

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 401 482
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90105398.3

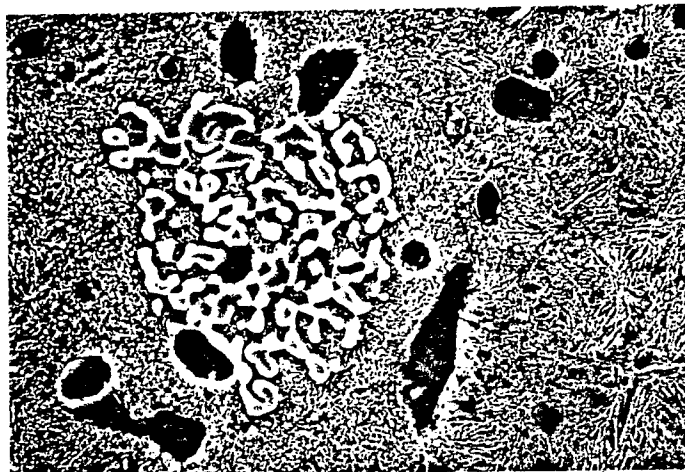
(51) Int. Cl.⁵: **C22C 33/02**

(22) Anmeldetag: 22.03.90

(30) Priorität: 09.06.89 DE 3918875

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.90 Patentblatt 90/50(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE(71) Anmelder: **GOETZE AG**
Bürgermeister-Schmidt-Strasse 17
D-5093 Burscheid 1(DE)(72) Erfinder: **Dalal, Kirit, Dipl.-Ing.**
Lohengrin Strasse 2
D-5608 Radevormwald(DE)
Erfinder: **Neuhäuser, Hans-Jochem, Dr.**
Hufer Weg 13
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)(54) **Verschleissfeste Sinterlegierung, insbesondere für Ventilsitzringe von Verbrennungskraftmaschinen.**

(57) Eine Sinterlegierung für insbesondere Ventilsitzringe zum Einsatz in sowohl mit bleifreien als auch mit bleihaltigen Kraftstoffen betriebenen Verbrennungskraftmaschinen besteht aus einer martensitischen Eisenlegierung als Matrix mit eingelagerten 5 bis 20 Gewichtsprozent harten intermetallischen Phasen, und es wurde gefunden, daß diese Sinterlegierung verschleißfest und korrosionsfest in beiden Kraftstoffen mit langer Lebensdauer einsetzbar ist. Das Ausgangspulvergemisch ist kostengünstig und kann gleichzeitig mit gutem Fließvermögen und Verpreßbarkeitseigenschaften formgenau verpreßt und gesintert und dadurch wirtschaftlich in der Massenfertigung der Werkstücke eingesetzt werden.



EP 0 401 482 A2

Verschleißfeste Sinterlegierung, insbesondere für Ventilsitzringe von Verbrennungskraftmaschinen

Die Erfindung betrifft eine verschleißfeste Sinterlegierung auf der Basis von Eisen als Matrix mit eingelagerten harten Phasen, ihre Herstellung und ihre Verwendung für insbesondere Ventilsitzringe für den bleifreien und bleihaltigen Kraftstoffbetrieb von Verbrennungskraftmaschinen.

Ventilsitzringe von Verbrennungskraftmaschinen sind vor allem am Auslaßventil hohen mechanischen Belastungen unter gleichzeitiger Einwirkung der sehr heißen Verbrennungsgase ausgesetzt und müssen entsprechend aus vor allem verschleißfesten und warmfesten Werkstoffen bestehen. Sinterwerkstoffe erfüllen diese Bedingungen am besten, so daß heute Ventilsitzringe meistens aus speziellen Sintermetalllegierungen mit gegebenenfalls Zusätzen an harten Phasen bestehen. Organische Bleiverbindungen als Zusätze an bleihaltigen Kraftstoffen bilden bei der Verbrennung im Motor Bleiverbrennungsprodukte, die sich insbesondere auch auf den Ventilsitzringen unter Bildung von Überzügen mit verschleißschützender und korrosionsschützender Wirkung abscheiden.

Bei Verwendung bleifreier Kraftstoffe entfällt diese Schutzwirkung, und man mußte daher bei der Umstellung von bleihaltigen auf bleifreie Kraftstoffe neue Sinterwerkstoffe mit vor allem verbesserter Verschleißfestigkeit entwickeln. Bewährt haben sich dabei Sinterwerkstoffe aus gesinterten Schnellstahllegierungen mit in dieser Matrix eingelagerten, fein verteilten Metallkarbiden.

Nach beispielsweise der US-PS 4.505.988 sind gesinterte Ventilsitzringe für den bleifreien Betrieb bekannt, deren Matrix aus einer hochlegierten Stahllegierung besteht, in die 8 bis 14 Volumenprozent harte Phasen fein verteilt eingelagert sind, die aus einem Gemisch eines Chrom-Wolfram-Cobalt-Eisen-Karbids mit Ferromolybdän bestehen. Die freien Poren des Sinterwerkstoffes können dabei zusätzlich durch Imprägnation beziehungsweise Infiltration mit Kupfer oder Kupferlegierungen gefüllt sein.

Diese Sinterlegierungen sind durch die hohen Anteile an Legierungsmetallen relativ teuer und aufwendig in der Herstellung. Vor allem aber sind diese speziell für bleifreie Kraftstoffe entwickelten Ventilsitzringwerkstoffe im Betrieb von bleihaltigen Kraftstoffen nicht verschleiß- und korrosionsbeständig genug. Ablagerungen von Bleiverbrennungsprodukten führen bei diesen Sinterwerkstoffen zu Bleioxidkorrosionserscheinungen, und die Ventilsitzringe werden im Betrieb schnell durchlässig und weisen erhöhten Verschleiß auf. Die für den bleifreien Betrieb entwickelten Sinterwerkstoffe sind für den Mischbetrieb bei Verwendung in bleihaltigen und bleifreien Kraftstoffen, wie er in der Praxis üblich

ist, noch nicht ideal geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen kostengünstigen und dadurch wirtschaftlichen Sinterwerkstoff für insbesondere Ventilsitzringe für Verbrennungskraftmaschinen zu schaffen, der im Mischbetrieb mit Belastung durch bleifreien und durch bleihaltigen Kraftstoff mit vor allem verbesserter Verschleißfestigkeit, Warmfestigkeit, Warmhärte und Korrosionsbeständigkeit eingesetzt werden kann. Die Herstellung des Sinterwerkstoffes soll vor allem durch formgenaue Verarbeitbarkeit einfach und kostengünstig sein.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch einen Sinterwerkstoff gelöst, dessen Matrixmetall aus einem martensitischen Eisen mit 0,6 bis 1,5 Gewichtsprozent Kohlenstoff und 0,2 bis 2 Gewichtsprozent Mangan sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen besteht, und dessen fein verteilt eingelagerte harte Phasen aus 5 bis 20 Gewichtsprozent intermetallischen Phasen mit Eisen, Molybdän, Chrom und Silizium bestehen. Die bevorzugt eingesetzte intermetallische Phase besteht dabei aus einer Eisenlegierung mit 20 bis 40 Gewichtsprozent Molybdän, 5 bis 20 Gewichtsprozent Chrom, 0,5 bis 4 Gewichtsprozent Silizium und Eisen als Rest. Zur Verbesserung der Warmfestigkeit kann die intermetallische Phase noch 20 bis 30 Gewichtsprozent Kobalt enthalten.

Im Sinne der Erfindung kann aber auch die eingelagerte harte Phase aus einem Gemisch binärer oder ternärer intermetallischer Phasen aus den Metallen Eisen-Chrom-Molybdän-Silizium bestehen, und als bevorzugtes Gemisch wird ein Gemisch der intermetallischen Phasen von Ferro-Molybdän, Molybdän-Silizium und Chrom-Silizium verwendet, das zu 5 bis 20 Gewichtsprozent dem Matrixmetall zugegeben wird.

Zur Herstellung des Sinterwerkstoffes werden die intermetallischen Phasen zusammen mit dem Eisenpulver gemischt und in der Form bei einer Preßkraft zwischen 600 und 800 MN/m² zu Ventilsitzringen verpreßt, die dann anschließend 30 bis 60 Minuten bei 1.100 bis 1.300 °C unter Schutzgas oder im Vakuum fertiggesintert werden. Zusätzlich können die Ringe bei 800 bis 900 MN/m² nachverdichtet werden, und es kann sich eine Vergütungsbehandlung durch einstündiges Austenitisierungsglühen bei etwa 900 °C, Abschrecken in Öl und Anlassen über eine Stunde bei etwa 250 °C zur Ausbildung eines möglichst einheitlichen martensitischen Gefüges anschließen.

Die erhaltenen Ventilsitzringe wurden in Motorversuchen im Mischbetrieb in bleihaltigen und bleifreien Kraftstoffen getestet, und es wurden nach

Laufzeiten von über 500 Stunden auch am Auslaßventil keine nennenswerten Verschleißerscheinungen festgestellt. Die erfindungsgemäßen Ventilsitzringe zeigen im Mischbetrieb ein einheitlich verbessertes Korrosionsverhalten und damit verbessertes Verschleißverhalten bei gleichzeitig guter Warmfestigkeit.

Das Schliffbild zeigt ein überwiegend martensitisches Grundgefüge der Matrix, in der die angegebenen harten intermetallischen Phasen ungelöst fein verteilt eingelagert vorliegen. Dadurch wird das Aufreißen der Oberfläche des Sinterwerkstoffes durch wiederholte Schlagbeanspruchung vermieden und die mechanische Bearbeitbarkeit des Sinterwerkstoffes nicht beeinträchtigt.

Das Pulvergemisch als Ausgangsmaterial zum Sintern der Ventilsitzringe besitzt gute Fließeigenschaften und Verpreßbarkeitseigenschaften bei geringem Ausstoßwiderstand am Preßwerkzeug. Dadurch wird die Lebensdauer der Preßwerkzeuge erhöht, und es können Ventilsitzringe maßgenau verpreßt werden. Dadurch ist eine wirtschaftliche Massenfertigung ohne wesentliche mechanische Nachbearbeitung der Ventilsitzringe möglich.

Das als Matrixmetall verwendete Eisenpulver ist wasserverdüstertes Eisenpulver, dessen Gehalt an gelöstem 0,6 bis 1,5 Gewichtsprozent Kohlenstoff für die Ausbildung des martensitischen Gefüges sorgt. Weniger als 0,6 Gewichtsprozent Kohlenstoff im Grundgefüge würde ein ferritisches Gefüge ergeben, und Gehalte von über 1,5 Gewichtsprozent würden unter Zementitbildung das Matrixmetall unerwünscht verspröden.

Zur weiteren Verbesserung der Härte, der Verschleißfestigkeit und der Maßhaltigkeit kann der Sinterlegierung 1 bis 5 Gewichtsprozent Nickel und/oder 1 bis 3 Gewichtsprozent Kupfer zugegeben werden. Kleinere Mengen als 1 Gewichtsprozent sind dabei nicht wirksam genug, und größere Mengen als 3 bis 5 Gewichtsprozent würden die Maßhaltigkeit und mechanische Bearbeitbarkeit der Sinterwerkstücke verschlechtern. Zusätzlich kann dem Sinterpulvergemisch Molybdänsulfid und/oder Mangansulfid in Mengen von 1 bis 3 Gewichtsprozent zugegeben werden. Die Sulfide wirken als Festschmierstoffe, wobei insbesondere das Mangansulfid die eventuell erforderliche spanabhebende Bearbeitung der Ventilsitzringe erleichtert.

Das fertige Sinterwerkstück kann zusätzlich zur Verbesserung vor allem der Wärmeleitfähigkeit mit Kupfer oder Kupferlegierungen imprägniert beziehungsweise infiltriert werden. Entsprechend den im Sinterwerkstoff vorliegenden freien Poren liegt dann der Kupfer- oder Kupferlegierungsgehalt zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent.

Durch die Erfindung ist somit ein Sinterwerkstoff geschaffen, der sich zur Herstellung von Ven-

tilsitzringen für den Einsatz mit sowohl bleihaltigen als auch bleifreien Kraftstoffen eignet. In beiden Kraftstoffen ist die Korrosionsbeständigkeit des Sinterwerkstoffes gleichermaßen gut, und gleichzeitig sorgt die hohe Verschleißfestigkeit und Warmfestigkeit für eine lange Lebensdauer des Sinterwerkstoffes beim Einsatz als Ventilsitzring. Das verwendete Matrixmetall ist nur schwach legiert und dadurch preiswert, und die verwendeten intermetallischen Phasen sind preiswert im Handel erhältlich. Die Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäß zusammengesetzten Sinterpulvergemisches ist gut und dadurch wirtschaftlich. Einmal besitzt das Sinterpulvergemisch gute Fließ- und Verpreßbarkeitseigenschaften, so daß sich das Pulvergemisch bei geringem Ausstoßwiderstand und dadurch geringem Werkzeugverschleiß auch zur vollautomatischen Massenfertigung von Ventilsitzringen einsetzen läßt. Zum anderen ist auch die Maßhaltigkeit so gut, daß sich gerade Ventilsitzringe innerhalb der geforderten maßlichen Toleranzen direkt pressen und sintern lassen. Eine verteuernde Nachbearbeitung entfällt oder wird auf ein Minimum reduziert.

Während der erfindungsgemäße Sinterwerkstoff bevorzugt als Ventilsitzring für insbesondere Auslaßventile in im Mischbetrieb arbeitenden Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt werden soll, ist es auch möglich, den erfindungsgemäßen Sinterwerkstoff für die Herstellung ähnlich belasteter Maschinenteile vor allem in im Mischbetrieb arbeitenden Verbrennungskraftmaschinen zu verwenden. Insbesondere wegen der guten Verarbeitbarkeitseigenschaften, des geringen Preises und der ausgezeichneten technologischen Eigenschaften können mit dem erfindungsgemäßen Sinterwerkstoff gegebenenfalls auch Maschinenteile außerhalb der Anwendung für Verbrennungskraftmaschinen vorteilhaft hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Ausgegangen wird:

A) von einem wasserverdüsterten Eisenpulver sowie zugemischtem 0,7 Gewichtsprozent Kohlenstoff und herstellungsbedingten Verunreinigungen

B) von einer wasserverdüsterten intermetallischen Phase in Pulverform aus 30 Gewichtsprozent Molybdän, 3 Gewichtsprozent Silizium und 10 Gewichtsprozent Chrom sowie Eisen als Rest.

90 Gewichtsteile des Pulvers A) und 10 Gewichtsteile des Pulvers B) sowie 1,5 Gewichtsteile Mangansulfidpulver und 1,5 Gewichtsteile Molybdänsulfidpulver werden miteinander gemischt und bei einem Preßdruck von 800 MN/m² in Formen zu Ventilsitzringen auf eine Preßdicke von 6,85 g cm⁻² verpreßt.

Das angeschlossene Sintern erfolgt über 35 Minuten bei 1.190 °C in einer Schutzgasatmosphäre aus 80 % Stickstoff und 20 % Wasserstoff. Die

Sinterdichte des Sinterwerkstoffes beträgt 6,9 g/cm³, und anschließend erfolgt das Nachpressen auf eine Dichte von 7,25 g/cm³ bei einem Druck von 850 MN/m².

Zur Wärmebehandlung werden die Sinterkörper eine Stunde bei 900 °C austenitisiert, in Öl abgeschreckt und eine Stunde bei 250 °C in Luft angelassen.

Das Schliffbild zeigt in 1.500-facher Vergrößerung das Gefüge der erfindungsgemäßen Sinterlegierung. Das Matrixmetall 1 ist martensitisch und enthält neben den ungefüllten Poren 2 die eingelagerten intermetallischen harten Phasen 3.

Die Warmhärte des Sinterwerkstoffes beträgt bei Raumtemperatur 330 HB und bei 600 °C 200 HB

Die Ventilsitzringe wurden im Motortest über 500 Stunden entsprechend einer Laufleistung von 80.000 km sowohl in bleihaltigem Kraftstoff als auch in bleifreiem Kraftstoff geprüft.

In beiden Fällen wiesen die Auslaßventilsitzringe nur geringe, nicht störende Verschleißerscheinungen auf und waren nach dem Test voll funktionsfähig.

Ansprüche

1. Verschleißfeste Sinterlegierung auf der Basis von Eisen als Matrix mit eingelagerten harten Phasen für die Herstellung von Ventilsitzringen für den Betrieb mit bleihaltigen und bleifreien Kraftstoffen von Verbrennungskraftmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen martensitisch ist und 0,6 bis 1,5 Gewichtsprozent Kohlenstoff und 0,2 bis 2 Gewichtsprozent Mangan enthält, und daß die fein verteilt eingelagerten harten Phasen (3) 5 bis 20 Gewichtsprozent betragen und aus intermetallischen Phasen mit Eisen, Molybdän, Chrom und Silizium bestehen.

2. Sinterlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingelagerte intermetallische Phase (3) aus einer Eisenlegierung mit 20 bis 40 Gewichtsprozent Molybdän, 5 bis 20 Gewichtsprozent Chrom, 0,5 bis 4 Gewichtsprozent Silizium und Eisen als Rest besteht.

3. Sinterlegierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Phase 20 bis 30 Gewichtsprozent Kobalt enthält.

4. Verschleißfeste Sinterlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intermetallische Phase (3) aus einem Gemisch von Ferro-Molybdän, Molybdän-Silizium und Chrom-Silizium besteht.

5. Verschleißfeste Sinterlegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterlegierung 1 bis 5 Gewichtsprozent Nickel und/oder 1 bis 3 Gewichtspro-

zent Kupfer enthält.

6. Verschleißfeste Sinterlegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterlegierung 1 bis 3 Gewichtsprozent Molybdändisulfid (MoS₂) und/oder 1 bis 3 Gewichtsprozent Mangansulfid (MnS) enthält.

7. Verfahren zur Herstellung der Sinterlegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 20 Gewichtsteile intermetallische Phase (3) mit 80 bis 95 Gewichtsteilen Eisenlegierung (1) und gegebenenfalls 1 bis 5 Gewichtsteilen Nickelpulver, 1 bis 3 Gewichtsteilen Kupferpulver, 1 bis 3 Gewichtsteilen Molybdändisulfid (MoS₂) und/oder 1 bis 3 Gewichtsteilen Mangansulfid (MnS) homogen vermischt wird, daß das Pulvergemisch in Formen bei 600 bis 800 MN/m² zu Formteilen verpreßt wird, daß die Formteile 30 bis 60 Minuten bei 1.100 bis 1.300 °C in Schutzgas gesintert werden, und daß die Sinterformteile bei 800 bis 900 MN/m² nachverdichtet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die fertiggepreßten Formteile durch Austenitisierung über eine Stunde bei 900 °C, durch Abschrecken in Öl und einstündiges Anlassen bei 250 °C wärmebehandelt werden.

9. Sinterlegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die freien Poren (2) der Sinterlegierung mit Kupfer oder einer Kupferlegierung durch Infiltration ausgefüllt sind.

