

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **83106223.7**

 Int. Cl.³: **C 22 C 33/02**
B 22 F 1/00

 Anmeldetag: **25.06.83**

 Priorität: **14.07.82 DE 3226257**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.84 Patentblatt 84/4

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

 Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH**
Postfach 50
D-7000 Stuttgart 1(DE)

 Erfinder: **Esper, Friedrich Josef, Dr.**
Römerstrasse 196
D-7250 Leonberg(DE)

 Erfinder: **Leuze, Gundmar, Dr.**
Steinstrasse 39
D-7251 Heimsheim(DE)

 Erfinder: **Zeller, Robert**
Zeppelinstrasse 135
D-7000 Stuttgart 1(DE)

 Erfinder: **Petzow, Günter, Prof. Dr. Dr. h.c.**
Tannenweg 7
D-7022 Leinfelden-Echterdingen(DE)

 Erfinder: **Kaysser, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing.**
Burgauer Strasse 9
D-7000 Stuttgart 80(DE)

 **Verfahren zur Herstellung von Sinterstahl hoher Raumerfüllung durch Einfachsintertechnik.**

 Es wird ein Verfahren vorgeschlagen, das der Herstellung von Sinterstahl hoher Raumerfüllung von $\geq 94\%$ unter Anwendung der Einfachsintertechnik dient. Im Gegensatz zu dem Zweiphasendichtsintern von Schnellstahlpulvern, bei dem ein homogenes Pulver eingesetzt wird, dessen Teilchen während des Sinterns gleichzeitig im festen und flüssigen Zustand vorliegen, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren von einer aus den Legierungskomponenten bestehenden inhomogenen Pulvermischung ausgegangen, die ohne Reaktion der Komponenten untereinander während des Sintervorganges nur in einem Aggregatzustand vorliegt, deren zwei Aggregatzustände fest und flüssig, jedoch während des Sintervorganges durch Reaktion mindestens zweier Komponenten des Ausgangspulvers miteinander entstehen. Eine mittels dieses Verfahrens herstellbare, besonders günstige Legierung ist eine Fe-Si-P-Sinterlegierung mit 1 Gew.-% P, 1, 7 Gew.-% Si, gegebenenfalls 0,6 Gew.-% C, Rest Eisen.

R. 17 310
12.7.1982 Pf/Jä

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart 1

Verfahren zur Herstellung von Sinterstahl hoher Raum-
erfüllung durch Einfachsintertechnik

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von Sinterstahl nach der Gattung des Hauptanspruchs. Die Festigkeitseigenschaften von Sinterstählen werden, außer durch die Zusammensetzung, im wesentlichen durch die Raumerfüllung bestimmt. Daneben ist, wegen der Kerbwirkung der Poren, auch die Porenform wichtig. Wünschenswert sind daher Sinterstähle mit einer Raumerfüllung $\geq 94\%$ und möglichst abgerundeten Poren. Der wirtschaftlichste Weg zur Erreichung dieses Zieles ist die sogenannte Einfachsintertechnik, bei welcher nur ein einziges Mal gepreßt und gesintert wird. Bei der heute üblichen Einfachsintertechnik erfolgt die Versinterung der Pulverteilchen im wesentlichen durch Festphasendiffusion, wobei sie durch das Auftreten flüssiger Phasen unterstützt werden kann. Man kommt dabei im Falle von Zwei- oder Dreistoffsystemen im allgemeinen bis zu einer Raumerfüllung von etwa 92 %.

Durch die sogenannte Zweifachsintertechnik, bei der auf eine erste Verfahrensfolge Pressen und Sintern eine zweite solche folgt, kann man eine Raumerfüllung von knapp 94 % erreichen. Diese Technik ist aber wesentlich aufwendiger

...

als die Einfachsintertechnik. Die Sinterschmiedetechnik schließlich gestattet zwar eine Verdichtung bis zur Raumerfüllung von 99 % und darüber, sie ist aber sehr aufwendig und in den meisten Fällen unwirtschaftlich.

Die Einfachsintertechnik mit einem Auftreten flüssiger Phasen, das sogenannte Zweiphasendichtsintern, wird heute bei der Herstellung von Bauteilen aus Schnellstahlpulvern angewendet. Bei diesen Schnellstählen erreicht man zwar Sinterdichten von mindestens 97 %, jedoch weisen die Ausgangspulver sehr komplizierte Zusammensetzungen auf, da sie aus mindestens fünf Legierungskomponenten bestehen. Die Teilchen des Ausgangspulvers haben eine völlig homogene Zusammensetzung, da die Legierung vor dem Pressen und Sintern hergestellt wird. Während des Sinterns befindet sich innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches jedes Pulverteilchen gleichzeitig im festen und im flüssigen Aggregatzustand, was zwar dazu führt, daß sich der Anteil der Poren auf ≤ 3 % erniedrigen läßt, jedoch ist der Temperaturbereich, in dem dieses Phänomen zum Zwecke des Verdichtens durch Sintern ausgenutzt werden kann, mit 2 bis 3 °C sehr eng, was sehr hohe Anforderungen an die Temperaturkonstanz während des Sinterprozesses stellt und mit ein Grund dafür ist, daß der Sinterprozeß bei den Schnellstahlpulvern im Vakuum durchgeführt werden muß.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat gegenüber den normalen Sinterstählen, die durch Mischen der Elementpulver im allgemeinen als Zwei- oder Dreistoffsystem hergestellt werden, den Vorteil, daß es mit ihm gelingt, einen Sinterstahl durch einfache Sintertechnik auf eine Raumer-

füllung $\geq 94\%$ zu bringen. Dies erfolgt durch das Zweiphasendichtsintern, wobei aber bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein inhomogenes, mehrere Komponenten enthaltendes Ausgangspulver benutzt wird, das, ohne Reaktionen der Komponenten untereinander, während des ganzen Sintervorgangs gleichzeitig nur in einem Aggregatzustand vorliegt. Der Zweiphasenzustand wird während des Sinterns durch Reaktionen zweier oder mehrerer Ausgangskomponenten erreicht, wobei sich eine ursprünglich nicht vorhandene neue Phase bildet, die dann gleichzeitig im festen und flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Die Verteilung dieser Komponenten im Preßkörper muß so sein, daß die Reaktionen während des Sinterns an möglichst vielen Stellen im Preßkörper auftreten. Weiterhin muß der Zweiphasenzustand möglichst lange aufrechterhalten bleiben, damit die Poren weitgehend nach außen wandern können. Die Zusammensetzung der Ausgangspulver muß so gewählt werden, daß die Komponente, die gleichzeitig im festen und im flüssigen Aggregatzustand auftritt, in ausreichender Menge vorhanden ist.

Gegenüber den obenerwähnten Schnellstahlpulvern ergibt sich der Vorteil, daß der Temperaturbereich während des Sinterns nicht so kritisch ist, da hier ein Bereich von ca. 30°C zur Verfügung steht. Außerdem braucht der Sinterprozeß nicht im Vakuum durchgeführt zu werden, hier wird vielmehr vorzugsweise unter Wasserstoff gesintert. Außerdem liegt die Sintertemperatur bei den Schnellstahlpulvern mit mehr als 1250°C verhältnismäßig hoch.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Verfahrens möglich. Besonders vorteilhaft ist es, das Ausgangspulver auf die Weise

herzustellen, daß man die Pulverteilchen des Hauptbestandteils Eisen mit einer oder mehreren Schichten der Legierungskomponenten überzieht, daß man dieses Pulver dann preßt und anschließend sintert, wie es unten anhand von Beispielen noch genauer beschrieben wird. Dabei ist es im allgemeinen notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß die als Schicht aufgetragenen Legierungskomponenten während des Sinterns nicht zu schnell in das Eisen hineindiffundieren. Dies kann zum einen dadurch geschehen, daß man ein Eisenpulver mit einem geringen Kohlenstoffanteil verwendet oder daß man als erste Schicht auf die Eisenpulverteilchen eine Graphitschicht als Diffusionsbremse aufbringt. Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich beispielsweise besonders bewährt bei der Herstellung der technisch interessanten Fe-Si-P-Sinterlegierung, die grundsätzlich den Vorteil hat, daß Silicium und Phosphor preiswerte, leicht verfügbare Elemente sind, die bei einer eventuellen Wiederaufbereitung von Sinterstahlteilen sehr wenig Schwierigkeiten bereiten.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Im System Eisen-Nickel tritt für Legierungen bis etwa 40 % Ni oberhalb 1450° C der Zweiphasenzustand auf. Um eine Fe-Ni-Legierung mit etwa 5 % Ni und einer Raumerfüllung von ≥ 94 % durch Einfachsintertechnik herstellen zu können, wurde sphärisches Eisenpulver durch Aufdampfen mit einer Nickelschicht versehen, wobei die Schichtdicke des Nickels so gewählt wurde, daß ein Bruttogehalt von etwa 5 % Nickel erreicht wurde. Das so erhaltene Pulver wurde mit einem Druck von etwa 7 Mp/cm^2 zu einem Preßkörper geformt, der dann zunächst bei 1000 °C getempert

wurde, so daß sich in der Grenzzone zwischen Eisen und Nickel schon eine Legierung bildete. Danach wurde die Temperatur auf ca. 1470°C erhöht. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Zweiphasenzustand nicht ausreichend lange erhalten blieb, da das Nickel zu schnell in das Eisen eindiffundierte und das Zweiphasengebiet daher zu schnell wieder verlassen wurde. Die Poren hatten in diesem Falle zu wenig Zeit, um nach außen zu wandern. Diese Schwierigkeit konnte jedoch dadurch überwunden werden, daß man ein Eisenpulver verwendete, das etwa 0,2 Gew.-% Kohlenstoff enthielt, wodurch die Nickel-Diffusion in ausreichendem Maße verzögert wurde. Bei den so hergestellten Sinterteilen wurden Sinterdichten zwischen $7,4$ und $7,5\text{ g/cm}^3$ erzielt, was einer Verdichtung auf $\geq 94\%$ entspricht und auf das gleichzeitige und ausreichend lange Vorhandensein einer Fe-Ni-Phase im festen und im flüssigen Zustand zurückzuführen ist.

Beispiel 2:

Es wurde oben schon angedeutet, daß die Fe-Si-P-Legierung eine technisch interessante Legierung darstellt. Im ternären System Fe-Si-P gibt es verschiedene Zweiphasengebiete, die man für die Herstellung hochdichter Sinterteile ausnutzen kann. Als Ausgangsstoffe wurden Eisen-, Ferrosilicium-, Ferrophosphor- und Graphitpulver verwendet. Es hat sich nämlich gezeigt, daß es auch in diesem Falle notwendig ist, eine Diffusionsbremse zwischen dem Eisen und den Legierungspulvern vorzusehen. Daher wurde das Eisenpulver zunächst mit Graphitpulver überzogen, indem das Graphitpulver mit 5 cm^3 auf 1000 g Eisenpulver einer 35 %igen wäßrigen Dextrinlösung als Bindemittel vermischt und auf die Eisenpulverteilchen aufgebracht wurde. Dabei lag der Brutto-Kohlenstoffgehalt zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%. Um eine bessere Haftung des Graphits am Eisen zu

erreichen, wurde dieses Pulver einer einstündigen Wärmebehandlung bei 700°C unterzogen. Dann wurde in gleicher Weise eine Mischung aus Ferrosilicium und Ferrophosphor aufgebracht und wiederum eine Wärmebehandlung wie oben durchgeführt. Danach wurde das nunmehr in Form eines Panates vorliegende Pulver in üblicher Weise gepreßt und eine Stunde bei $1150 - 1180^{\circ}\text{C}$ in Wasserstoff gesintert. - Alternativ wurden Eisen-, Ferrosilicium- und Ferrophosphorpulver in der üblichen Weise sorgfältig gemischt, wobei bei einem Teil der Proben noch 0,7 Gew.-% eines synthetischen Wachses als Preßhilfsmittel zugesetzt wurde. Diese Pulvermischungen wurden dann wie oben weiterverarbeitet.

Bei der Prüfung der Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Probekörper zeigten die aus Panatpulver und aus Mischpulver mit Wachszusatz hergestellten Proben weitgehend die gleichen Ergebnisse, während bei den Mischpulvern ohne Wachszusatz, besonders bei hohen Preßdrücken und Sintertemperaturen, große Streuungen der Eigenschaftswerte auftraten.

Bei Preßdrücken zwischen $6,5$ und $8,5 \text{ Mp/cm}^2$ wurden Sinterdichten zwischen $7,25$ und $7,40 \text{ g/cm}^3$ erreicht. Dies entspricht Werten für die Raumerfüllung von 94 bis 96 %. In diesem Dichtebereich sind die Festigkeitseigenschaften sowie die Maßänderungen (Schwindungen) während des Sinterns nahezu unabhängig von der Dichte.

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurden die Komponenten in solchen Mengen eingesetzt, daß die Anteile der einzelnen Komponenten in den Legierungen in folgenden Bereichen lagen:

...

- 7 -

P	0,8	bis 1,4	Gew.-%
Si	1,0	bis 2,0	Gew.-%
C	0,05	bis 0,3	Gew.-% (bei Panat)
Fe	Rest		

Eine bezüglich ihrer Eigenschaften besonders günstige Legierung hat die folgende Zusammensetzung:

P	1,0	Gew.-%
Si	1,75	Gew.-%
C	0,06	Gew.-% (bei Panat)
Fe	Rest	

Panat bzw. Mischpulver mit Wachs wurden mit 6,5 bis 8,5 Mp/cm^2 gepreßt. Nach einer Sinterung bei 1150 °C, eine Stunde in Wasserstoff ergaben sich Sinterdichten zwischen 7,25 und 7,40 g/cm^3 .

Die wichtigsten Eigenschaften dieser Legierung sind:

Bruchfestigkeit	$R_m = 570 \text{ bis } 600 \text{ N/mm}^2$
0,2 %-Dehngrenzen	$R_{p0,2} \text{ (zyklisch)} = R_{p0,2} \text{ (zügig)}$ $= 500 \text{ bis } 550 \text{ N/mm}^2$
Dauerschwingfestigkeit	$\sigma_D = 250 \text{ N/mm}^2 \text{ bei } \alpha_k = 1$
(Biegung)	$\sigma_D = 140 \text{ bis } 160 \text{ N/mm}^2 \text{ bei } \alpha_k = 3,2.$

Die Vorteile dieser nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sinterlegierung seien im folgenden nochmals zusammengefaßt:

- Billige und leicht verfügbare Legierungselemente
- Durch Einfachsintertechnik Raumerfüllung $\geq 94 \%$

...

- Hohe Werte der mechanischen Eigenschaften bei niedriger Sintertemperatur von etwa 1150 °C
- Im Dichtebereich 7,25 bis 7,4 weitgehende Unabhängigkeit der Festigkeit und der Maßänderung von der Dichte
- Dauerschwingfestigkeit im gekerbten Zustand entspricht derjenigen von gekerbten Walzstählen, die im Bereich von 160 bis 180 N/mm² liegt
- Trotz des hohen Si- und P-Gehaltes, der laut Phasendiagramm zu einer Abschnürrung des α -Bereiches führt, ist die Legierung in technisch verwertbarem Maße härtbar.

R. 179 10.

12.7.1982 Pf/Jä

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart 1

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sinterstahl hoher Raumerfüllung durch Einfachsintertechnik, wobei ein Pulver aus einer Metallegierung gepreßt und bei einer Temperatur gesintert wird, bei der die Metallegierung während des Sinterns gleichzeitig im flüssigen und im festen Aggregatzustand vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangspulver anstelle einer homogenen Metallegierung ein aus mehreren Komponenten mit Eisen als Hauptbestandteil bestehendes Pulvergemisch eingesetzt wird, das ohne Reaktion der Komponenten untereinander während des Sintervorganges nur in einem Aggregatzustand vorliegt, deren zwei Aggregatzustände fest und flüssig jedoch während des Sintervorganges durch Reaktion mindestens zweier Komponenten des Ausgangspulvers miteinander unter Bildung einer entsprechenden Legierungsphase entstehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche der Eisenpulverteilchen mindestens eine Schicht aus einer oder mehreren Legierungskomponenten aufgebracht wird, das auf diese Weise hergestellte Pulver dann gepreßt und anschließend gesintert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche der Eisenpulverteilchen zunächst eine Schicht aufgebracht wird, die die Diffusion der Legierungskomponenten in das Eisen verlangsamt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Graphitschicht aufgebracht wird, bevor die Eisenpulverteilchen mit mindestens einer Schicht der Legierungskomponenten versehen werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Eisenpulver mit einer oder mehreren Legierungskomponenten innig gemischt wird, daß das gemischte Pulver anschließend gepreßt und das Preßteil dann gesintert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Pulver ein Wachs als Preßhilfsmittel zugesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung einer Eisen-Silicium-Phosphor-Sinterlegierung mit einer Raumerfüllung von mindestens 94 % nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenpulver zunächst mit einer Graphitschicht überzogen wird, indem das Graphitpulver mit einem Bindemittel und anschließend mit dem Eisenpulver gemischt wird, daß auf die so hergestellten Pulverteilchen dann eine Schicht aus Ferrosilicium und Ferrophosphor aufgebracht wird, indem die drei Pulverarten unter Zufügen eines Bindemittels miteinander gemischt werden, und daß das gesamte Pulver schließlich gepreßt und dann gesintert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß der Kohlenstoffgehalt 0,05 - 0,3 Gew.-%, der Siliciumgehalt 1,0 - 2,0 Gew.-%, der Phosphorgehalt 0,8 - 1,4 Gew.-% beträgt, daß der Preßdruck bei $6,5 - 8,5 \text{ Mp/cm}^2$ und die Sintertemperatur bei $1150 - 1180^\circ\text{C}$ liegt und die Sinterung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufbringen der Graphitschicht und nach dem Aufbringen der Schicht der Legierungskomponenten jeweils eine einstündige Wärmebehandlung bei 700°C erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099015

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6223

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X,Y	DE-A-2 913 221 (AMSTED) * Anspruch 1 *	1	C 22 C 33/02 B 22 F 1/00
Y	--- DE-A-2 625 212 (FORD) * Ansprüche 1,15,16 *	1-3,5	
X,Y	--- DE-A-3 004 255 (SINTERMETALLWERKE KREBSÖGE) * Ansprüche 3,4,6,10 *	1,6,7	
Y	--- GB-A- 538 227 (W.A. OUBRIDGE) * Ansprüche 1,6; Seite 2, Zeilen 98-103 *	4,5,7,8	
Y	--- FR-A-2 382 506 (ROBERT BOSCH) * Seite 2, Zeilen 11-20 *	7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Y	--- FR-A-2 355 597 (HOGANAS) * Ansprüche 1,5; Seite 5, Zeilen 3-29 *	4-9	C 22 C 33/02 B 22 F 1/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-10-1983	Prüfer SCHRUEERS H. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			