für die kontinuierlichen ZTU-Diagramme wurden mit einem Quenchingdilatometer (Linseis L78Q) ermittelt. Für diese Messungen wurde jeweils ein Quader ($10 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) aus den Biegeproben geschnitten.

Ein Thermoelement vom Typ K wurde direkt auf die Probe punktgeschweißt, damit eine Online-Messung der Probentemperatur möglich ist. Für die Messung wurde die Probe, die zwischen zwei Korundschubstangen eingeklemmt gehalten wurde, in einer Kupferspule in N₂ 5.0 induktiv erwärmt. Das Material wurde für jede Messung in 100 s auf 1100 °C aufgeheizt und dort für 300 s gehalten. Insgesamt wurde die gleiche Probe mit 14 unterschiedlichen Kühlraten 90; 45; 22,5; 15; 11,25; 9; 6,4; 5; 4,5; 3; 1,5; 1; 0,75 und 0,5 K/s gemessen. In einem 15. Durchgang wurde die Probe erneut mit 3 K/s abgeschreckt und anschließend ohne Anlassen kalt eingebettet. Alle 15 Messungen wurden an demselben Probenstück durchgeführt. Die Porosität des Sinterstahls verhindert das Kornwachstum weitestgehend und damit wird das Material durch das wiederholte Austenitisieren kaum verändert. Dadurch, dass bei 1180 °C gesintert wurde, entspricht der Gesamteinfluss der Zeit auf 1000 °C unter Betrachtname des Larson-Miller-Parameters etwa einer 6 min längeren Sinterzeit. Hinzu kommt, dass bei 1100 °C keine Flüssigphasenbildung zu erwarten ist, jegliche zusätzliche Homogenisierung also durch Festphasendiffusion ablaufen müsste, die bei den geringen Haltezeiten ebenfalls sehr gering ausfällt. Der C-Gehalt wurde mit einem C-LECO (CS230 Carbon / Sulfur Determinator) und der O-Gehalt mit einem O-LECO (LECO TC 400 Oxygen / Stickstoff-Determinator) ermittelt.

3 Experimental Results and Discussion

All materials shown in the present study had a nominal C content of 0.6 wt% C. This means that the C content of the MA was taken into account for adjusting the total C content of the powder mix. In sintered steels the C content changes during the heat treatments due to carbothermal reduction of oxides. The measured C content (C combined) is given with the CCT diagrams in brackets behind the nominal C content.

Figure 1 shows the CCT diagram of the reference materials DH-1, with Mo introduced through pre-alloying and Cu diffusion bonded. Martensitic transformation can be achieved with linearized cooling rates of 3 K/s or above. With lower cooling rates, in addition a bainitic transformation can be observed. With the slowest cooling rate of 0.5 K/s only bainitic transformation is measured. These findings are in agreement with the micrographs shown in Figure 2. As sintered (a) the microstructure is fully bainitic $(301 \pm 35 \text{ HV } 0.1)$, while with the oil hardened sample (c) a martensitic microstructure ($685 \pm 20 \text{ HV } 0.1$) can be observed. This is in good agreement with the CCT diagram. The microstructures of the gas quenched sample from the quenching dilatometer (d) and the gas hardened sample from the furnace (b) are different. The gas hardened sample from the furnace (b) is martensitic $(580 \pm 40 \text{ HV } 0.1)$ / bainitic $(445 \pm 43 \text{ HV } 0.1)$, while the CCT sample (d) has a mainly martensitic $(812 \pm 30 \text{ HV } 0.1)$ microstructure, where some lower bainitic needles can be observed (please note that this specimen has not been tempered).

Figure 3 shows the CCT diagram of the reference material CrM, using a powder with Cr and Mo pre-alloyed. The CCT diagram for CrM only shows martensitic transformation. This is in agreement with the micrographs shown in Figure 4. Only the as sintered specimen (a) shows a bainitic microstructure $(498 \pm 50 \text{ HV } 0.1)$

3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Alle Sinterstahlvarianten dieser Studie hatten einen nominellen C-Gehalt von 0,6 Ma. %. Das bedeutet, dass für die MA-legierten Varianten der C-Gehalt der MA berücksichtigt wurde. Der C-Gehalt ändert sich durch carbothermische Reduktion während des Sintervorgangs, deshalb ist für jedes Material bei den ZTU-Diagrammen in Klammer der gemessene C-Gehalt hinter dem nominellen angegeben, da ersterer einen Einfluss auf die Härtbarkeit hat.

Bild 1 zeigt das kontinuierliche ZTU-Diagramm des Referenzmaterials DH-1 (Mo vorlegiert, Cu diffusionslegiert). Eine martensitische Umwandlung des Materials kann mit einer Kühlrate von 3 K/s oder schneller erreicht werden. Wird langsamer gekühlt, wird zusätzlich zum Martensit auch Bainit gebildet. Ab einer Kühlrate von 0,5 K/s wird ein rein bainitisches Gefüge beobachtet. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Gefügebildern, die in Bild 2 gezeigt werden. Im Sinterzustand (a) ist das Gefüge rein bainitisch (301 ± 35 HV 0,1), während das ölgehärtete Material (c) eine martensitische Struktur ($685 \pm 20 \text{ HV } 0,1$) aufweist, wie vom ZTU-Diagramm vorhergesagt. Die Gefüge der gasabgeschreckten Probe aus dem Abschreckdilatometer (d) und der gasgehärteten Probe aus dem Ofen (b) sind unterschiedlich. Das Material aus dem Laborofen (b) ist martensitisch $(580 \pm 40 \text{ HV } 0.1)$ / bainitisch ($445 \pm 43 \text{ HV } 0,1$), während die Probe, mit der das ZTU-Diagramm erstellt wurde (d), hauptsächlich martensitisch $(812 \pm 30 \text{ HV } 0,1)$ ist und nur einige bainitische Nadeln zu identifizieren waren.

Bild 3 zeigt das ZTU-Diagramm des Referenzmaterials aus Astaloy CrM, einem mit Cr und Mo vorlegiertem Pulver. Das ZTU-Diagramm für CrM zeigt für alle gemessenen Kühlraten eine rein martensitische Umwandlung, was mit den Gefügebildern in Bild 4 gut übereinstimmt. Lediglich das Material im Sinterzu-





Bild 1. ZTU-Diagramm des Referenzmaterials Distaloy DH-1-0,6 %C_{nominell}



Fig. 2. Microstructures of Distaloy DH-1-0.6 %C_{nominal}, a) as sintered, b) gas quenched (~3 K/s linearized), c) oil quenched, d) CCT sample (3 K/s)

Bild 2. Gefügebilder von Distaloy DH-1-0,6 %C_{nominell}; a) Sinterzustand, b) gasabgeschreckt (~3 K/s linearisiert), c) ölgehärtet, d) ZTU-Probe (3 K/s)



Fig. 3. CCT diagram of the reference grade Astaloy CrM-0.6 %C_{nominal}





Fig. 4. Microstructures of Astaloy CrM-0.6 %C_{nominal}; a) as sintered, b) gas quenched (~3 K/s linearized), c) oil quenched, d) CCT sample (3 K/s)

Bild 4. Gefügebilder von Astaloy CrM-0,6 %C_{nominell}, a) Sinterzustand,
 b) gasabgeschreckt (~3 K/s linearisiert), c) ölgehärtet, d) ZTU-Probe (3 K/s)

with some small martensitic areas. The martensite of the furnace gas quenched and tempered sample (b) has a microhardness of 804 ± 35 HV 0.1, while on the CCT sample (d) a microhardness of 925 ± 11 HV 0.1 could be determined, which is a clear indicator that tempering reduces the hardness of the material significantly. The martensite of the oil quenched sample has a microhardness of 815 ± 35 HV 0.1 after tempering.

Figure 5 shows the CCT diagram of the material Proj. Y, with plain Fe base powder alloyed with 4 % CrMA1 and 2 % MnMA1. In the diagram, martensitic transformation can be observed to a cooling rate of 3 K/s at which rate in addition a pearlitic microstructure occurs. With 0.5 K/s only a pearlitic microstructure can be expected from this material. This is in good agreement with the micrographs shown in Figure 6. As sintered (a) only a pearlitic microstructure $(252 \pm 37 \text{ HV } 0.1)$ can be found. Both gas quenched samples (b) from the furnace and (d) from the quenching dilatometer show small pearlitic islands (b: 347 ± 29 HV 0.1) (d: 282 ± 30 HV 0.1) in a martensitic matrix (b: $775 \pm 31 \text{ HV } 0.1$) (d: $828 \pm 14 \text{ HV } 0.1$). Those islands are most likely the cores of former large base powder particles which could not be alloyed sufficiently to cause martensitic transformation at the cooling rates chosen. The oil quenched specimen (c) is fully martensitic ($788 \pm 62 \text{ HV } 0.1$), but areas which can be barely etched can be identified, an indicator for a higher concentration of alloying elements. This suggests that there is still a gradient in the alloying element concentration, which, however, is not not necessarily a problem since the strengthening effect of the alloying elements is mostly required at the sintering necks rather than in the center of a former powder particle.

Figure 7 shows the CCT diagram of the material ASC + 4 % CrMnMA1. Similar to Proj. Y a martensitic transformation can be obstand (a) zeigt eine weitestgehend bainitische Mikrostruktur (498 ± 50 HV 0,1) mit kleineren martensitischen Bereichen. Die aus dem Durchstoßofen abgeschreckten und getemperten Proben (b) hatten eine Mikrohärte von 804 ± 35 HV 0,1, während die ZTU-Probe (d) eine Mikrohärte von 925 ± 11 HV 0,1 aufwies, was zeigt, dass dieses Material durch das Anlassen merklich an Härte verliert. Die ölgehärteten Proben hatten nach dem Anlassen noch eine Mikrohärte von 815 ± 35 HV 0,1.

Bild 5 zeigt das ZTU-Diagramm des MA-Mixes Proj. Y, aus reinem Fe Basispulver und legiert mit 4 % CrMA-1 und 2 % MnMA-1. Im Diagramm ist eine martensitische Umwandlung bis zu einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 3 K/s zu beobachten, bei der zusätzlich ein perlitisches Gefüge auftritt. Ab 0,5 K/s ist nur noch ein perlitisches Gefüge zu erwarten. Dies stimmt wieder gut mit den Gefügebildern in Bild 6 zusammen. Im Sinterzustand (a) liegt ein perlitisches Gefüge vor $(252 \pm 37 \text{ HV } 0,1)$. Beide gasabgeschreckten Materialien, (b) aus dem Sinterofen und (d) aus der ZTU-Messung, zeigen perlitische Inseln (b: $347 \pm 29 \text{ HV } 0,1$) (d: $282 \pm 30 \text{ HV } 0,1$) in einem martensitischen Gefüge (b: 775 \pm 31 HV 0,1) (d: 828 \pm 14 HV 0,1). Diese Inseln sind aller Wahrscheinlichkeit nach ehemalige größere Basispulverpartikel, die nicht ausreichend durchlegiert wurden, um bei den gewählten Kühlraten martensitische Umwandlung zu erzielen. Die ölgehärtete Probe (c) ist hingegen vollständig martensitisch (788 \pm 62 HV 0,1), aber es lassen sich Bereiche finden, die kaum anätzbar sind und legierungselementreichere Regionen anzeigen. Das deutet einen Legierungselementgradienten an, was aber nicht zwingend ein Problem darstellt, da die Verstärkung des Materials durch die Legierungselemente am ehesten an den Sinterhälsen und weniger im Inneren der Partikel benötigt wird.

Bild 7 zeigt das ZTU-Diagramm von ASC + 4 % CrMnMA1. Ähnlich zu Proj. Y kann eine rein martensitische Umwandlung bis



Fig. 5. CCT diagram of PM steel Proj. Y (Fe-4% CrMA1-2%MnMA2-0.6%C_{nominal})

Bild 5. ZTU-Diagramm von Sinterstahl Proj. Y (Fe-4% CrMA1-2%MnMA2-0,6%C_{nominell})



Fig. 6. Microstructures of Proj. Y; a) as sintered, b) gas quenched (~3 K/s linearized), c) oil quenched, d) CCT sample (3 K/s)



served down to a 3 K/s cooling rate, and in addition pearlitic transformation occurs as well.

With 0.5 K/s, which is approximately the cooling rate which could be achieved in the water cooled zone of the tube furnace (i. e. as sintered), only a pearlitic transformation can be expected. Once again this agrees with the micrographs presented in Figure 8. The as sintered material has a pearlitic/ferritic microstructure ($221 \pm 61 \text{ HV } 0.1$). After gas quenching from the furnace (b) a martensitic ($800 \pm 53 \text{ HV } 0.1$) / pearlitic ($281 \pm 52 \text{ HV } 0.1$) micro-



Ab etwa 0,5 K/s, was in etwa der Kühlrate im Auslaufbereich des Durchstoßofens entspricht, tritt nur noch perlitische Umwandlung auf. Auch bei diesem Material stimmen ZTU-Diagramm und Gefügeanalyse überein, wie in den Gefügebildern von Bild 8 gut zu erkennen ist. Im Sinterzustand (a) lässt sich ein perlitisch/ ferritisches Gefüge identifizieren $(221 \pm 61 \text{ HV 0,1})$. Durch das Gasabschrecken im Durchstoßofen (b) konnte ein martensitisch





Bild 7. ZTU-Diagramm von Sinterstahl Fe-4% CrMnMA1-0,6%Cnominell



Fig. 8. Microstructures of ASC-4%CrMnMA1-0.6%C_{nominal}, a) as sintered, b) gas quenched (~3 K/s linearized), c) oil quenched, d) CCT sample (3 K/s)

Bild 8. Gefügebilder von ASC-4% CrMnMA1-0,6%C_{nominell}; a) Sinterzustand, b) gasabgeschreckt (~3 K/s linearisiert), c) ölgehärtet, d) ZTU-Probe (3 K/s)







Fig. 10. Microstructures of ASC-4% CrMnMA2-0.6%C_{nomina}l; a) as sintered, b) gas quenched (~3 K/s lin.), c) oil quenched, d) CCT sample (3 K/s)

Bild 10. Gefügebilder von ASC-4% CrMnMA2-0,6%C_{nomineli}, a) Sinterzustand, b) gasabgeschreckt (~3 K/s linearisiert), c) ölgehärtet, d) ZTU-Probe (3 K/s)

structure could be observed. With oil hardening (c) a fully martensitic microstructure (783 ± 44 HV 0.1) was attained. The CCT gas quenched material (d) has a martensitic (613 ± 30 HV 0.1) / pearlitic (234 ± 41 HV 0.1) microstructure.

Figure 9 shows the CCT diagram of the material ASC + 4 % CrMnMA2. This material shows a martensitic transformation at high cooling rates, but transformation already occurs pearlitic at a cooling rate of ~6.4 K/s. Martensitic transformation can be observed with all cooling rates. This is an indicator for an inhomogeneous microstructure. In good agreement with the CCT diagram, in Figure 10a a mainly pearlitic microstructure (286 ± 22 HV 0.1) could be observed, with some martensitic areas. Measuring the microhardness of the martensite near the pores was not possible. Similar to the other MA materials, the gas quenched sample (b) shows a martensitic matrix (658 ± 45 HV 0.1) with pearlitic islands (268 ± 19 HV 0.1). The oil quenched sample (c) is fully martensitic with a microhardness of 727 ± 26 HV 0.1. The CCT sample (d) from the quenching dilatometer has a martensitic (719 ± 45 HV 0.1) / pearlitic (270 ± 30 HV 0.1) microstructure.

Figure 11 gives an overview of the properties of the materials investigated in this study. During sintering, all materials lose approximately 0.05 wt% C due to carbothermal reduction. CrM loses around 0.25 wt% C, which is related to the higher initial oxygen content of this powder. Deoxidation of all materials did work very well, even for the materials with the water atomized MA [19]. Sin-

 $(800 \pm 53 \text{ HV } 0,1)$ / perlitisches $(281 \pm 52 \text{ HV } 0,1)$ Gefüge erzielt werden. Durch das Ölhärten (c) gelang eine vollständige martensitische Umwandlung (783 ± 44 HV 0,1). Die ZTU-Probe (d) war, wie vom ZTU-Diagramm mit einer bei 3 K/s gasabgeschreckten Probe zu erwarten war, martensitisch $(613 \pm 30 \text{ HV } 0,1)$ / perlitisch $(234 \pm 41 \text{ HV } 0,1)$.

Bild 9 zeigt das ZTU-Diagramm von ASC + 4 % CrMnMA2. Im Gegensatz zu den anderen MA-legierten Sinterstählen zeigte dieses Material nur bei hohen Kühlraten eine vollständige martensitische Umwandlung, während bereits bei ~6,4 K/s auch eine perlitsche Umwandlung aufzutreten scheint. Allerdings kann bei diesem Material über den Bereich aller gemessenen Kühlraten eine martensitische Umwandlung identifiziert werden, was ein Hinweis auf ein inhomogenes Gefüge ist. In guter Übereinstimmung damit zeigt Bild 10a im Sinterzustand ein hauptsächlich perlitisches Gefüge (286 ± 22 HV 0,1), allerdings mit martensitischen Bereichen. Eine Härtemessung im Martensit war auf Grund der lokalen Nähe zu den Poren nicht möglich. Analog zu den anderen MA-legierten Sinterstählen zeigt das gasabgeschreckte Material (b) eine martensitische Matrix $(658 \pm 45 \text{ HV } 0,1)$ mit perlitischen Inseln $(268 \pm 19 \text{ HV } 0,1)$. Die ölgehärtete Probe (c) ist vollständig martensitisch mit einer Mikrohärte von 727 ± 26 HV 0,1. Das Gefüge der ZTU-Probe (d) aus dem Abschreckdilatometer war wieder martensitisch $(719 \pm 45 \text{ HV } 0,1)$ / perlitisch $(270 \pm 30 \text{ HV } 0,1)$, analog zu (b).

Bild 11 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der untersuchten Materialien. Während des Sinterns verlieren alle Materialien durch carbothermische Reduktion etwa 0,05 Ma. % C, das Referenzmaterial CrM hingegen 0,25 Ma. % wegen des höheren Ausgangs-O-Gehalt dieses Pulvers. Die Desoxidation war sehr wirksam, sogar für die wasserverdüsten MA [19]. Sinterdichten





Bild 11. Materialeigenschaften: a) C-Gehalt, b) O-Gehalt, c) Sinterdichte (Archimedes), d) Makrohärte HV 30, e) Schlagzähigkeit

tered densities of 7.00 to 7.03 g/cm³ could be achieved. CrM is less dense, as expected, which results from solid solution hardening in the pre-alloyed Cr and thus lower compactibility.

Figure 11d compares the apparent hardness HV 30 of all materials. There is a clear increase of the hardness with the gas quenching from the furnace. Oil quenching resulted in just slightly higher hardness values. Only the material prepared from CrMnMA2 showed a significant increase of the hardness by oil hardening compared to gas quenching. Proj. Y yielded the highest hardness values after furnace gas quenching, even higher than the reference materials.

Hardness is very important for steel, but it is mandatory that other properties, e. g. the impact energy, are still above certain values. Impact energy data are shown as an example, the results can be related to the flexural strength as well. A difference between the von etwa 7,00 g/cm³ konnten erzielt werden, ebenfalls außer bei CrM, was hier auf Grund der schlechteren Verpressbarkeit durch die vom Cr verursachte Mischkristallhärtung zu erwarten war.

Bild 11d vergleicht die Makrohärten HV30 aller untersuchten Materialien. Hier ist durch das Gasabschrecken eine deutliche Härtesteigerung gegenüber dem Sinterzustand festzustellen. Die Ölhärtung liefert im Vergleich dazu nur geringfügig höhere Härtewerte. Lediglich die beiden CrMnMAs zeigten durch die Ölhärtung eine signifikante Härteverbesserung im Vergleich zur Gasabschreckung. Mit Proj. Y konnten im gasabgeschreckten Zustand die höchsten Härtewerte erzielt werden, sogar höher als mit den Referenzmaterialien.

Härte ist zwar sehr wichtig für Sinterstahl, aber es ist unbedingt notwendig, dass auch andere Materialeigenschaften wie z. B. die Schlagzähigkeit immer noch über einem gewissen Schwellenwert liegen. Die hier gezeigten Schlagzähigkeitsdaten (e) und die reference materials DH-1 and CrM and those materials alloyed with MA can be determined: While with the former the impact energy further increases by hardening, the MA material seem to get worse. The reason for that can be explained by the microstructure. The materials alloyed with MA are pearlitic-ferritic as sintered and have therefore a good ductility in this state, while DH-1 is at least bainitic and CrM already martensitic and therefore less ductile as sintered. The loss of the ductility occurs as loss in impact energy.

It is clear that oil hardening is a process too severe for all materials, as the mechanical properties significantly drop. Gas quenching, on the other hand, is the treatment of choice. The materials alloyed with MA cannot fully reach the mechanical properties of the reference steels, but they are in a close range and thus competitive as more cost-effective alternative materials. Furthermore, the MA route is very efficient in the use of alloying elements: While the references have both 3.5 wt% alloying elements, Proj. Y has 3.04 wt% and both CrMnMA ~2.44 wt%.

4 Summary

- Five materials have been tested regarding their hardenability by gas and oil quenching from a tube furnace and compared with CCT diagrams and microstructures from a quenching dilatometer.
- Regarding the hardenability, gas quenching and tempering is the best option for all materials, since the mechanical properties are in desired ranges, while with oil hardening the hardness could be increased but the other mechanical properties were below acceptable values. Hightest apparent hardness (HV 30) could be achieved with Proj. Y, which is a combination of 4 % CrMA1 and 2 % MnMA1 with a plain Fe base powder.
- With the sintering profile chosen, very low oxygen content could be achieved for all materials. The MA route is thus suitable to overcome the oxygen affinity of the alloying elements Si, Cr and Mn.
- The micrographs shown could be related to the CCT diagrams recorded.
- It has been shown that, at least on laboratory scale, materials alloyed by the MA route have properties similar to commercial sinter hardening steel grades.

Acknowledgement: The authors want to thank Atomizing Systems Ltd., Sheffield, UK, for providing the MA powders. Biegefestigkeiten zeigten in etwa den gleichen Trend. Bei beiden Eigenschaften können größere Unterschiede zwischen den Referenzmaterialien DH-1 und CrM und den MA-legierten Stählen festgestellt werden: Während bei ersteren die Schlagzähigkeit durch das Gasabschrecken noch weiter zunimmt, verschlechtert sich diese bei den MA-Varianten. Eine Erklärung dafür liefern die Gefüge. Die MA-legierten Sinterstähle sind im Sinterzustand perlitisch-ferritisch und haben daher eine gute Zähigkeit, während DH-1 zumindest bainitisch und CrM bereits martensitisch ist. Ein Verlust an Zähigkeit durch die Wärmebehandlung ergibt eine Verringerung der Schlagzähigkeit.

Darüber hinaus konnte mit dieser Studie gezeigt werden, dass keines der Materialien für die Ölhärtung geeignet ist, da alle mechanischen Eigenschaften außer der Härte bedeutend schlechter ausfallen. Damit ist die Gasabschreckung für diese Gruppe von Sinterstählen die richtige Wahl. Die MA-Varianten konnten nicht ganz die mechanischen Eigenschaften der Referenzmaterialien erreichen, aber sie kommen so nahe heran, dass sie als kostengünstige Alternativen in Betracht gezogen werden können. Des Weiteren nutzt die MA-Route die Legierungselemente sehr effizient: während beide Referenzmaterialien 3,5 Ma. % Legierungselemente enthielten, hatte Proj. Y ~3,04 Ma. % und beide CrMnMAs ~2,44 Ma. %.

4 Zusammenfassung

- Fünf sinterhärtende Stähle wurden auf Härtbarkeit durch Gasund Ölabschreckung in einem Durchstoßofen getestet und durch ZTU-Diagramme sowie Gefüge miteinander verglichen.
- In Bezug auf die Härtbarkeit hat sich Gasabschrecken und Anlassen als beste Variante für alle untersuchten Materialien erwiesen, weil die anderen mechanischen Eigenschaften oberhalb gewisser Grenzwerte bleiben, während das Ölhärten zwar die Härtewerte weiter erhöhen konnte, aber alle übrigen Eigenschaften außerhalb der akzeptablen Bereiche waren. Die höchste scheinbare Härte (HV 30) konnte mit Proj. Y erreicht werden, einer Kombination aus 4 % CrMA1 und 2 % MnMA1 mit einem reinen Fe-Basispulver.
- Mit dem gewählten Sinterprofil konnten für alle Materialien niedrige O-Gehalte erzielt werden, d. h. über die MA-Route kann das Problem der hohen Sauerstoffaffinität der Legierungselemente Si, Cr und Mn überwunden werden.
- Die Gefügebilder der Materialien stimmen sehr gut mit den Erwartungen anhand der jeweiligen ZTU-Diagramme überein.
- Schlussendlich konnte gezeigt werden, dass zumindest im Labormaßstab – über die MA-Route Materialien gesintert werden können, deren Eigenschaften ähnlich zu denen kommerzieller Sinterhärtern sind.

Danksagung: Die Autoren dieses Artikels danken Atomizing Systems Ltd., Sheffield, UK, für die Bereitstellung der MA-Pulver.

References

- 1. Markets insider: Nickel. 2022, https://markets.businessinsider.com/commodities/nickel-price, open access
- 2. Markets insider: Copper. 2022, https://markets.businessinsider.com/commodities/copper-price, open access
- Trading Economics. Molybdenum Price. 2022, https://tradingeconomics.com/ commodity/molybden, open access
- Donaldson, I. W.: Aspects of critical minerals and sustainability that will impact the powder metallurgy industry. Int. J. Powder Metall. 59 (2023) 3, pp. 37–41
- Official Journal of the European Union: Council Regulation (EC) No 428/2009 of 5 May 2009 setting up a Community regime for the control of exports, transfer, brokering and transit of dual-use items (Recast). 2021, open access
- Hryha, E.; Nyborg, L.; Dudrová, E.; Bengtsson, S.: Brittleness of structural PM steels ad-mixed with manganese studied by advanced electron microscopy and spectroscopy. Powder Metall. Pro. 8 (2008) 2, p. 6
- Lindqvist, B.: Chromium alloyed PM steels a new powder generation. Proc. Euro PM2001 Congress, 22.–24.10.2001, Nice, France, European Powder Metallurgy Association (ed.), Shrewsbury, 2001, pp. 13–21
- Berg, S.; Maroli, B.: Properties obtained by chromium-containing material. Proc. PM2TEC 2002, 16.–31.06.2002, Orlando, FL, Metal Powder Industries Federation (ed.), Princeton, NJ, 2002, Adv. Powder Metall. and Partic. Mater., Part 8, p. 1, on CD. – ISBN: 1878954903
- Geroldinger, S.; de Oro Calderon, R.; Gierl-Mayer, C.; Danninger, H.: Sinter Hardening PM Steels Pre-pared through Hybrid Alloying. HTM J. Heat. Treatm. Mat. 76 (2021) 2, pp. 105–119, DOI:10.1515/htm-2020-0007, open access
- Geroldinger, S.: Optimization of iron-based Master Alloys for liquid phase sintering of PM steels. Master Thesis, TU Wien, 2019
- Geroldinger, S.; de Oro Calderon, R.; Gierl-Mayer, C.; Danninger, H.: Transient Liquid Phase Sintering of PM Steel — A Matter of the Heating Rate. Metals 11 (2021) 10, 1662, DOI:10.3390/met11101662, open access
- Albano-Müller, L.; Thümmler, F.; Zapf, G.: High strength sintered iron base alloys by using transition metal carbides. Powder Metall. 16 (1973) 32, pp. 236–256, DOI:10.1179/pom.1973.16.32.006

- Schlieper, G.; Thümmler, F.: High strength heat-treatable sintered steels containing man-ganese, chromium, vanadium and molybdenum. Powder Metall. Int. 11 (1979) 4, pp. 172–176
- Banerjee, S.; Schlieper, G.; Thümmler, F.; Zapf, G.: New Results in the Master Alloy Concept for High Strength Sintered Steels. Modern Dev. in Powder Metall. 13 (1981), pp. 143–157
- de Oro Calderon, R.; Dunkley, J.; Gierl, C.; Danninger, H.: New opportunities for master alloys: Ultra-high pressure water atomised powders. Powder Metall. Rev. 8 (2019) 1, pp. 55–66
- Duchesne, E.; L'Esperance, G.; de Rege, A.: Sinter hardening and hardenability. Int. J. Powder Metall. 36 (2000) 1, pp. 49–60
- Ratzi, R.; Orth, P.: Sinterhardening reduces cost for manual transmission synchronizer parts. Metal Powder Report 55 (2000) 7-8, pp. 20–25, DOI:10.1016 /S0026-0657(00)80004-1
- Dlapka, M.: Sinterhardening grade steels with sufficient toughness for synchronizer hub applications. Dissertation, TU Wien, 2011
- Gierl-Mayer, C.: Reactions between ferrous powder compacts and atmospheres during sintering – an overview. Powder Metall. 63 (2020) 4, pp. 237–253, DOI:10.1080/00325899.2020.1810427, open access

Bibliography

DOI:10.1515/htm-2023-0028 HTM J. Heat Treatm. Mat. 78 (2023) 6; page 341-351

d Open Access. © 2023 bei den Autoren, publiziert von

De Gruyter. Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz. ISSN 1867-2493, e-ISSN 2194-1831