



(11)

EP 3 007 842 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
12.02.2020 Patentblatt 2020/07

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
29.03.2017 Patentblatt 2017/13

(21) Anmeldenummer: **14728909.4**

(22) Anmeldetag: **02.06.2014**

(51) Int Cl.:
B22F 1/00 (2006.01) **B22F 3/04** (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01) **B22F 9/08** (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01) **C22C 33/02** (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01) **B22F 3/15** (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01) **B22F 3/24** (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/061376

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/198576 (18.12.2014 Gazette 2014/51)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WARBESTÄNDIGEN UND VERSCHLEISSFESTEN
FORMTEILEN, INSBESONDERE MOTORKOMPONENTEN**

METHOD FOR PRODUCING HEAT- AND WEAR-RESISTANT MOLDED PARTS, IN PARTICULAR
ENGINE COMPONENTS

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PIÈCES FAÇONNÉES RÉSISTANTES À LA CHALEUR ET À
L'USURE, EN PARTICULIER DE COMPOSANTS DE MOTEURS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **11.06.2013 DE 102013210895**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.2016 Patentblatt 2016/16

(73) Patentinhaber: **Mahle International GmbH
70376 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:
• **HECKENDORN, Heiko**
79650 Schopfheim (DE)
• **RUCH, Roland**
79650 Schopfheim (DE)
• **STEINERT, Lutz**
79650 Schopfheim (DE)
• **WINTRICH, Klaus**
79650 Schopfheim (DE)

(74) Vertreter: **Einsiedler, Johannes**
PM&L Patentanwaltskanzlei
Goethestraße 8a
83209 Prien am Chiemsee (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102013 210 895 **GB-A- 1 495 705**
GB-A- 2 440 737 **US-A- 3 988 524**
US-A- 4 129 444 **US-A- 5 846 289**
US-A1- 2003 177 866

- Anonym: "Prüfung und Charakterisierung der Pulver" In: "Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe", 1 January 2007 (2007-01-01), XP055448063, ISBN: 978-3-540-68112-0
- Anonym: "2 Herstellung von Pulvern" In: "Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe", 1 January 2007 (2007-01-01), XP055448069, ISBN: 978-3-540-68112-0 pages 11-16,
- Anonym: "Aufbereitung der Pulver" In: "Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe", 1 January 2007 (2007-01-01), XP055448074, ISBN: 978-3-540-68112-0 pages 51-69,
- Anonym: "5 Formgebung der Pulver" In: "Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe", 1 January 2007 (2007-01-01), XP055448078, ISBN: 978-3-540-68112-0 pages 111-153,
- Anonym: "Compacting of Metal Powders" In: "Höganäs Handbook for Sintered Components", 1 December 2013 (2013-12-01), XP055448085, pages 7-11,

EP 3 007 842 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von warmbeständigen und verschleißfesten Formteilen, insbesondere Motorkomponenten.

[0002] Grundsätzlich besteht immer Interesse an warmbeständigen und verschleißfesten Formteilen. Insbesondere an Motorkomponenten, wie beispielsweise Ventiltriebs- und Turboladerkomponenten, werden höchste Anforderungen bezüglich Warmfestigkeit, Temperatur- und Verschleißbeständigkeit gestellt. Aber auch hochtemperaturbeanspruchte, rotationssymmetrische Motorkomponenten, wie Ventilführungen, Lagerbuchsen, Wellendichtringe, Ventilsitzringe (VSR) und Motorkomponenten für die Abgasrückführung (AGR-Komponenten) müssen diesen Anforderungen gerecht werden.

[0003] So muss beispielsweise ein Ventilsitzring (VSR) als tribologischer Partner zum Ventil ein sicheres Abdichten des Brennraums für eine einwandfreie Verbrennung, einen fehlerfreien Ladungswechsels, den Wärmetransport vom Ventil und dem Brennraum zum Zylinderkopf, sowie eine verlustfreie Führung des Frisch- und Abgasstroms gewährleisten.

[0004] Eine auf die jeweilige Applikationen zugeschnittene Gestaltung und der richtige Werkstoff für diese Motorkomponente, bzw. die Kombination der Komponenten VSR und Ventil sind deshalb essenziell, um einen einwandfreien Verbrennungsverlauf zu gewährleisten. Eine hohe Verschleißrate am VSR führt zum Verlust des Ventilspiels und damit zu Undichtigkeiten und Kompressionsverlusten. Die Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren und damit die Steigerung der Leistungsdichte und Reduzierung der Emissionswerte werden deshalb unter anderem durch die Funktionsfähigkeit des tribologischen Systems Ventil/VSR begrenzt.

[0005] Die Hauptbeanspruchungen im tribologischen System Ventil/VSR sind beispielsweise für hochbeanspruchte Nutzfahrzeug- und Stationärmotoren eine hohe Relativbewegung und hohe Flächenpressung am Ventilsitz in Folge hoher Verbrennungsdrücke von 200 bis 250 bar, eine hohe thermische Beanspruchung mit Temperaturen am Ventilsitz des Ventilsitzrings von 300 bis 500 °C und geringe Festkörperschmierung bei Verwendung von alternativen Kraftstoffen und neuartiger Abgasnachbehandlungskonzepte. Dadurch entsteht an den Komponenten Ventil und VSR eine extreme tribologische Beanspruchung, der vor allem mit entsprechenden Werkstoffkonzepten entgegnet werden muss.

[0006] Darüber hinaus werden an die Komponenten anwendungsabhängig weitere technische Anforderungen gestellt, wie zum Beispiel eine ausreichende Relaxations- und Korrosionsbeständigkeit. Relaxation ist ein thermisch aktivierter Prozess, der unter mechanischer Belastung bei hohen Temperaturen auftritt und dazu führt, dass Bauteile innere Spannungen abbauen. Kurz gesagt, ist Relaxation die Umwandlung von elastischer Dehnung in plastische Kriechdehnung bei konstanter Gesamtdehnung. In einem mit einem definierten Über-

maß, der sogenannten Überdeckung, in den Zylinderkopfeingepressten VSR entstehen hohe Druckspannungen. Abhängig von der Höhe der Belastung und der Relaxationsbeständigkeit des jeweiligen Werkstoffs baut der VSR diese Spannungen durch Relaxation ab. Die anfänglich rein elastische Dehnung durch das Einpressen wird teilweise in plastische Kriechdehnung umgewandelt. Der VSR weist nach dem Ausbau eine geringere Überdeckung auf. Folglich müssen Ventilsitzringe eine ausreichende Relaxationsbeständigkeit aufweisen.

[0007] Weiterhin werden Ventilsitzringe anwendungsbedingt korrosiv beansprucht. Zum Beispiel ist die tribochemische Belastung an VSR durch die Maßnahmen im Zuge der neuen Abgasvorschriften verschärft. In Nutzfahrzeug-Anwendungen kann es durch Abgasrückführung (AGR) zur Verringerung der Stickoxidemissionen zu Kondensatbildung im Einlass kommen und infolgedessen zur Korrosion an den VSR. Dabei treten kritische Zustände nicht etwa bei hohen Lasten auf, sondern im Stillstand, wenn der Motor abkühlt. In vielen Nutzfahrzeug-Anwendungen ist deshalb der Einsatz korrosionsbeständiger VSR zumindest auf der Einlassseite erforderlich.

[0008] Im Stand der Technik ist eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung vorstehend beschriebener Motorkomponenten bekannt; beispielsweise gießtechnisch über die Verfahren Schleuder- und Sandguss, sowie pulvermetallurgisch über Pressen und Sintern. Auch spezielle Fertigungsverfahren, bei denen Material durch einen Auftragsschweißprozess aufgebracht wird, sind bekannt.

[0009] So offenbart die WO 2005/012590 A2 ein Verfahren zur Herstellung von Ventilsitzringen die durch thermisch gespritzte Schichten aus einer Co oder Co/Mo-Basislegierung gebildet sind und ein Lichtbogen drahtspritzverfahren mit einem oder mehreren metallischen Fülldrähten, deren Mantel den wesentlichen Anteil des abzuscheidenden Co enthält.

[0010] Ferner offenbart die WO 2001/049437 A2 ein pulvermetallurgisch hergestelltes Sinterformteil für tribologische Teile in der Kraftfahrzeugindustrie mit hoher Temperatur- und Verschleißfestigkeit, welches aus einer Pulvermischung mit Molybdän-Phosphor-Kohlenstoff-Stahlpulver und wenigstens einem weiteren, im wesentlichen phosphorfreien Stahlpulver im Gewichtsverhältnis von 5:95 bis 60:40, Kohlenstoffpulver sowie wenigstens einem Festschmierstoff erhältlich ist.

[0011] Die US2003/177866 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von steifen Pressformen aus einem Fe-basierenden Sinterwerkstoffs durch Herstellung des Sintermaterials durch Wasserverdüsung, Trocknung und Agglomeration mit einem organischen Bindemittel, gefolgt von dem Verpressen und Sintern.

[0012] Gusstechnisch hergestellte VSR werden vorwiegend im Nutzfahrzeug-Bereich eingesetzt. Typische Werkstoffe für mittlere bis hohe Beanspruchungen sind hochlegierte, modifizierte Schnellarbeitsstähle und hochlegierte Fe-Cr-Stähle. Höchsten Beanspruchungen

in schweren Nutzfahrzeug- und Stationärmotoren und dem Betrieb mit alternativen Kraftstoffen genügen diese Werkstoffe aber in der Regel nicht mehr. Hierfür bedarf es Sonderlegierungen auf Ni- und Co-Basis. Diese zeichnen sich durch hohe Warmdruckfestigkeit, hohe Temperaturbeständigkeit und hervorragende Verschleißeigenschaften aus. Zudem zeigen diese Werkstoffe ausreichende Beständigkeit gegen Relaxation und Korrosion.

[0013] Im Zuge der steigenden Emissionsanforderungen, sowie der Leistungssteigerung und der Verlängerung der Wartungsintervalle werden für Nutzfahrzeug- und Stationärmotoren vermehrt derartige Werkstoffkonzepte erforderlich.

[0014] Bekannt sind zwei Fertigungsverfahren zur gusstechnischen Herstellung von VSR, nämlich der Schleuder- und Sandguss. Schleuderguss eignet sich insbesondere für große Stückzahlen. Aufgrund des hohen Nachbearbeitungsbedarfs bestehen jedoch technologische und wirtschaftliche Grenzen. So ist die Herstellung von hochfesten Co- oder Ni-Basis-Werkstoffen über Schleuderguss nur bedingt möglich bzw. aufgrund der schweren Zerspanbarkeit in der Regel unwirtschaftlich. Sandguss hingegen eignet sich nur für kleinere und mittlere Stückzahlen. Die einzelnen Schritte der Nachbearbeitung sind im Schleuder- und Einzelguss gleich. In beiden Fällen muss der VSR vollständig bearbeitet werden, um die Gushaut zu entfernen.

[0015] Schließlich offenbart die EP 1 536 027 B1 einen Sinterkörper aus einem rohen oder granulierten Pulver mit einer relativen Dichte von 97 % oder mehr. Erfindungsgemäß ist hierfür ein Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 8,5 µm oder weniger vorzusehen. Da die durchschnittliche Korngröße des hohen Pulvers für die Filterung gemäß den Angaben in der Druckschrift vergleichsweise klein ist, wird die Filterung Diffusionsgeschwindigkeit verbessert und die Qualität der Filterung in ausgeprägten Maße erhöht.

[0016] Aufgrund des hohen Gehalts an teuren Legierungselementen und der beschriebenen Problematik bei der konventionellen Herstellung, insbesondere eines derart fein gemahlten Pulvers, bedarf es einer Bereicherung des Standes der Technik, um die Markanforderungen und die obig beschriebenen divergierenden Zielsetzung zu erfüllen.

[0017] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von warmbeständigen und verschleißfesten Formteilen, insbesondere Motorkomponenten bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile im Stand der Technik umgeht. Insbesondere sollen Motorkomponenten für hochbeanspruchte Nutzfahrzeug- und Stationärmotor-Anwendungen geschaffen werden, die ausreichende Verschleißbeständigkeit, günstige Teilekosten, sowie eine gute Bearbeitbarkeit auf den Fertigungsstraßen der Endkunden aufweisen. Des Weiteren sollen mit dem Verfahren hergestellte warmbeständige und verschleißfeste Formteilen angegeben werden.

[0018] Zur Lösung der Aufgabe wird vorgeschlagen,

ein, wasserverdüstes auf Fe- oder Cobasierendes Sintermaterial herzustellen, das eine Korngröße von > 10 µm, bevorzugt von > 30 µm und besonders bevorzugt von > 50 µm aufweist, und dieses Material gemäß den weiteren Verfahrensschritten nach Anspruch 1 oder Patentanspruch 2 zu behandeln.

[0019] Die vorliegende Erfindung wendet sich demnach ab vom Stand der Technik, der zur Erreichung hoher Dichten insbesondere von > 97 % Korngröße für das Sinterpulver von < 8,5 µm fordert. Erfindungsgemäß führt demnach wider dem Stand der Technik eine Erhöhung der Korngrößen auf > 10 µm, bevorzugt auf > 30 µm und besonders bevorzugt auf > 50 µm in Verbindung mit einer Wasserverdüstung zu vergleichbar hohen Dichten der Sinterkörper.

[0020] Erfindungsgemäß sind dabei folgende Verfahrensschritte auszuführen: Zunächst erfolgt die Herstellung eines auf Fe- oder Co-basierenden Sintermaterials mit einer mittleren Korngröße von > 10 µm, bevorzugt von > 30 µm und besonders bevorzugt von > 50 µm durch Wasserverdüstung, d.h. es wird Wasser unter Hochdruck zum zerschlagen des schmelzflüssigen Metallstrahls verwendet; dann erfolgt die Agglomeration des Sinterwerkstoffs über Sprühtrocknung auf 10 bis 400 µm mit einem organischen Bindemittel, wobei gegebenenfalls Festschmierstoffe und/oder Hartphasen beige-mischt werden; dann erfolgt ein kalt isostatisches Verpressen des Sinterwerkstoffs mit einem Pressdruck von 400 bis 900 MPa auf Dichten von 5 bis 7 g/ccm; dann erfolgt das Sintern der Grünlinge bei Temperaturen von 1.000 bis 1.350 °C und schließlich ein Nachbearbeitungsschritt.

[0021] Als Sintermaterial wird in einer Ausführungsform der Erfindung eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% eingesetzt:

1,5 - 2,0 C; 5,0 - 13,0 Mo; 5,0 - 10,0 Cr; 0,8 - 1,8 Si; max. 1,0 Mn; 1,5 - 4,0 V; 0-10,0 Co Rest Fe; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0022] Als Sintermaterial wird in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% eingesetzt:

1,9 - 2,2 C; 6,5-8,5 Cr; 1,1 - 1,4 Si; <0,5 Ni; 0,6-0,8 Mn; 2,3-2,7 V; 0,1 - 0,3S; 0 - 10,0 Co; Rest Fe; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0023] Als Sintermaterial wird in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% eingesetzt:

0,2 - 1,0 C; 20,0 - 30,0 Cr; 14,0 - 23,0 Ni; 1,0 - 3,0 Mo; < 2,0 Mn; 1,8 - 3,5 Si; 2,0 - 4,0 W; 1,0 - 3,0 Nb; 0,2 - 1,0 S; Rest Fe sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0024] Als Sintermaterial wird in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% eingesetzt:

0,6 - 1,1 C; 1,5 - 3,5 Mo; 21,0 - 28,0 Cr; 14,0 - 23,0 Ni; 2,0 - 3,3 Si; 2,0 - 3,5 W; 1,0-3,0 Nb; 1,0 - 3,5 Cu; Rest Fe; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0025] Als Sintermaterial wird in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung eine auf Cobalt basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% eingesetzt: max. 5,0 Fe; max. 0,7 C; 15,0 - 25,0 Mo; 14,0 - 23,0 Cr; 0,7 - 1,4 Si; Rest Co; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0026] Als Schutzatmosphäre wird eine N₂-H₂-Atmosphäre mit einem Mischungsverhältnis von ca. 80 - 20 % oder Vakuum eingesetzt. Es wurde herausgefunden, dass die Temperaturen während des Sinterns zwischen 1.000 bis 1.300 °C liegen, wobei ein Sintermaterial auf Fe-Basis im unteren Temperaturbereich, d.h. von 1.000 bis 1.200 °C und ein Material auf Co-Basis im oberen Temperaturbereich, d.h. 1.100 bis 1.300 °C gesintert werden muss. Die Herstellung des auf Fe- oder Co-basierenden Sintermaterials erfolgt durch eine sog. Wasserverdüsung.

[0027] Das pulvermetallurgische Herstellverfahren ermöglicht es, hochpräzise Formteile zu produzieren, die weniger Nachbearbeitungsschritte bedürfen im Vergleich zur klassischen Herstellung über Gießen. Darüber hinaus können Werkstoffe mit besonderen Gefügeeigenschaften hergestellt werden. Im Rahmen der Erfindung wurde herausgefunden, dass die hergestellten Komponenten gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte Gefügestruktur und Verteilung der Hartphasen aufweisen. So setzt sich das Gefüge der erfindungsmäßigen Legierungen aus einer Matrix mit einer Partikelgröße von 5-10 µm zusammen, in der gleichmäßig fein verteilte Karbide oder intermetallische Phasen mit einer Korngröße von ebenfalls 5-10 µm und ggf. Festschmierstoffe, wie zum Beispiel MoS₂, eingelagert sind. Der heterogene Gefügebau ist aus tribologischer Sicht sehr vielversprechend: So haben sich heterogene Gefüge mit harten Karbiden oder intermetallischen Phasen etwa gegen die Verschleißmechanismen Adhäsion, Oberflächenzerrütung und Abrasion bewährt (vgl. Sommer, Heinz, & Schöfer, 2011).

[0028] Darüber hinaus lassen sich dichte Gefüge herstellen, was zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit führt, im Vergleich zu klassischen Sinterwerkstoffen aus konventionellen Sinterpulvern mit einer initialen Korngröße größer 50 µm. Diese Gefügeeigenschaften lassen sich nicht über die bis dato bekannten Fertigungsverfahren herstellen. Somit stellt das Verfahren sowohl für die Fe- basierte Tool-Steel-Werkstoffe und insbesondere für die Co- und Ni-basierten Sonderwerkstoffe eine Bereicherung des Stands der Technik dar.

[0029] Typische pulvermetallurgisch hergestellte Formteile für Motorkomponenten basieren auf Eisen- und Schellarbeitsstahl-Grundpulvern und weisen ebenfalls ein heterogenes Gefüge mit eingelagerten Hartphasen und Festschmierstoffen auf. Erfahrungsgemäß können Einlasskomponenten mit geringen bis mittleren Anforderungen unter anderem Materialien mit offener Porosität hergestellt werden. Für höhere Anforderungen und Auslasskomponenten wird die Porosität in der Regel über einen Infiltrierprozess mit Cu gefüllt. Dadurch wird einerseits die Anfälligkeit gegen Oxidation verringert und andererseits die Wärmeleitfähigkeit erhöht. Diverse Versuche zur Herstellung der obig beschriebenen hochlegierten Fe-Basis und insbesondere Co-Basislegierungen mit zum Teil ausreichender Korrosionsbeständigkeit mittels klassischer pulvermetallurgischer Herstellverfahren sind gescheitert. So wurde herausgefunden, dass die beschriebenen Werkstoffe ausschließlich über das beschriebene Fertigungsverfahren hergestellt werden können.

[0030] Die Erfindung geht von dem allgemeinen Gedanken aus, die Vorteile der Pulvermetallurgie mit den Vorteilen der Gusstechnologie zu verbinden, mit dem Ziel der wirtschaftlichen Herstellung von höchstverschleißfesten Motorkomponenten, insbesondere Ventiltriebs- und Turboladerkomponenten für die Anwendung in Hochtemperaturanwendungen bzw. die pulvermetallurgische Herstellung von hochlegierten Fe- und insbesondere Co-Basis-Werkstoffen.

[0031] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass sich die pulvermetallurgische Herstellung von Motorkomponenten, wie beispielsweise Ventilsitzringen, für Hochtemperaturanwendungen durch einen geringen Nachbearbeitungsbedarf, hohe Kosteneffizienz und ressourcenschonende Herstellung auszeichnet. Diverse Versuche haben gezeigt, dass klassische Gusswerkstoffe mit gleichwertigem Eigenschaftsprofil ausschließlich über das beschriebene Fertigungsverfahren hergestellt werden können. Dabei wurde herausgefunden, dass Werkstoffe mit sehr heterogenen Gefügen und positiven Verschleißigenschaften hergestellt werden können

[0032] Die Formteile, insbesondere Motorkomponenten, müssen nachbearbeitet, insbesondere spanend nachbearbeitet werden, da die Grünlinge während des Sinterprozesses um 10 bis 20% schrumpfen. Unter einem Nachbearbeitungsschritt werden ein Drehen (außen und innen), ein Plan-, ein Rund- und ein Gleitschleifen verstanden. Welcher bzw. welche Nachbearbeitungsschritt(e) zum Einsatz kommen hängt von der jeweils herzustellenden Motorkomponente ab. Der Nachbearbeitungsbedarf ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zur klassischen Gusstechnik deutlich reduziert, wodurch die wirtschaftliche Herstellung von hochlegierten Fe- und insbesondere Co-Basis-Werkstoffen möglich wird.

[0033] Zudem können Festschmierstoffe, die bis zu Temperaturen von 1.100 °C beständig sind, gegebenenfalls mit sehr hohem Anteil, beigemischt werden. Die

Festschmierstoffe und gegebenenfalls Hartphasen sind als heterogenes Gefüge ausgebildet und gleichmäßig in dem Formteil verteilt. Als Festschmierstoff kann beispielsweise Molybdändisulfid (MoS_2), Mangansulfid (MnS) und Calciumfluorid (CaF) eingesetzt werden. Die Beimischung der Festschmierstoffe führt einerseits zu einer erhöhten Verschleißbeständigkeit in trockenen Umgebungen wie sie im Verbrennungsmotor vorliegen und andererseits zu einer verbesserten Bearbeitbarkeit bei der Endbearbeitung des Motorenherstellers.

[0034] Ferner können Hartstoffe, zum Beispiel intermetallische Phasen oder Ferro-Molybdän (FeMo), beigemischt werden. Die Hartphasen haben eine Korngröße von zumindest 50 bis max. 500 μm , bevorzugt von 150 μm bis 300 μm . Die dichtgesinterten Basis-Werkstoffe können zudem harte, feinkörnige und feinverteilte Karbide sowie weitere heterogen verteilte Karbide enthalten. Dies führt zu einer erhöhten Verschleißbeständigkeit und Relaxationsbeständigkeit, da Korngrenzgleiten und Werkstoffdeformationen behindert werden.

[0035] Auch wurde gefunden, dass ein erfindungsgemäß hergestelltes Sinterformteil eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu konventionellen Sinterwerkstoffen mit offenen oder Cu-gefüllten Poren aufweist.

[0036] Insgesamt können erfindungsgemäß Komponenten für Verbrennungsmotoren aus Werkstoffen wirtschaftlich hergestellt werden, die ausschließlich gusstechnisch bekannt sind. Damit eröffnen sich verschleißtechnische und wirtschaftliche Vorteile. Bis dato ist kein Fertigungsverfahren bekannt, mit dem, mit gleich hoher Wirtschaftlichkeit derartige Werkstoffkonzepte realisiert werden können.

[0037] Die Parameter zur Weiterverarbeitung des granulierten Sintermaterials gemäß konventionellen pulvermetallurgischen Fertigungsverfahren können durch eine geringe Anzahl an Versuchen festgelegt werden, da der Fachmann mit den im Prinzip auftretenden Effekten vertraut ist.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, wärmebeständigen und verschleißfesten Formteilen, insbesondere Motorkomponenten, besitzen ein weites Anwendungsfeld. Schwerpunktartig liegt die Anwendung im Bereich der Motorkomponenten die ein dichtes, heterogenes Gefüge und gleichmäßig verteilte Festschmierstoffe und Hartphasen aufweisen, und/oder im Bereich der Komponenten, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit durch ein dichtes Gefüge aufweisen. Hierunter zählen insbesondere Ventilsitzringe für hochbelastete Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere Nutzfahrzeug- und Stationärmotoren und Lagerbuchsen für Turbolader und andere Komponenten des Abgasstrangs, die hervorragende tribologische Eigenschaften mit geringster Festkörperschmierung haben müssen; zudem müssen sie hohen Beanspruchungstemperaturen und Drücken von > 210 bar standhalten.

[0039] Die Erfindung wird durch nachfolgende Verfahren

beispiele näher beschrieben.

Beispiel 1:

[0040] Beispiel 1 beschreibt die erfindungsgemäße Herstellung eines Werkstoffes, der gusstechnisch hergestellt unter der Bezeichnung PL 510 bekannt ist.

[0041] Ein wasserverdüstes Sintermaterial mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 1,5-2,0 C; 5,0-13,0 Mo; 5,0-10,0 Cr; 0,8-1,8 Si; max. 1,0 Mn; 1,5-4,0 V; 0 - 10,0 Co Rest Fe, mit einer durchschnittlichen Korngröße von $> 30 \mu\text{m}$ wurde gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einem Formteil gesintert, wobei zunächst ein kaltisostatischen Pressen mit einem Pressdruck von 800 MPa, ein Entbindern bei 750 °C, und schließlich ein Sintern unter Schutzgas (H_2 - N_2) bei 1135 °C für 40 min sowie eine anschließende Wärmebehandlung, nämlich ein Härten bei 920 °C und Anlassen bei 670 °C erfolgte.

[0042] Die Dichte des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Formteils, nachfolgend als PLS 510 bezeichnet, liegt bei 7,51 g/ccm; die Härte beträgt 55,3 bis 58,7 HRC. Das Formteil eignet sich insbesondere für Hochtemperaturanwendungen und weist eine hohe Verschleiß- und Relaxationsbeständigkeit auf.

[0043] Die Gefügestrukturen der beiden Werkstoffe PL 510 und PLS 510 sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Hierbei zeigt sich im Vergleich, dass bei beiden Schliffbildern die graue Hartphase gut und gleichmäßig ausgebildet ist, jedoch bei dem PLS 510 feinverteilter, vorliegt. Diese sehr feinverteilten Karbide erweisen sich als besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße Formteil in Bezug auf die beschriebenen Hochtemperaturanwendungen. Insbesondere aus tribologischer Sicht lassen sich erhebliche Vorteile im Vergleich zur klassischen Werkstoff der Gusstechnik erkennen.

Beispiel 2:

[0044] Beispiel 2 beschreibt die nicht-erfindungsgemäße Herstellung eines Werkstoffes, der gusstechnisch hergestellt unter der Bezeichnung PL 860 bekannt ist.

[0045] Ein wasserverdüstes Sintermaterial mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 0,1 - 0,3 Fe; 2,0 - 2,8 C; 27,0 - 32,0 Cr; 0,5 - 1,5 Si; 10,0 - 14,0 W; Rest Co, mit einer durchschnittlichen Korngröße von $> 30 \mu\text{m}$ wurde gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einem Formteil gesintert, wobei zunächst ein kaltisostatischen Pressen mit einem Pressdruck von 800 MPa, ein Entbindern bei 750 °C, und schließlich ein Sintern unter Vakuum bei 1250 °C für 3 h erfolgte.

[0046] Die Dichte des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Formteils, nachfolgend als PLS 860 bezeichnet, liegt bei 8,47 bis 8,56 g/ccm; die Härte beträgt 53,8 HRC. Das Formteil eignet sich insbesondere für Hochtemperaturanwendungen und weist eine hohe Verschleiß-, Relaxations- und Korrosionsbeständigkeit auf. Auf einem Relaxationsprüfstand wurde nachgewiesen, dass der Werkstoff PLS 860, eine verbesserte Re-

laxationsbeständigkeit aufweist, im Vergleich zu dem Werkstoff PL 860. Dies wird auch durch die Gefügeausprägungen der beiden Werkstoffe deutlich, die durch die Schliffbilder der Abb. 3 und 4 dargestellt sind. Dabei zeigt sich, dass der Werkstoff ein heterogenes Gefüge mit fein verteilten Hartphasen aufweist. Dadurch wird einerseits Korngrenzengleiten verhindert. Ferner wirkt sich das Gefüge erfahrungsgemäß äußerst positiv auf die Verschleißbeständigkeit aus.

Beispiel 3:

[0047] Beispiel 3 beschreibt die erfindungsgemäße Herstellung eines Werkstoffes, der gusstechnisch hergestellt unter der Bezeichnung PL 26 bekannt ist.

[0048] Ein wasserverdüstes Sintermaterial mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 0,2 - 1,0 C; 20,0 - 30,0 Cr; 14,0 - 23,0 Ni; 1,0 - 3,0 Mo; 0,5 - 1,0 Mn; 1,8 - 3,5 Si; 2,0 - 4,0 W; 1,0 - 3,0 Nb; 0,2 - 1,0 S; Rest Fe, mit einer durchschnittlichen Korngröße von $> 30 \mu\text{m}$ wurde gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einem Formteil gesintert, wobei zunächst ein kalisostatischen Pressen mit einem Pressdruck von 800 MPa, ein Entbindern bei 750 °C, und schließlich ein Sintern unter Schutzgas (H_2 - N_2) bei 1.120 °C für 1 h erfolgte. Die Dichte des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Formteils, nachfolgend als PLS 26 bezeichnet, liegt bei 7,35 g/ccm; die Härte beträgt 265 HV 10. Das Formteil eignet sich insbesondere für Hochtemperaturanwendungen und weist eine hohe Verschleiß-, Relaxations- und Korrosionsbeständigkeit auf.

[0049] Die Gefügeausprägungen der beiden Werkstoffe PL 26 und PLS 26 sind in den Abb. 5 und 6 dargestellt.

Beispiel 4:

[0050] Beispiel 4 beschreibt die erfindungsgemäße Herstellung eines Co-Basiswerkstoffes, der gusstechnisch hergestellt unter der Bezeichnung PL 840 bekannt ist.

[0051] Ein wasserverdüstes Sintermaterial mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: max. 5,0 Fe; max. 1,0 C; 15,0 - 30,0 Mo; 11,0 - 25,0 Cr; 1,0 - 2,5 Si; Rest Co, mit einer durchschnittlichen Korngröße von $> 30 \mu\text{m}$ wurde gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einem Formteil gesintert, wobei zunächst ein kalisostatischen Pressen mit einem Pressdruck von 800 MPa, ein Entbindern bei 750 °C, und schließlich ein Sintern unter Vakuum bei 1.250 °C für 3 h erfolgte.

[0052] Die Dichte des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Formteils, nachfolgend als PLS 840 bezeichnet, liegt bei 8,62 g/ccm; die Härte beträgt 49,2 bis 51,1 HRC. Das Formteil eignet sich insbesondere für Hochtemperaturanwendungen und weist eine hohe Verschleiß- und Relaxationsbeständigkeit auf.

[0053] Die Gefügeausprägungen der beiden Werkstoffe PL 840 und PLS 840 sind in den Abb. 7 und 8

dargestellt. Hierbei zeigt sich im Vergleich, dass der Werkstoff PLS 840 ein heterogenes Gefüge mit gleichmäßig verteilten intermetallischen Phasen und Festschmierstoffen aufweist während der Werkstoff PL 840 große, zusammenhängende Hartphasen zeigt, was bedeutet, dass eine erhöhte Verschleiß- und Relaxationsbeständigkeit erwarten zu erwarten ist. Ferner wurde herausgefunden, dass die Zerspanbarkeit des Werkstoffs PLS 840 im Vergleich zu PL 840 deutlich verbessert ist. So ist die Herstellung des Werkstoffs PLS 840 im Vergleich zu seinem gusstechnischen Pendant deutlich erhöht

15 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von warmbeständigen und verschleißfesten Formteilen, insbesondere Motorkomponenten, unter Verwendung eines auf Fe-basierenden Sinterwerkstoffes, wobei als Sintermaterial

eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 1,5 - 2,0 C; 5,0 - 13,0 Mo; 5,0 - 10,0 Cr; 0,8 - 1,8 Si; max. 1,0 Mn; 1,5 - 5,0 V; 0-4,0 Ti; 0 - 10,0 Co; Rest Fe; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen,

eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 1,9 - 2,6 C; 6,5 - 8,5 Cr; 1,1 - 1,8 Si; $< 0,5$ Ni; 0,6 - 0,8 Mn; 2,3 - 2,7 V; 0,1 - 0,3 S; 1,0 - 3,0 W; 7,0 - 14,0 Mo; 0 - 10,0 Co; Rest Fe; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen,

eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 0,2 - 1,0 C; 20,0 - 30,0 Cr; 14,0 - 23,0 Ni; 1,0 - 3,0 Mo; $< 2,0$ Mn; 1,8 - 3,5 Si; 2,0 - 4,0 W; 1,0 - 3,0 Nb; 0,2 - 1,0 S; Rest Fe sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen

oder

eine auf Eisen basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: 0,6 - 1,1 C; 1,5 - 3,5 Mo; 21,0 - 28,0 Cr; 14,0 - 23,0 Ni; 2,0 - 3,3 Si; 2,0 - 3,5 W; 1,0 - 3,0 Nb; 1,0 - 3,5 Cu; Rest Fe; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen, eingesetzt wird,

nach folgendem Ablauf:

- Herstellung des auf Fe- basierenden Sintermaterials mit einer Korngröße von $> 10 \mu\text{m}$, bevorzugt von $> 30 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt von $> 50 \mu\text{m}$ durch Wasserverdüstung;
- Agglomeration des Sinterwerkstoffes über Sprühtrocknung auf 10 bis 400 μm mit einem organischen Bindemittel, gegebenenfalls Bei-

- mischen von Festschmierstoffen und/oder Hartphasen;
 - kalt-isostatisches Verpressen des Werkstoffs mit einem Pressdruck von 400 bis 900 MPa auf Dichten von 5 bis 7 g/ccm;
 - Sintern der Grünlinge bei Temperaturen von 1.000 bis 1.300 °C;
 - Nachbearbeitung der Formteile.
2. Verfahren zur Herstellung von warmbeständigen und verschleißfesten Formteilen, insbesondere Motorkomponenten, unter Verwendung eines auf Co-basierenden Sinterwerkstoffs, wobei als Sintermaterial eine auf Cobalt basierende Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: max. 5,0 Fe; max. 1,0 C; 15,0 - 30,0 Mo; 11,0 - 25,0 Cr; 1,0 - 2,5 Si; Rest Co; sowie max. 3,0 nicht vermeidbaren Verunreinigungen eingesetzt wird, nach folgendem Ablauf:
- Herstellung des auf Co-basierenden Sintermaterials mit einer Korngröße von > 10 µm, bevorzugt von > 30 µm und besonders bevorzugt von > 50 µm durch Wasserverdüsung;
 - Agglomeration des Sinterwerkstoffs über Sprühtrocknung auf 10 bis 400 µm mit einem organischen Bindemittel, gegebenenfalls Beimischen von Festschmierstoffen und/oder Hartphasen;
 - kalt-isostatisches Verpressen des Werkstoffs mit einem Pressdruck von 400 bis 900 MPa auf Dichten von 5 bis 7 g/ccm;
 - Sintern der Grünlinge bei Temperaturen von 1.000 bis 1.300 °C;
 - Nachbearbeitung der Formteile.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Hartstoffe mit einer Korngröße von zumindest 50 µm bis max. 500 µm, bevorzugt von 150 µm bis 300 µm beigemischt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Festschmierstoffe, die bis zu Temperaturen von 1.100 °C beständig sind, beigemischt werden.
- an iron-based alloy having the following composition in wt.% is used as the sintering material: 1.9 - 2.6 C; 6.5 - 8.5 Cr; 1.1 - 1.8 Si; <0.5 Ni; 0.6 - 0.8 Mn; 2.3 - 2.7 V; 0.1 - 0.3 S; 1.0 - 3.0 W; 7.0 - 14.0 Mo; 0 - 10.0 Co; remainder Fe; and at most 3.0 unavoidable impurities,
 an iron-based alloy having the following composition in wt.% is used as the sintering material: 0.2 - 1.0 C; 20.0 - 30.0 Cr; 14.0 - 23.0 Ni; 1.0 - 3.0 Mo; < 2.0 Mn; 1.8 - 3.5 Si; 2.0 - 4.0 W; 1.0 - 3.0 Nb; 0.2 - 1.0 S; remainder Fe; and at most 3.0 unavoidable impurities, or
 an iron-based alloy having the following composition in wt.% is used as the sintering material: 0.6 - 1.1 C; 1.5 - 3.5 Mo; 21.0 - 28.0 Cr; 14.0 - 23.0 Ni; 2.0 - 3.3 Si; 2.0 - 3.5 W; 1.0 - 3.0 Nb; 1.0 - 3.5 Cu; remainder Fe; and at most 3.0 unavoidable impurities according to the following procedure:
- production of the sintering material based on Fe with a particle size > 10 µm, preferably > 30 µm, and particularly preferably > 50 µm, by water atomisation;
 - agglomeration of the sintering material by spray drying to from 10 to 400 µm with an organic binder, optionally admixture of solid lubricants and/or hard phases;
 - cold isostatic pressing of the material with a pressure of from 400 to 900 MPa to densities of from 5 to 7 g/ccm;
 - sintering of the green compacts at temperatures of from 1000 to 1300°C;
 - finishing of the moulded parts.
2. Method for producing heat-resistant and wear-resistant moulded parts, in particular engine components, using a sintering material based on Co in which a cobalt-based alloy having the following composition in wt.% is used as the sintering material: 5.0 Fe; at most 1.0 C; 15.0 - 30.0 Mo; 11.0 - 25.0 Cr; 1.0 - 2.5 Si; remainder Co; and at most 3.0 unavoidable impurities according to the following procedure:
- production of the sintering material based on Fe with a particle size > 10 µm, preferably > 30 µm, and particularly preferably > 50 µm, by water atomisation;
 - agglomeration of the sintering material by spray drying to from 10 to 400 µm with an organic binder, optionally admixture of solid lubricants and/or hard phases;
 - cold isostatic pressing of the material with a pressure of from 400 to 900 MPa to densities of from 5 to 7 g/ccm;
 - sintering of the green compacts at temperatures of from 1000 to 1300°C;
 - finishing of the moulded parts.

Claims

1. Method for producing heat-resistant and wear-resistant moulded parts, in particular engine components, using a sintering material based on Fe in which, an iron-based alloy having the following composition in wt.% is used as the sintering material: 1.5 - 2.0 C; 5.0 - 13.0 Mo; 5.0 - 10.0 Cr; 0.8 - 1.8 Si; at most 1.0 Mn; 1.5 - 5.0 V; 0 - 4.0 Ti; 0 - 10.0 Co; remainder Fe; and at most 3.0 unavoidable impurities,

3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** hard substances having a particle size of from at least 50 μm to at most 500 μm , preferably from 150 μm to 300 μm , are admixed.
4. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** solid lubricants, which are stable up to temperatures of 1100°C, are admixed.

Revendications

1. Procédé de fabrication de pièces façonnées résistantes à la chaleur et à l'usure, en particulier de composants de moteurs, utilisant un matériau de frittage à base de Fe selon lequel qu'un alliage à base de fer avec la composition suivante en % en poids est utilisé comme matériau de frittage: 1,5 à 2,0 C; 5,0 à 13,0 Mo; 5,0 à 10,0 Cr; 0,8 à 1,8 Si; au maximum 1,0 Mn; 1,5 à 5,0 V; 0 à 4,0 Ti; 0 à 10,0 Co; Fe résiduel; et au maximum 3,0 d'impuretés inévitables, à base de fer avec la composition suivante en % en poids est utilisé comme matériau de frittage: 1,9 à 2,6 C; 6,5 à 8,5 Cr; 1,1 à 1,8 Si; < 0,5 Ni; 0,6 à 0,8 Mn; 2,3 à 2,7 V; 0,1 à 0,3 S; 1,0 à 3,0 W; 7,0 à 14,0 Mo; 0 à 10,0 Co; Fe résiduel; et au maximum 3,0 d'impuretés inévitables, ou à base de fer avec la composition suivante en % en poids est utilisé comme matériau de frittage: 0,2 à 1,0 C; 20,0 à 30,0 Cr; 14,0 à 23,0 Ni; 1,0 à 3,0 Mo; < 2,0 Mn; 1,8 à 3,5 Si; 2,0 à 4,0 W; 1,0 à 3,0 Nb; 0,2 à 1,0 S; Fe résiduel; et au maximum 3,0 d'impuretés inévitables, selon le processus suivant:

- la fabrication du matériau de frittage à base de Fe avec une granulométrie de > 10 μm , de préférence de > 30 μm et de manière particulièrement préférée de > 50 μm par atomisation à l'eau;
- l'agglomération du matériau de frittage par séchage par pulvérisation à 10 à 400 μm avec un liant organique, éventuellement mélange de lubrifiants solides et/ou de phases solides;
- la compression isostatique à froid du matériau avec une pression de compactage de 400 à 900 MPa à des densités de 5 à 7 g/cm³;
- le frittage de la préforme à des températures de 1000 à 1300 °C;
- le post-traitement des pièces façonnées.

2. Procédé de fabrication de pièces façonnées résistantes à la chaleur et à l'usure, en particulier de composants de moteurs, utilisant un matériau de frittage à base de Co selon lequel qu'un alliage à base de cobalt avec la composition suivante en % en poids est utilisé comme matériau de frittage: au maximum 5,0 Fe; au maximum 1,0 C; 15,0 à 30,0 Mo; 11,0 à 25,0 Cr; 1,0 à 2,5 Si; Co résiduel; et au maximum 3,0 d'impuretés inévitables, selon le processus suivant:

- la fabrication du matériau de frittage à base de Co avec une granulométrie de > 10 μm , de préférence de > 30 μm et de manière particulièrement préférée de > 50 μm par atomisation à l'eau;
- l'agglomération du matériau de frittage par séchage par pulvérisation à 10 à 400 μm avec un liant organique, éventuellement mélange de lubrifiants solides et/ou de phases solides;
- la compression isostatique à froid du matériau avec une pression de compactage de 400 à 900 MPa à des densités de 5 à 7 g/cm³;
- le frittage de la préforme à des températures de 1000 à 1300 °C;
- le post-traitement des pièces façonnées.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que des substances dures avec une granulométrie d'au moins 50 μm jusqu'à au maximum 500 μm , de préférence de 150 μm à 300 μm sont ajoutées.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que des lubrifiants solides qui résistent à des températures allant jusqu'à 1100 °C sont ajoutés.

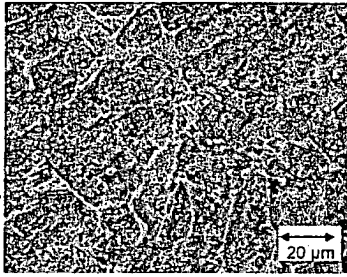


Abbildung 1: PL 510 Guss

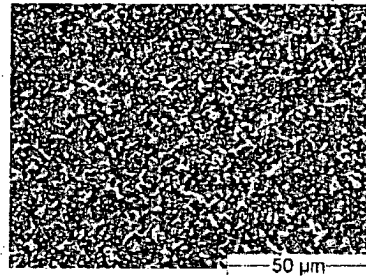


Abbildung 2: PLS 510 Sinter

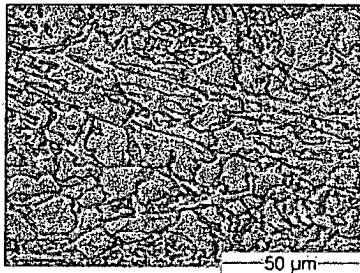


Abbildung 3: PL 860 Guss

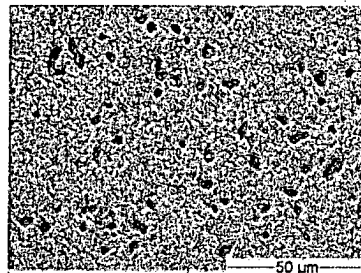


Abbildung 4: PLS 860 Sinter

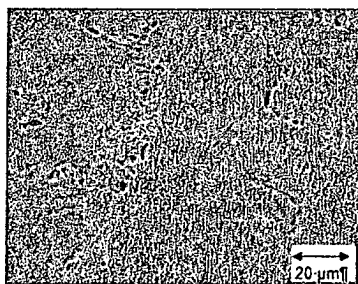


Abbildung 5: PL26 Guss

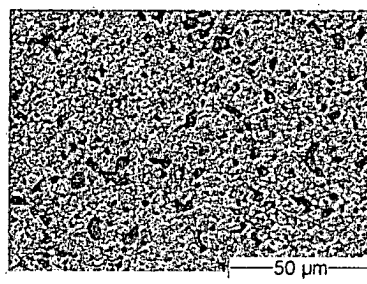


Abbildung 6: PLS 26 Sinter

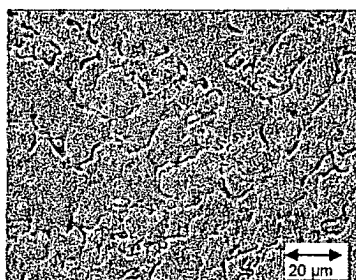


Abbildung 7: PL 840 Guss

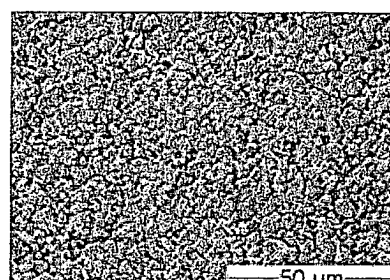


Abbildung 8: PLS 840 Sinter

Figur 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005012590 A2 **[0009]**
- WO 2001049437 A2 **[0010]**
- US 2003177866 A **[0011]**
- EP 1536027 B1 **[0015]**