

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 263 373 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **01.07.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 33/02**

(21) Anmeldenummer: **87114025.7**

(22) Anmeldetag: **25.09.87**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Verfahren zur Herstellung einer hochverschleissfesten Sinterlegierung.**

(30) Priorität: **04.10.86 DE 3633879**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.88 Patentblatt 88/15

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 136 169 FR-A- 2 345 526
FR-A- 2 397 904 GB-A- 2 073 247
GB-A- 2 156 851 GB-A- 2 189 811

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 205 (C-243)[1642], 19. September 1984; & JP-A-59 93 855 (MITSUBISHI KINZOKU K.K.) 30-05-1984

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr. 157 C [3369], 14. Dezember 1977, Seite 3369 C 77; & JP-A-52 96 910 (SUMITOMO DENKI KOGYO K.K.) 15-08-1977

(73) Patentinhaber: **Etablissement Supervis**
Altenbachstrasse 17
FL-9490 Vaduz(LI)

(72) Erfinder: **Leithner, Karl**
Gotenweg 3
A-6830 Rankweil(AT)

(74) Vertreter: **Hefel, Herbert, Dipl.-Ing.**
Egelseestrasse 65a Postfach 61
A-6800 Feldkirch(AT)

EP 0 263 373 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer hochverschleißfesten Sinterlegierung.

Es ist bekannt, hochverschleißfeste Maschinenbauteile aus Hartguß herzustellen. Hartguß ist eine Eisen-Kohlenstofflegierung, bei der der Kohlenstoff- und Siliziumgehalt neben den übrigen Elementen Mangan, Phosphor und Schwefel sowie Nickel- und Chromgehalte so eingestellt werden, daß das Fußstück entweder durch die Abkühlung im Formsand völlig oder durch die Wirkung von Abschreckplatten nur eine Oberflächenschichte weiß erstarrt. Der Kohlenstoff wird also nicht als Graphit ausgeschieden. Das Gefüge besteht dann aus Ledeburit mit Zementit oder zerfallenem Austenit. Hartguß gehört zu den bekanntesten, verschleißbeständigsten Legierungen. Die Verschleißbeständigkeit wird meist durch Zementit, seltener durch Martensit erreicht, letzteres kann durch entsprechendes Legieren oder durch Abschrecken erzielt werden. Hartguß ist praktisch nicht verformungsfähig.

Wenngleich sich dieser Werkstoff für hoch verschleißfeste Maschinenbauteile bestens bewährt hat, liegt der ihm anhaftende Nachteil darin, daß sich die Herstellung von Hartgußteilen bislang nicht automatisieren läßt, so daß die Herstellung solcher Teile sehr teuer ist, vor allem dann, wenn es sich um die Herstellung von Massenartikel handelt, die in großen Stückzahlen gefertigt werden müssen.

Für die Herstellung von Massenartikel mit qualifizierten und spezifizierten Eigenschaften hat sich die Pulvermetallurgie bewährt. Zur Herstellung hochfester Werkstücke wurde dafür eine Eisen-Molybdän-Nickel-Sinterlegierung mit Phosphorzusatz entwickelt (DE-PS 26 13 255, AT-PS 361 959), und die daraus hergestellten Gegenstände besitzen eine Zugfestigkeit von 600 N/mm² und mehr, wobei diese Teile unter Anwendung der einfachen Sintertechnik hergestellt werden, und zwar ohne zusätzliche Wärmebehandlung. Werkstücke, die aus diesen Legierungen gesintert sind, erreichen zwar die gewünschte Zugfestigkeit, nicht jedoch die Verschleißfestigkeit von Hartgußteilen.

Für Nocken von Nockenwellen, für welche eine hohe Verschleißfestigkeit zu fordern ist, wurde eine Sinterlegierung entwickelt, welche Chrom, Molybdän, Kupfer, Phosphor und Kohlenstoff enthält (GB-OS 20 73 247, Höganaes-PM-Seminarbericht/März 1985)). Es wurden Vergleichsteste durchgeführt, wobei Hartgußnockenwellen und solche mit gesinterten Nocken aus dem genannten Werkstoff gleichen Prüfungsbedingungen unterworfen wurden. Die dabei ermittelten Verschleißwerte liegen in vergleichbaren Größenbereichen. Die hier verwendete Sinterlegierung kann jedoch nicht durch ein einfaches Mischen der entsprechenden elementaren

Metallpulver hergestellt werden, sondern muß aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Chrom als vorlegiertes Pulver eingesetzt werden. Würde Chrom elementar als Pulver beigemischt, würde sich vor der eigentlichen Sinterung ein Oxidmantel um die Teilchen bilden, da die in der Technik verwendeten Schutzgase meistens mit Sauerstoff verunreinigt sind. Der Oxidmantel verhindert den diffusionsgesteuerten Legierungsprozeß.

Zur Herstellung von vorlegierten Pulvern wird eine Legierung der gewünschten Zusammensetzung verschmolzen und nach dem herkömmlichen Verfahren zu Pulver verdüst. Da dieser Prozeß unter hochreinem Schutzgas verläuft, ist gewährleistet, daß sich auch das sauerstoffaffine Element Chrom in der Legierung löst. Das so gewonnene Pulver wird mit elementarem Kohlenstoff (Graphit) gemischt, verpreßt und gesintert. Chrom bildet während des Sinterns Carbide, die die Verschleißfähigkeit erheblich verbessern. Die Zusammenwirkung von Phosphor und Kohlenstoff verursachen die Bildung einer flüssigen Phase und erhöhen damit die Sinteraktivität. Teile, die aus diesem vorlegierten Eisenpulver hergestellt werden, besitzen eine hohe Schrumpfung, die Teilchen des Pulvers sind sehr hart und daher nur schlecht verpreßbar. Die Schrumpfung in Längsrichtung liegt im Bereich von 5 %. Bei der Herstellung von Nocken für Nockenwellen ist diese Schrumpfung nicht ganz unerwünscht, weil dadurch ein fester Sitz des Nockens auf der Welle erreicht werden kann. Andererseits jedoch können aufgrund der hohen Schrumpfung keine engen Toleranzen eingehalten werden oder nur mit großem Aufwand. Die Herstellung eines vorlegierten Pulvers ist aufwendig und damit teuer.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer hochverschleißfesten Sinterlegierung mit Phosphorzusatz vorzuschlagen, mit welchem in im wesentlichen herkömmlicher Sintertechnik und ohne zusätzliche Härtebehandlung Masseteile erzeugt werden können, die hinsichtlich ihrer Verschleißigenschaften Hartgußteilen gleichwertig sind. Sie sollen also eine Oberflächenhärte von ca. 50 Rockwell (RC) besitzen und nur eine geringe Schrumpfung, das Pulver muß also gut verpreßbar sein. Dabei soll das mit dieser Sinterlegierung gefertigte Werkstück den Charakter der pulvermetallurgischen Herstellung beibehalten, es soll also einen nicht unerheblichen Porenanteil besitzen, der sich erfahrungsgemäß positiv auf die Notlaufeigenschaften auswirkt. Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung der Sinterlegierung zur Lösung dieser komplexen Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruches 1 definiert.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der hochverschleißfesten Sinterlegierung dadurch gekennzeichnet, daß der

gewichtsmäßige Kohlenstoffgehalt bis zu 5 mal so groß ist wie der Phosphorgehalt.

GB-A-2 156 851 gibt eine verschleißfeste Sinterlegierung aus 1,5 - 3,5 % C, 0,3 - 1,0 % P, 0,5 - 3,0 % Mo, 0,5 - 5,0 % Ni und/oder Cu, (wobei Cu das Ni ersetzen kann mit einer Umrechnungsrate von 0,5 für Cu), Rest Eisen an die phosphatiert wird. Die angegebenen Beispiele enthalten entweder Ni oder Cu alleine oder beide Komponenten. In diesem Zusammenhang ist auch auf die Legierung hinzuweisen, die aus der DE-OS 28 31 548 bekannt ist, und bei der die Legierungsbereiche für Nickel, Kupfer und Molybdän diejenigen der vorliegenden Erfindung umfassen. Hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes liegt die Obergrenze geringfügig außerhalb des Standes der Technik. Bezüglich des Phosphorgehaltes sagt der Stand der Technik nichts weiter aus, als daß die Elemente Mangan, Silizium, Schwefel und Phosphor insgesamt nicht mehr als 2 Gewichtsprozent ausmachen. Vernünftigerweise wird man davon ausgehen, daß bei dieser summarischen Angabe die vier Komponenten etwa gleich-gewichtig vorhanden sind. Unterstellt man also einen Anteil von 0,5 Gewichtsprozenten für jedes dieser vier Legierungselemente, so macht der Stand der Technik nur zum Bruchteil vom Erfindungsgedanken Gebrauch, nämlich nur dann, wenn der Kohlenstoffgehalt oberhalb 1,5 % liegt. Arbeitet also der einschlägige Fachmann nach der Lehre des Standes der Technik, so ist seine Erfolgsquote bezüglich der vorliegenden Erfindung $(2,0 - 1,5) : (2,0 - 0,3)$ also geringer als 30 %. Die summarische Zusammenfassung der vier genannten Legierungselemente einschließlich Phosphor mit einer Gesamtobergrenze, wie in der letzterwähnten Vorveröffentlichung angegeben, kann nur so aufgefaßt werden, daß es auf deren Einzelgewichtsanteile überhaupt nicht ankommt. Dem gegenüber besteht die erfindungsgemäße Einstellregel gerade darin, ein Mindestverhältnis von Kohlenstoffanteil zu Phosphoranteil vorzuschreiben. Hier kommt es also auf den Phosphorgehalt entscheidend an.

Massenteile, die aus dieser erfindungsgemäßen Legierung hergestellt sind, müssen keinem Härteverfahren unterworfen werden, sie besitzen Oberflächenhärten im Bereich von ca. 50 Rockwell (RC) und nur eine geringe Schrumpfung bzw. nur ein geringes Wachstum. Sie weisen ferner den Charakter eines pulver metallurgisch hergestellten Werksstückes auf, das heißt, sie besitzen einen relativ hohen Porenanteil, der die Notlaufeigenschaften begünstigt. Die die Sinterlegierung bildenden Bestandteile werden in elementarer Form mit Eisenpulver gemischt bzw. diffusionslegiert, das so erhaltene Pulver wird in einem Preßwerkzeug zum gewünschten Teil unter Druck, beispielsweise unter Drücken von 400 - 1000 N/mm² geformt und an-

schließend bei 1120 ° C während zirka dreißig Minuten gesintert, wobei der Sintervorgang in an sich bekannter Weise im wesentlichen drei unmittelbar aufeinanderfolgende Zeitphasen umfaßt, nämlich das Abrauchen des Schmiermittels, das eigentliche Sintern und das Abkühlen, wobei diese Vorgänge unter Schutzgas verlaufen. Die gute Verpreßbarkeit wird dadurch gewährleistet, daß beim anlegierten Pulver die Komponenten elementar vorliegen und damit die gute Verformbarkeit reiner Metalle genutzt werden kann.

Die folgenden beiden Beispiele erläutern näher die Erfindung, wobei diese Beispiele die genaue Zusammensetzung der Legierung, die erzielte Preßdichte des Rohlings, sowie die gewonnene Oberflächenhärte anzeigen, die nach genormten Meßmethoden ermittelt worden ist.

Beispiel 1:

Nennanalyse:	C	1,5 %
	Cu	1,5 %
	Ni	4 %
	Mo	0,5 %
	P	0,45 %
	Fe	Rest

Anlaßtemperatur: 175 ° C

Anlaßzeit: 60 Minuten

Nennndichte: 7,0 gr/cm³

Härte HV 5 ≈ 520

Fig. 1 zeigt ein Schlißbild (500-fache Vergrößerung). Der Schliß wurde in herkömmlicher Weise hergestellt. Diese Legierung weist kleine abgerundete Poren auf. Die Poren befinden sich hauptsächlich auf den durch das Zementitnetz markierten Krongrenzen. An verschiedenen Stellen liegen kleinere Poren mitten im Korn.

Das Zementitnetz ist im Schlißbild als weißes Netz zu erkennen. Es umschließt fast sämtliche Körner. Seine Dicke beträgt weniger als 3 µm, an den meisten Stellen liegt die Dicke bei 1 µm. Bei den weißen Punkten, die an wenigen Stellen im Korninneren zu sehen sind, handelt es sich um Zementitkugeln.

Das Gefüge der Körner besteht aus acicularem (nadeligem) Martensit, der in Restaustenit eingebettet ist. Der Martensit erscheint in Form dunkler Nadeln, der Restaustenit liegt hell dazwischen. Entsprechend der Fig. 1 ist bei dieser Legierung ein Volumenanteil von 40 % für den Restaustenit zu erwarten. Demgemäß finden sich mit einem Volumenanteil von 14 % restaustenitreiche Gebiete (helle Flecken in Fig. 1), die stellenweise vom Zementitnetz durchschnitten werden. Die leichte Graufärbung des Restaustenits könnte auf eine teilweise Umwandlung in unteren Bainit durch die Anlaßbehandlung hinweisen.

Restaustenit kann sich ungünstig auf die Maß-

beständigkeit der Bauteile auswirken. Dennoch muß das Auftreten von Restaustenit im Gefüge keinen Nachteil bezüglich des Verschleißes darstellen. Mit wachsendem Volumenanteil an Restaustenit wird der Widerstand gegen abrasiven Verschleiß erhöht. Die Umwandlung des Restaustenits in Bainit stellt einen Vorteil bei Gleitverschleißbeanspruchung dar. Bei gleicher Härte hat ein bainitisches Gefüge bessere Gleitverschleißeigenschaften als ein martensitisches.

Die Mikrolasthärteprüfungen ergaben eine Härte von 612 ± 23 HV 0,05 für die martensitischen Körner. In Gebieten mit hohem Restaustenitanteil (bzw. unterem Bainit) liegt die Härte mit 476 ± 88 deutlich niedriger.

Beispiel 2:

Nennanalyse:	C	2 %
	Cu	1,5 %
	Ni	1,75 %
	Mo	0,5 %
	P	0,45 %
	Fe	Rest

Anlaßtemperatur: 175°C

Anlaßzeit: 60 Minuten

Neindichte: $7,0 \text{ gr/cm}^3$

Härte HV 5 ≈ 520

Fig. 2 zeigt das Schlibbild (500-fache Vergrößerung). Die Poren dieser Legierung sind größer und besser abgerundet als die der erstbesprochenen Legierung. Sie liegen vorzugsweise an Korngrenztripelpunkten, seltener zwischen zwei Körnern und nur in wenigen Fällen im Korninneren. Die bessere Rundung weist auf eine verstärkt auftretende flüssige Phase während der Sinterung hin.

Das Zementitnetz ist stärker als bei der erstbesprochenen Legierung. Es umschließt sämtliche Körner. Die Dicke liegt bei $1 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$, wobei an Korngrenztripelpunkten besonders breite Stellen des Zementitnetzes zu beobachten sind. Die bei der erstbesprochenen Legierung vereinzelt auftretenden Zementitkörner treten hier vermehrt auf. Fast in jedem Korn sind die gut gerundeten Zementitkörner (Härte 1018 HV 0,025) zu erkennen.

Die Körner selbst bestehen wie bei der erstbesprochenen Legierung aus acicularem Martensit mit Restaustenit. Restaustenitreiche Gebiete befinden sich meistens im Korninneren, teilweise liegen auch größere Gebiete vor, die von mehreren benachbarten Körnern gebildet werden und nur durch das Zementitnetz getrennt sind.

Die martensitischen Gebiete sind mit 680 ± 69 HV 0,05 etwas härter als die der erstbesprochenen Legierung. Dagegen sind die restaustenitreichen Gebiete mit 353 ± 36 HV 0,05 weicher. Das Zementitnetz weist die erwartete Härte von 1035 ± 67 HV 0,05 auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hoch verschleißfesten Sinterlegierung, die aus 1,0 bis 5,0 Gew. % Nickel, 1,0 bis 3,0 Gew. % Kupfer, 0,3 bis 1,0 Gew. % Molybdän, 1,0 bis 2,5 Gew. % Kohlenstoff sowie Phosphor und dem Rest aus Eisen besteht, wobei der Phosphorgehalt im Bereich von 0,3 bis 0,6 Gew.% liegt und der Kohlenstoffgehalt zum Phosphorgehalt so eingestellt wird, daß er diesen gewichtsmäßig um mindestens das Doppelte überwiegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gewichtsmäßige Kohlenstoffgehalt bis zu 5 mal so groß ist wie der Phosphorgehalt.

Claims

1. A method of manufacturing a highly wear-resistant sintered alloy which comprises 1.0 to 5.0 wt.% nickel, 1.0 to 3.0 wt.% copper, 0.3 to 1.0 wt.% molybdenum, 1.0 to 2.5 wt.% carbon as well as phosphorus and the remainder iron, the phosphorus content lying in the region of 0.3 to 0.6 wt.% and the carbon content being adjusted in relation to the phosphorus content in such a way that it is at least twice as great by weight as the latter.
2. A method according to claim 1, characterised in that the carbon content by weight is up to 5 times as great as the phosphorus content.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un alliage fritté résistant à l'abrasion, qui est composé de 1,0 à 5,0 % en poids de nickel, de 1,0 à 3,0 % en poids de cuivre, de 0,3 à 1 % en poids de molybdène, de 1,0 à 2,5 % en poids de carbone ainsi que de phosphore et le reste de fer, dans lequel la teneur en phosphore se situe dans la zone de 0,3 à 0,6 % en poids et la teneur en carbone est ajustée par rapport à la teneur en phosphore, de façon qu'elle dépasse cette dernière en poids au moins du double.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le contenu en poids de carbone est jusqu'à 5 fois supérieur à celui de phosphore.

Fig. 1



Fig. 2

