



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 554 683 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93100455.0**

51 Int. Cl.⁵: **B22D 19/08**

22 Anmeldetag: **14.01.93**

30 Priorität: **21.01.92 US 822903**

72 Erfinder: **Revankar, Gopal Subray**
2525-31st Avenue Court
Moline Illinois 61265(US)
Erfinder: **DeRoo, Daniel Lee**
RR no.1 Box 82E
Colona, Illinois 61241(US)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.93 Patentblatt 93/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **DEERE & COMPANY**
1 John Deere Road
Moline, Illinois 61265(US)

74 Vertreter: **Feldmann, Bernhard et al**
DEERE & COMPANY European Office Patent
Department
W-6800 Mannheim 1 (DE)

54 Verfahren zur Umwandlung von Gussoberflächen durch Pulverimprägnation.

57 Es wird ein Verfahren zum Imprägnieren oder Einbetten von harten, verschleißfesten Phasen in Oberflächenschichten von Metallerzeugnissen, die durch Abgießen von flüssigem Metall hergestellt werden, beschrieben, durch das die Haftfähigkeit zwischen der verschleißfesten Schicht und dem Metall verbessert werden soll. Es wird vorgeschlagen, daß aus harten, verschleißfesten Phasen wenigstens eine angesinterte Lage mit wenigstens einem angeformten Pflock oder Vorsprung ausgebildet wird und daß die Lage vor dem Gießen des Metalls auf einer Oberfläche der Gießform angeheftet wird.

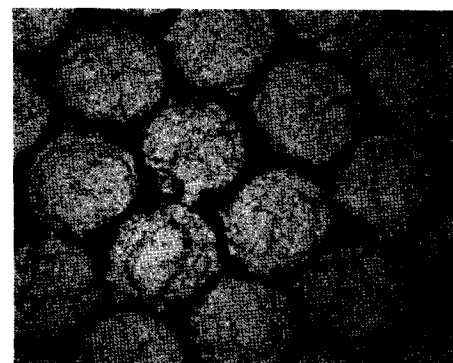
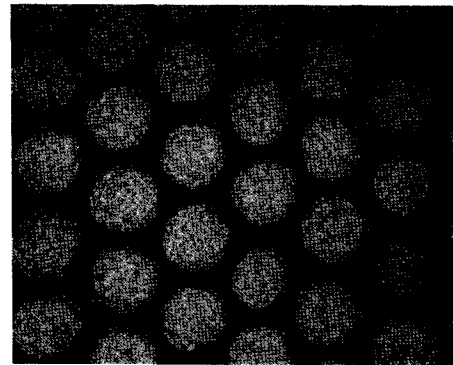


Fig. 1

EP 0 554 683 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Imprägnieren oder Einbetten von harten, verschleißfesten Phasen in Oberflächenschichten von Metallerzeugnissen, die durch Abgießen von flüssigem Metall hergestellt werden.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, durch die Metallerzeugnisse, beispielsweise aus Eisen, mit harten, verschleißfesten oder abriebsbeständigen Oberflächen versehen werden können. Die Beschichtung der Oberflächen erfolgt beispielsweise durch Flammgespritzbeschichtung oder Plasmaspritzbeschichtung. Nachteilig bei diesen Verfahren ist jedoch, daß die Oberflächenschichten beim Beschichtungsverfahren und bei der Verwendung der Erzeugnisse abplatzen können. Ferner treten hohe Verfahrenskosten auf.

Aus der US-PS 4,119,459 ist es auch bekannt, Karbide in die Oberfläche einzuschmelzen, indem Karbidmakroteilchen auf ein Gießmodell aufgebracht werden und anschließend das Werkstück gegossen wird. Es ist jedoch hierbei schwierig, die Karbidmakroteilchen genau an den gewünschten Stellen und in dem gewünschten Verteilungsmuster zu plazieren.

Ferner sind für die Herstellung von Eisenprodukten einige Verfahren zum Angießen harter Oberflächen an die Eisenwerkstücke in Verbindung mit der Anwendung von Polystyrolmodellen bekannt. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise von Hansen et al, "Application of Cast-On Ferrochrome-Based Hard Surfacing to Polystyrene Pattern Castings", Bureau of Mines Report of Investigations 8942, U.S. Department of the Interior, 1985, beschrieben. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine Paste, die ein Haftmittel und das gewünschte harte Material, wie z. B. Wolframkarbidpulver, enthält, auf solche Oberflächen eines Polystyrolmodells aufgetragen, die den zum Verschleiß neigenden Oberflächen des resultierenden Gusses entsprechen. Dann wird vor dem Abgießen des Metalls eine hitzebeständige Beschichtung auf das ganze Modell aufgetragen. Dieses Verfahren ist als "Evaporative Pattern Casting"-Verfahren oder EPC-Verfahren bekannt.

Dieses Verfahren leidet jedoch an der mangelnden Haftfähigkeit zwischen der verschleißfesten Schicht, die beispielsweise aus Wolframkarbid besteht, und dem Schaummodell aus Polystyrol, die vor allem darauf zurückzuführen ist, daß die fast trockene Paste die Oberfläche des geschäumten Kunstharzes nicht ausreichend benetzt. Daher dringt das Eisen vor seinem Erstarren manchmal nicht in die Schicht ein, und anstatt das Eisen getränkt zu haben, platzt das Karbid von dem Erzeugnis ab. Ferner ist dieses Verfahren komplex und unwirtschaftlich und läßt sich nicht wirkungsvoll bei einer Produktion im großen Stil anwenden.

Die mechanischen Eigenschaften von Eisen-5 guß, der durch ein EPC-Verfahren hergestellt wurde, sind wegen der Anwesenheit von Kohlenstoffdefekten minderwertiger als die von Sand- oder Kerngußerzeugnissen. Ferner erfordert das EPC-Verfahren besondere Vorsichtsmaßnahmen, um geringe Formänderungen beim Gießen einzuhalten.

Aus der EP-A-0 421 374 und der EP-A-0 470 503 sind ferner unterschiedliche Verfahren bekannt, durch die das Imprägnieren von Metalloberflächen mit Karbiden während des Gießprozesses verbessert wird, indem Schichten aus Karbidteilchen auf einen Schaumstoffkern bzw. einen Sandkern übertragen werden, der dem Abgießen des herzustellenden, aus Eisen oder Aluminium bestehenden Werkstückes dient.

Auch wenn diese letztgenannten Verfahren eine erhebliche Verbesserung mit sich brachten, sind sie immer noch nicht voll befriedigend. Beispielsweise erfordert das EPC-Verfahren in einer konventionellen Gießerei die Einrichtung spezieller Vorrichtungen. Ferner können die Gußerzeugnisse Formabweichungen aufweisen, die auf Formabweichungen der Schaumstoffmodelle zurückzuführen sind. Die aus dem Stand der Technik bekannte Sandformmethode zum Eingießen von Karbiden erfordert Karbidkugeln, durch die das Verfahren sich verteuern kann. Erhöhte Kosten können sich auch dadurch ergeben, daß gefordert wird, die verschleißfeste Oberfläche eben auszubilden. In diesem Fall muß das Gußerzeugnis geglättet und eine Oberflächenschicht abgetragen werden, die ungefähr dem halben Durchmesser der kugelförmigen Teilchen entspricht.

Es besteht daher weiterhin das Bedürfnis nach einem Verfahren zur Imprägnierung von Metalloberflächen, insbesondere von Eisenerzeugnissen mit einem harten, verschleißfesten Material, durch welches sich die eingangs genannten Probleme der bekannten Verfahren überwinden lassen.

Die Erfindung schafft hier Abhilfe und schlägt ein Verfahren zum Einbetten von harten, verschleißfesten Phasen in Oberflächenschichten von Metallerzeugnissen, welche durch Gießen von flüssigem Metall in Gießformen hergestellt werden, vor. Dabei wird eine fließfähige Masse, die verschleißfestes Material enthält, so geformt, daß sich eine Scheibe oder Lage mit vorzugsweise einer Reihe von Pflöcken, Vorsprüngen, Dornen oder dergleichen ausbildet. Diese Lage wird angesintert und vor dem Gießen des Metalls auf einer Oberfläche der Gießform angeheftet. Durch die Vorsprünge ergibt sich eine bessere Bindung zwischen dem verschleißfesten Material und dem gegossenen Metall, als dies bei der Verwendung von sphärischen gesinterten Karbidteilchen der Fall ist.

Die erfindungsgemäße Lehre wird durch den Patentanspruch 1 angegeben. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Anhand der Zeichnung werden nachfolgend Ausführungsbeispiele sowie weitere Vorteile und vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der Erfindung näher beschrieben und erläutert.

Es zeigt:

- Fig. 1 zwei Photographien von Mustern eines Chromkarbidpulverschlamms, bevor dieser gesintert wird,
 Fig. 2 die elektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) der vorgesinterten Oberfläche eines Chromkarbidzapfens,
 Fig. 3 zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur einer duktilen Eisen-Chromkarbid-Verbundoberfläche und
 Fig. 4 die Photographie der geschliffenen und polierten Verbundoberfläche eines Erzeugnisses, das gemäß vorliegender Erfindung gefertigt wurde.

Die vorliegende Erfindung kann grundsätzlich beim Gießen jedes bekannten Metalls angewendet werden, durch das sich eine Karbidfläche benetzen läßt. Verwendbare Metalle sind beispielsweise Eisen, Aluminium und dergleichen. Jedoch wird Gußeisen, insbesondere Kugelgraphitguß oder Grauguß für die geläufigsten verschleißfesten Karbidarten, wie beispielsweise Chromkarbid und dergleichen bevorzugt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung beinhaltet ein erster Schritt die Ausbildung einer dünnen Lage oder Platte, die verschleißfestes Material enthält. Hinsichtlich der Wahl des harten, verschleißfesten Materials läßt sich die Erfindung mit jeder aus dem Stand der Technik bekannten harten Phase, beispielsweise mit Karbiden wie Wolframkarbid und Chromkarbid oder mit Aluminiumverbindungen und dergleichen erfolgreich anwenden. Ferner können die harten Phasen durch Pulver irgend eines Metalls, einer intermetallischen Verbindung oder eines Keramikwerkstoffes ersetzt werden, die sich durch das verwendete Matrixmaterial (Einbettungsmaterial), wie z. B. Eisen oder eine aus dem Stand der Technik bekannte Legierung benetzen lassen. Beispielsweise kann Aluminium verwendet werden, um die Oberflächenverschleißfestigkeit von Eisen- oder Nickelguß durch die Ausbildung von intermetallischen Aluminiumverbindungen zu verbessern. Ferner können beim Aluminiumguß geeignete Materialien, wie beispielsweise Nickel oder Eisen verwendet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung, die den Eisenguß betrifft, kann das verschleißfesteste Material ein metallisches Bindemittel, z. B. ein solches aus der Eisengruppe, vorzugswei-

se Kobalt für die Verwendung von Wolframkarbiden oder Nickel für die Verwendung von Chromkarbiden usw., enthalten. Insbesondere werden für den Guß von duktilem Eisen Teilchen, die Wolframkarbid mit einem Gewichtsanteil von 14 bis 17 % Kobalt enthalten, bevorzugt.

Auch wenn die Größe der Teilchen bei der Anwendung der vorliegenden Erfindung nicht kritisch ist, werden feinkörnige Teilchen bevorzugt, die eine Maschenweite von 140/325 (ca. 110 bis 50 Mikrons) oder feiner haben.

Die Herstellung der dünnen Platte erfolgt durch Vermischen eines Pulvers aus hartem, verschleißfestem Material mit einem geeigneten organischen Bindemittel, beispielsweise einer 10 %-igen Polyvinylalkohollösung, und einem geeigneten Härter, beispielsweise 2-Äthylhexyl-Diphenyl-Phosphat, Phosphatesterhärter (z. B. KRONITEX 3600 der Fa. FMC Corporation, USA) oder einem Gemisch dieser Härter. Die Mischung bildet eine fließfähige Masse mit geeigneten rheologischen Eigenschaften, so daß sich die Masse in die Form einer Scheibe oder Platte bringen läßt. In diesem Sinne ist jeder Härter und/oder organische Binder zur Ausführung der Erfindung geeignet, der wirksam mit einem bestimmten harten verschleißfesten Material verarbeitet werden kann.

Auf einer nach außen weisenden Oberfläche der dünnen Platte wird ein Muster ausgebildet, welches eine Struktur aufweist, die eine Verbesserung der Imprägnierung des Eisens erlaubt. Jede Musterform, die wenigstens einen Pflock, einen Zapfen, einen Vorsprung oder dergleichen aufweist, durch die eine laterale Bewegung der dünnen Platte beim Gießen verhindert wird, ist geeignet. Beispielsweise kann eine hexagonale oder waffelförmige Struktur auf die Oberfläche der dünnen Platte aufgebracht werden (Fig. 1). Andere geeignete Muster enthalten kreisförmige, elliptische und ähnliche Strukturen.

Tatsächlich können die Pflöcke jede vorstellbare Form einnehmen, durch die sich eine gewünschte Kontur ergibt, um die Strecke der Metallpenetration beim Gießen klein zu halten.

Ferner läßt sich das Muster durch geeignete Mittel abformen, beispielsweise, indem ein Stempel mit dem gewünschten Muster auf die Oberfläche der noch fließfähigen, plastischen, dünnen Platte aufgedrückt wird.

Anschließend wird die dünne Platte beispielsweise in einem Ofen bei 100 °C so lange getrocknet, bis sie einen formbeständigen Körper bildet. Die dünne Platte wird dann unter geeigneten Bedingungen angesintert, so daß sie einerseits eine ausreichende Porösität erreicht, und andererseits stabil genug ist, um der Weiterverarbeitung und/oder der Anwendung weiterer Verfahrensschritte standzuhalten. Beispielsweiseinhalten die ge-

eigneten Bedingungen einen 300 bis 360 Minuten langen Sinterprozess im Vakuum bei ungefähr 1200 bis 1250 °C.

Die oben beschriebene angesinterte dünne Platte besteht aus einem porösen Sintergemisch mit Teilverdichtungen (Fig. 2).

Diese teil- oder angesinterte dünne Platte kann nun in bekannter Weise auf einer geeigneten Gußformoberfläche, beispielsweise auf einem Gußkern befestigt werden, so daß die gemusterte Oberfläche mit dem Gußkern in Kontakt tritt. Beispielsweise wird hierbei gemäß einer erfindungsgemäßen Ausgestaltung ein Hochtemperaturklebstoff angewendet. Die Schicht wird dann z. B. in einem Ofen auf 100 °C erwärmt, so daß die flüchtigen Bestandteile aus dem Klebstoff ausgetrieben werden und der Klebstoff aushärtet.

Der Hochtemperaturklebstoff muß eine Fließtemperatur aufweisen, die höher ist als die Gießtemperatur des Metalls. Es ist grundsätzlich jeder diesbezügliche Klebstoff geeignet, jedoch wird ein anorganischer Hochtemperaturklebstoff besonders bevorzugt. Beispielsweise wird gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung zur Verarbeitung duktilen Eisens ein Binder vorgeschlagen, der einen Hochtemperaturkeramikklebstoff enthält, z. B. ein Hochtemperaturbinder, der durch die Fa. Aremco Products, Inc., USA unter der Warenbezeichnung Ceramabond 569 vertrieben wird und beispielsweise Oxide von Aluminium, Silizium und Kalium in einer wässrigen kolloidalen Suspension enthält, die eine maximale Gebrauchstemperatur von ungefähr 1650 °C aufweist.

Bei dieser Temperatur fließt das flüssige Metall rund um die Schicht aus hartem, verschleißfestem Material, wobei ein beliebiges der bekannten Gießverfahren, beispielsweise Gießen unter Ausnützung der Schwerkraft, Preßdruckgießen, Vakuumgießen oder dergleichen angewendet werden kann. Jedoch wird wegen dessen leichter Handhabbarkeit das Gießen unter Ausnützung der Schwerkraft bevorzugt.

Wird ein geeignetes Gießverfahren angewendet, löst sich das verschleißfeste Material teilweise in dem Gießmetall und scheidet sich dort als fester Bestandteil ab. Beispielsweise löst sich Chromkarbid teilweise in geschmolzenem Eisen und verfestigt sich dort wieder. Die Mikrostruktur solch eines Verbunds ist in Fig. 3 dargestellt, die ebenfalls zeigt, daß der Verbund derart an das Eisensubstrat gebunden ist, daß er sich nicht leicht davon ablösen läßt.

Schließlich kann das Erzeugnis einer beliebigen, bekannten Nachbearbeitung unterzogen werden. Fig. 4 zeigt die geschliffene Oberfläche eines Verbunds, bei dem das Eisen-"Netzwerk", das die Verbundzapfen umgibt, deutlich erkennbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Erzeugung von Metallerzeugnissen angewendet werden, die einen weiten Anwendungsbereich abdecken. Ferner läßt sich das Verfahren bei einer Vielzahl von Metallen und deren Legierungen anwenden.

Im besonderen Fall von Eisen tritt zusätzlich eine metallurgische Reaktion auf, durch die die Eisen-Karbid-Bindung weiter verstärkt wird. Diese Reaktion kann durch Wahl geeigneter Muster der dünnen Platte unterstützt werden.

Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens können erhebliche Verfahrenskosten eingespart werden. Insbesondere kann die Oberflächenumwandlung schon während des Gießverfahrens erfolgreich durchgeführt werden und erfordert weder ein nachträgliches Löten oder Schweißen noch zusätzliche Gießeinrichtungen, wie sie beim Gießen mit einem sich auflösenden Schaumstoffkern (EPC-Verfahren) assoziiert sein können. Insbesondere läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren ohne Schwierigkeiten bei bekannten Sandformgießverfahren anwenden.

Zur näheren Beschreibung der vorliegenden Erfindung sowie weiterer Vorteile wird im folgenden ein Ausführungsbeispiel angegeben.

Beispiel:

Ein feines Chromkarbidpulver (Maschenweite von 140/325 oder feiner) wird mit einer 10 %-igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und 2-Äthylhexyl-Diphenyl-Phosphat oder KRONITEX 3600 gemischt, um eine fließfähige Masse mit angemessenen rheologischen Eigenschaften auszubilden, die sich zu Scheiben oder dünnen Platten abgießen oder ausrollen läßt. Auf die Platte wird dann ein Muster mit hexagonaler Struktur aufgeprägt, wie es Fig. 1 zeigt. Dann wird die dünne Platte in einem Ofen unter Luft bei 100 °C getrocknet und anschließend 300 bis 360 Minuten lang im Vakuum bei 1200 bis 1250 °C gesintert.

Die Karbidplatte wird mit dem Klebstoff Ceramabond 569 der Fa. Aremco auf einem Sandkern befestigt. Der Sandkern und die Karbidplatte werden 60 bis 120 Minuten lang in einem Ofen bei 100 °C temperiert, um flüchtige Bestandteile aus dem Binder auszutreiben und den Klebstoff abzubinden. Nun wird das flüssige Eisen mittels eines üblichen Gießverfahrens um die Karbidplatte gegossen, so daß bei der Metallerstarrung die Karbidplatte fest mit der Metalloberfläche verbunden ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Imprägnieren von Metallerzeugnissen, welche durch Gießen von flüssigem Metall in Gießformen hergestellt werden, mit

- harten, verschleißfesten Oberflächenschichten, dadurch gekennzeichnet, daß aus harten, verschleißfesten Phasen wenigstens eine angesinterte Lage mit wenigstens einem angeformten Pflock, Vorsprung oder dergleichen ausgebildet wird und daß die Lage vor dem Gießen des Metalls auf einer Oberfläche der Gießform angeheftet wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Gießen oder Prägen eine Lage mit in einem hexagonalen Muster angeordneten Vorsprüngen ausgebildet wird. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gießform einen Sandkern enthält und die Lage mittels eines Hochtemperaturklebstoffs, vorzugsweise eines Hochtemperaturkeramikklebers auf der Sandkernoberfläche angeheftet wird. 15
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulver aus verschleißfestem Material, ein organisches Bindemittel und wenigstens ein Härter gemischt werden und daß aus der Mischung die Lage hergestellt wird. 25
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lage durch Abgießen der Mischung hergestellt wird. 30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall des Metallerzeugnisses Eisen, insbesondere duktiles Eisen ist. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall des Metallerzeugnisses Aluminium ist. 40
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das harte, verschleißfeste Material wenigstens ein Karbid, insbesondere ein Chromkarbid enthält. 45
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das harte, verschleißfeste Material intermetallisches Nickel- oder Eisenaluminid enthält. 50

55

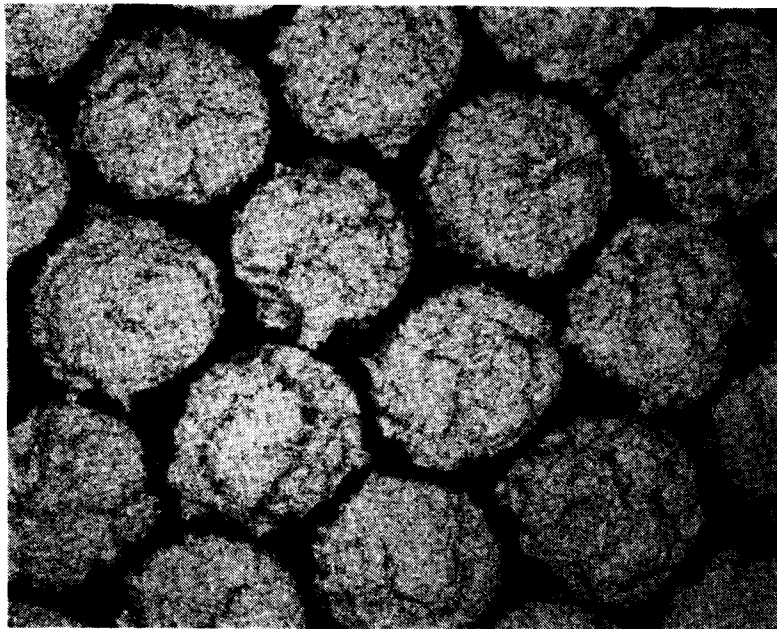
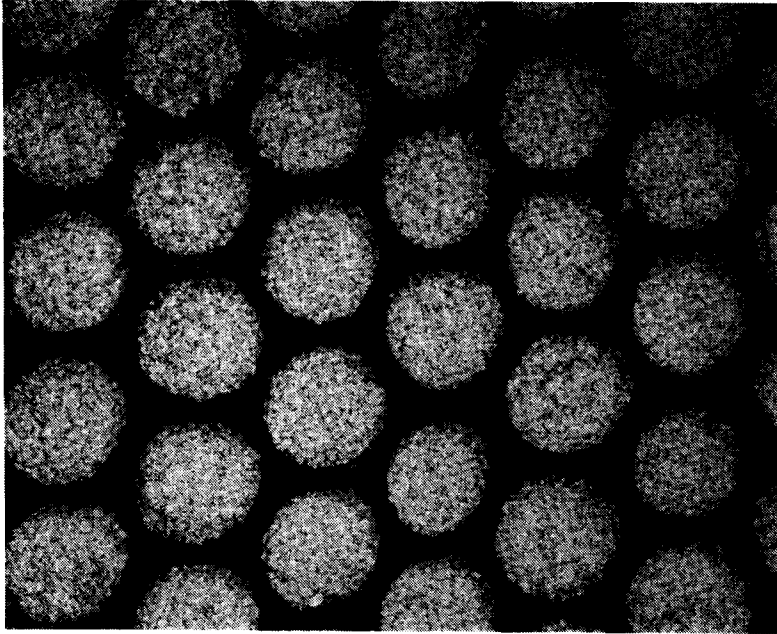


Fig. 1

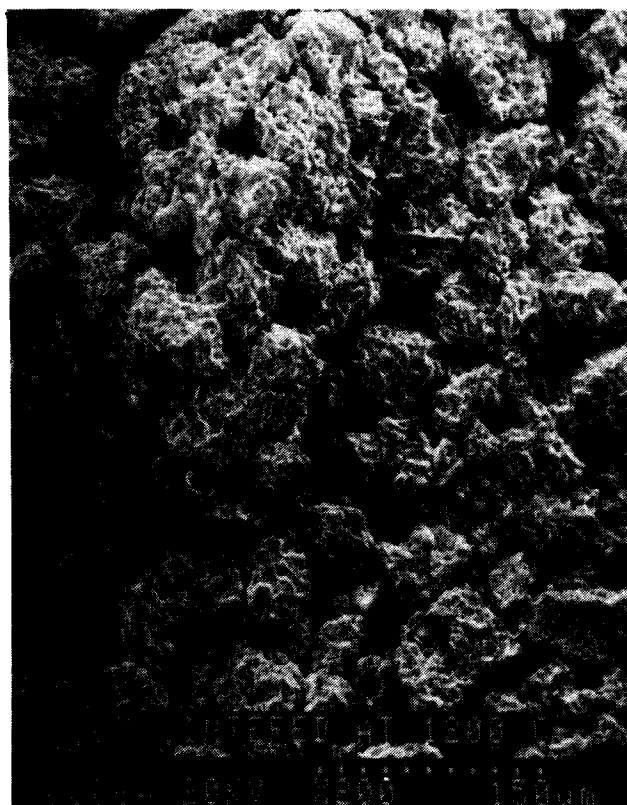


Fig. 2

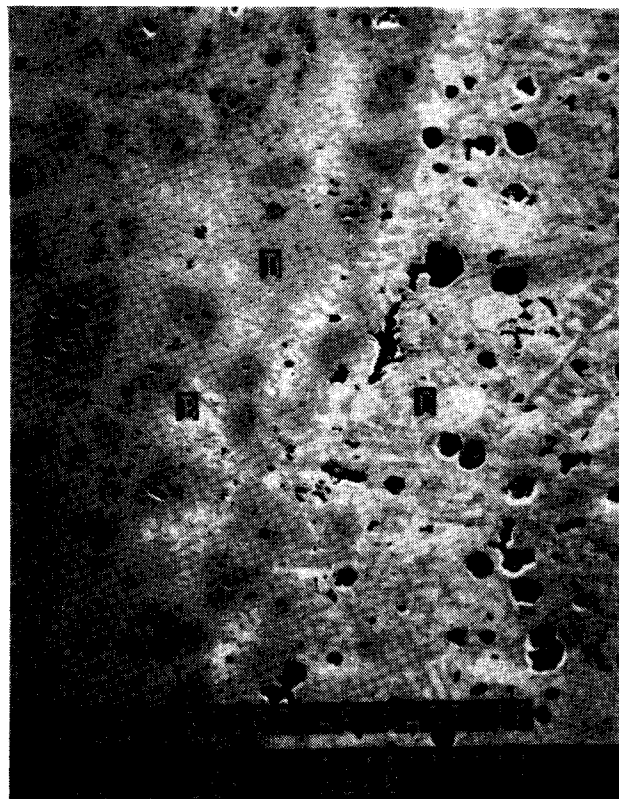
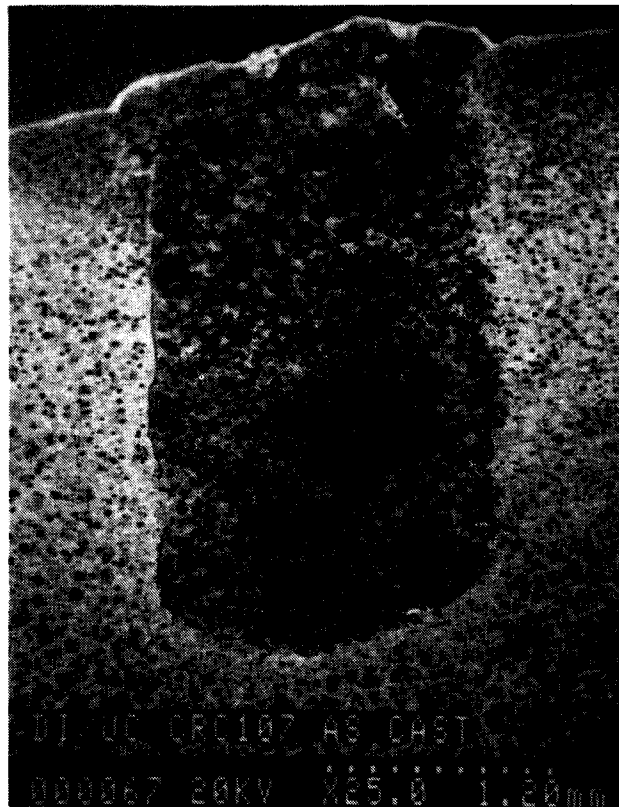


Fig. 3

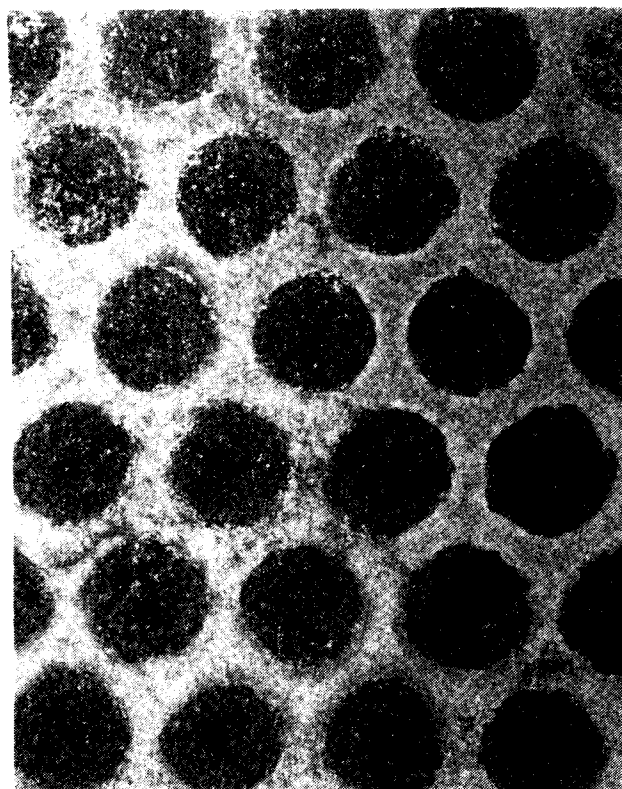


Fig. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 0455

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, Y	EP-A-0 421 374 (DEERE & COMPANY) * das ganze Dokument * ---	1, 6, 8	B22D19/08
Y	GB-A-2 074 912 (AMSTED INDUSTRIES INCORPORATED) * das ganze Dokument * ---	1, 6, 8	
Y	EP-A-0 297 552 (KAWASAKI JUGOGYO KABUSHIKI KAISHA) ---	1, 6, 8	
A	FR-A-2 340 379 (SANDVIK AKTIEBOLAG) * Ansprüche *	1	
D	& US-A-4 119 459 ---		
D, P, A	EP-A-0 470 503 (DEERE & COMPANY) * Ansprüche; Abbildungen * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 186 (M-962)(4129) 16. April 1990 & JP-A-23 4 269 (NGK INSULATORS LTD) 5. Februar 1990 * Zusammenfassung * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B22D C22C
Recherchenort	Abgeschlossenheit der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	26 MAI 1993	HODIAMONT S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		* : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 01.82 (P0483)