

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1888/2011
(22) Anmeldetag: 27.12.2011
(45) Veröffentlicht am: 15.01.2014

(51) Int. Cl. : **C21D 1/06** (2012.01)
C21D 1/22 (2012.01)
C23C 8/20 (2012.01)
C23C 8/44 (2012.01)
C23C 8/64 (2012.01)
B22F 3/12 (2012.01)
B22F 3/24 (2012.01)

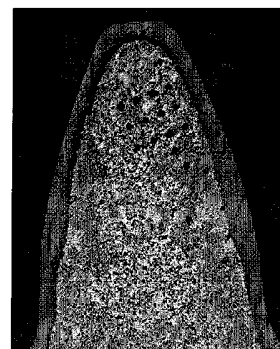
(56) Entgegenhaltungen:
DE 3301541 A1 DE 10158819 A1
JP 2008081362 A

(73) Patentinhaber:
MIBA SINTER AUSTRIA GMBH
4663 LAAKIRCHEN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES SINTERBAUTEILS**

Fig.1

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gehärteten Sinterbauteilen, nach dem aus einem eisenhaltigen Sinterpulver, insbesondere Stahlpulver, das Sinterbauteil durch Sintern hergestellt wird, wobei nach dem Sintern eine Härtung zumindest eines Bereichs zumindest der Oberfläche des Bauteils durch Aufkohlung erfolgt, wobei vor der Aufkohlung der zu härtende Bereich, insbesondere das gesamte Sinterbauteil, zumindest teilweise mit einer Diffusionsbarriere für den Kohlenstoff versehen wird, und wobei die Oxidation mit einem Abbrennvorgang kombiniert wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gehärteten Sinterbauteilen, nach dem aus einem eisenhaltigen Sinterpulver, insbesondere Stahlpulver, das Sinterbauteil durch Sintern hergestellt wird, wobei nach dem Sintern eine Härtung zumindest eines Bereichs zumindest der Oberfläche des Bauteils durch Aufkohlung erfolgt, und wobei vor der Aufkohlung der zu härtende Bereich, insbesondere das gesamte Sinterbauteil, zumindest teilweise mit einer durch Oxidation erzeugten Diffusionsbarriere für den Kohlenstoff versehen wird.

[0002] Die Einsatzhärtung von Stahlbauteilen aus Vollmaterial oder aus einem Sinterwerkstoff mittels Aufkohlung ist ein übliches Verfahren, um die mechanischen Kennwerte von derartigen Bauteilen zu verbessern. Beim Einsatzhärten wird im Werkstoff in den oberflächennahen Bereichen Kohlenstoff eingebracht, wobei sich über die Schichtdicke ein Konzentrationsgradient ausbildet. Obwohl diese Verfahrensweise bei Vollmaterialbauteilen, also beispielsweise Schmiedebauteilen, und Sinterbauteilen prinzipiell gleich ist, unterscheidet sich das erreichte Ergebnis aber deutlich. Der Grund hierfür ist, dass aufgrund der Porigkeit von Sinterbauteilen der Kohlenstoff in diese sehr viel schneller eindiffundiert als in Vollmaterialbauteile. Es resultieren daraus Unterschiede hinsichtlich der Dauerfestigkeit, da aufgrund der schnelleren Diffusion des Kohlenstoffes dessen Konzentrationsgradient flacher verläuft.

[0003] Die DE 33 01 541 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächengehärteten Gegenstands aus gesintertem Eisen, nach dem der Gegenstand zur Erzeugung von Eisenoxidschichten auf den zugänglichen Oberflächen in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre und anschließend zur teilweisen Reduktion der Oxidschichten und zur Härtung einer schmalen von der Oberfläche des Gegenstands ausgehenden Zone in Gegenwart eines Kohlenstoff abgebenden Fluids erhitzt wird.

[0004] Es ist die Aufgabe der Erfindung, Sinterbauteile mit verbesserten Dauerfestigkeitseigenschaften zur Verfügung zu stellen.

[0005] Diese Aufgabe wird mit dem eingangs genannten Verfahren gelöst, nach dem die Oxidation mit einem Abbrennvorgang kombiniert wird.

[0006] Von Vorteil ist dabei, dass damit die Herstellung des Sinterbauteils effizienter gestaltet werden kann, indem Verunreinigungen aus dem Sinterprozess an sich gleichzeitig mit der Oxidation entfernt werden können. Als Nebeneffekt kann dabei auftreten, dass die während des Abbrennprozesses gebildeten oxidischen Verbindungen ebenfalls als Diffusionsbarriere dienen können.

[0007] Durch die Diffusionsbarriere wird der Kohlenstoff im anschließenden Aufkohlungsschritt daran gehindert, in tiefere Schichten, d.h. auch in die Kernzone, vorzudringen bzw. dass der Kohlenstoffanteil in der Kernzone deutlich reduziert wird. Es ist damit ein Sinterbauteil herstellbar, bei dem ein deutlicher Konzentrationssprung bezüglich des Kohlenstoffs am Übergang von der Randzone in die Kernzone des Sinterbauteils ausgebildet werden kann. Ein nach dem Verfahren hergestelltes Sinterbauteil kann demnach eine harte, äußere martensitische Schicht und eine im Vergleich dazu weiche perlitisch-ferritische Kernzone aufweisen. Bei einem derart stark ausgeprägten Sprung an der Kohlenstoffkonzentration kann ein Härtegradienten erzeugt werden, der durch einen sprunghaften Übergang vom martensitischen ins Gleichgewichtsgefüge erzeugt wird, wodurch das dynamische Verhalten des Sinterbauteils im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Sinterbauteilen verbessert werden kann. Darüber hinaus wird durch die Einbringung der Diffusionsbarriere das Gesamtverfahren der Herstellung und Veredelung des Sinterbauteils nicht wesentlich verändert, insbesondere kann der Verfahrensschritt der Aufkohlung im Wesentlichen unverändert beibehalten werden. Der zusätzliche Verfahrensschritt vor der Aufkohlung ist damit im Vergleich zu einer vollständigen Verfahrensumstellung einfacher in bereits bestehende Verfahrensabläufe implementierbar, wobei auch der zusätzliche Kostenaufwand gering gehalten werden kann.

[0008] Die Diffusionsbarriere wird durch Oxidation aus dem Werkstoff des Bauteils selbst er-

zeugt. Es ist damit eine entsprechende Verfahrensvereinfachung erzielbar, da keine zusätzlichen Werkstoffe auf das Sinterbauteil aufgebracht werden müssen. Zudem kann damit auch der Eintrag an Fremdstoffen und in der Folge eine mögliche Änderung des Eigenschaftsprofils des Sinterbauteils, die auch erst im Gebrauch durch verschiedene Phasenumwandlungen auftreten kann, besser vermieden werden. Ein wesentlicher Vorteil ist dabei jedoch, dass die Oxide während der Aufkohlung zumindest zum Teil durch den eindiffundierenden Kohlenstoff wieder reduziert werden, wodurch dieser Kohlenstoff verbraucht und damit insgesamt die Eindringtiefe des Kohlenstoffs aufgrund einer zu hohen Diffusionsgeschwindigkeit reduziert werden kann bzw. der Konzentrationssprung an der Grenzfläche zwischen der Randzone und der Kernzone ausgeprägter hergestellt werden kann.

[0009] Gemäß der bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens wird die Oxidation mit Wasserdampf durchgeführt.

[0010] Derzeit wird die Wasserdampfoxidation als Nachbehandlungsverfahren eingesetzt, um eine Verbesserung des Gebrauchswertes von Sinterformteilen zu erzielen. Sie wird sowohl für die Erhöhung der Korrosions- als auch der Verschleißfestigkeit genutzt. Ebenso kann eine Härtesteigerung des Bauteils, eine veränderte Optik, eine bessere Schichthaftung von nachträglich aufgetragenen Schichten und eine erhöhte Dichtigkeit der Bauteile eingestellt werden. Die Bruchdehnung von nur dampfbehandelten Bauteilen sinkt jedoch um ca. 50 %.

[0011] Die Dampfbehandlung hat bei dem Verfahren nach der Erfindung den Vorteil, dass damit auf eine bereits bekannte und häufig eingesetzte Technologie zurückgegriffen werden kann, sodass für die Durchführung des Verfahrens keine wesentlichen Änderungen hinsichtlich der apparativen Ausrüstung vorgenommen werden müssen.

[0012] Die Oxidation wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 800 °C, insbesondere zwischen 550 °C und 620 °C, durchgeführt. Hierdurch wird eine gleichmäßige Oxidation innerhalb relativ kurzer Zeit erreicht, sodass damit einerseits eine Verfahrensverkürzung und andererseits eine relativ gleichmäßige spätere Ausbildung des Kohlenstoffgradienten über die behandelte Oberfläche erreicht werden kann.

[0013] Es kann weiter vorgesehen werden, dass die Aufkohlung bei einer bei einer Temperatur zwischen 800 °C und 1000 °C, insbesondere zwischen 860 °C und 950 °C, durchgeführt wird. Mit der Durchführung der Aufkohlung innerhalb dieses Temperaturbereichs wird eine Randzone erreicht, die eine hohe Dauerfestigkeit aufweist, da damit insbesondere eine Schichtdicke der martensitischen Umwandlung in der Randschicht von Zahnrädern erhalten wird, die einen Wert zwischen $0,05 \times m_n$ und $0,5 \times m_n$, insbesondere zwischen $0,1 \times m_n$ bis $0,2 \times m_n$, aufweist, wobei m_n der Modul (Durchmesser/Zähneanzahl) ist. Mit einer Temperatur unterhalb der unteren Grenze wurde hingegen beobachtet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs relativ gering ist, sodass zwar eine gehärtete Randschicht ausgebildet wird, diese allerdings nicht dem gewünschten Anforderungsprofil des Sinterbauteils entspricht. Bei einer Temperatur oberhalb der angegebenen oberen Grenze wurde genau der umgekehrte Effekt beobachtet, d.h. dass die Randschicht so dick wird, dass die mechanischen Eigenschaften des Kernbereichs nur mehr ungenügend zum Tragen kommen.

[0014] Aus den selben Gründen kann alternativ oder zusätzlich zu der soeben beschriebenen Ausführungsform vorgesehen werden, dass die Aufkohlung innerhalb einer Zeit zwischen 1 h und 8 h durchgeführt wird.

[0015] Weiter kann vorgesehen sein, dass für die Kombination der Oxidation mit dem Abbrennvorgang, die Temperatur zumindest zweistufig geregelt wird, wobei in einem ersten Schritt mit einer im Vergleich zur Oxidationstemperatur niedrigeren Temperatur der Abbrennvorgang durchgeführt wird und daran anschließend die Temperatur für die Oxidation auf eine Temperatur zwischen 400 °C und 800 °C erhöht wird.

[0016] Mit dem Verfahren kann ein Sinterbauteil mit einer Verzahnung hergestellt werden, die eine gehärtete Randschicht mit einem Kohlenstoffgradienten aufweist, und die eine Schichtdicke mit einem Wert zwischen $0,05 \times m_n$ bis $0,5 \times m_n$ aufweist, wobei m_n der Modul (Durchmes-

ser/Zähneanzahl) ist.

[0017] Zum besseren Verständnis der Erfindung wird diese anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

[0018] Es zeigen jeweils in schematisch vereinfachter Darstellung:

[0019] Fig. 1 ein Schliffbild eines Ausschnittes aus einem Sinterbauteil, das mit dem Verfahren nach der Erfindung hergestellt worden ist;

[0020] Fig. 2 ein Schliffbild eines Ausschnittes aus einem Sinterbauteil, das mit dem Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt worden ist;

[0021] Fig. 3 verschiedene Kohlenstoffkonzentrationsgradienten.

[0022] Einführend sei festgehalten, dass in der folgenden Beschreibung der Erfindung gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bzw. gleichen Bauteilbezeichnungen versehen werden, wobei die in der gesamten Beschreibung enthaltenen Offenbarungen sinngemäß auf gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bzw. gleichen Bauteilbezeichnungen übertragen werden können. Auch sind die in der Beschreibung gewählten Lageangaben, wie z.B. oben, unten, seitlich usw. auf die unmittelbar beschriebene sowie dargestellte Figur bezogen und sind bei einer Lageänderung sinngemäß auf die neue Lage zu übertragen.

[0023] Die Herstellung von Sinterbauteilen an sich ist im Stand der Technik ausreichend beschrieben, sodass im Folgenden nur ein kurzer Abriss einer möglichen Ausführungsvariante eines Sinterverfahrens gegeben wird.

[0024] Im Wesentlichen kann die Herstellung die Schritte Pulvermischen, Pressen, Entwachsen und Sintern umfassen. Gegebenfalls kann an das Sintern eine thermische Nachbehandlung und/oder eine mechanische Nachbearbeitung anschließen.

[0025] 1) Pulvermischen

[0026] Die verwendeten Eisen-Pulvermischungen können insgesamt bis zu 10 Gew.-%, metallische Nichteisen-Legierungselemente, gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% Kohlenstoff in Form von Grafit, bis zu 3 Gew.-% Presshilfsmittel und bis zu 0,5 Gew.-% organischem Binder aufweisen. Diese Mischungen werden beispielsweise konventionell aus Reineisenpulver oder vor- oder anlegierten Eisenpulvern als Basismaterial und Zugabe von Legierungselementen sowie Presshilfsmittel hergestellt. Oder es werden so genannte Muttermischung in hochkonzentrierter Form, gegebenenfalls auch unter Einsatz von Temperatur und/oder Lösungsmitteln, vorgemischt und anschließend mit Eisenpulver vermengt oder durch Zugabe der einzelnen Bestandteile direkt ins Eisenpulver vermischt.

[0027] Als Bindemittel können Harze, Silane, Öle, Polymere oder Kleber verwendet werden. Presshilfsmittel sind u.a. Wachse, Stearate, Silane, Amide, Polymere.

[0028] Vorlegierungselemente können sein Mo, V, Si, Mn.

[0029] Durch weitere Nichteisen-Legierungselemente, wie bspw. Chrom, Kupfer, Nickel, Mangan, Silizium, Molybdän und Vanadium, können die Eigenschaften derartiger Eisenbasispulver-Sinterbauteile entsprechend verbessert werden, wie dies aus dem Stand der Technik für Stähle bereits bekannt ist. So kann z.B. durch das Zulegieren von Molybdän die Anlasssprödigkeit von Chromstählen vermieden werden. Es werden damit die Härbarkeit und die Zähigkeit verbessert. Darüber hinaus kann die Kriechbeständigkeit bei höheren Temperaturen gesteigert werden. Durch Nickel kann die Kaltumformbarkeit verbessert werden. Mittels Mangan kann die Zugfestigkeit und die Streckgrenze verbessert werden. Mit Hilfe von Silizium kann während des Anlassens die Ausscheidung von Zementit aus dem Martensit verhindert werden.

[0030] Da die prinzipielle Wirkung dieser Legierungselemente an sich aus dem Stand der Technik bekannt ist, erübrigt sich eine weitere Erörterung an dieser Stelle.

[0031] Der Anteil an Nichteisen-Legierungselemente kann auch ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,2 Gew.-% und einer oberen Grenze von 8 Gew.-%,

insbesondere aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 6 Gew.-%.

[0032] Typische Mischungen sind beispielsweise:

- Fe (mit 0,85 Gew.-% Mo vorlegiert) + 0,1 Gew.-% - 0,3 Gew.-% C + 0,4 Gew.-% - 1,0 Gew.-% Presshilfsmittel und eventuell Bindemittel
- Fe + 1 Gew.-% - 3 Gew.-% Cu + 0,5 Gew.-% - 0,9 Gew.-% C + 0,3 Gew.-% - 0,8 Gew.-% Presshilfsmittel und eventuell Bindemittel
- Astaloy CrM (Cr + Mo vorlegiertes Eisenpulver) + 1 Gew.-% - 3 Gew.-% Cu + 0,1 Gew.-% - 1 Gew.-% C + 0,3 Gew.-% - 1,0 Gew.-% Presshilfsmittel und eventuell Bindemittel.

[0033] Es sind aber auch alle weiteren, in der Sintertechnik üblichen Zusammensetzungen möglich.

[0034] Geeignete Mischungen sind beispielsweise:

18 Gew.-%Mn + 2,5 Gew.-% Al + 3,5 Gew.-% Si + 0,5 Gew.-% V + 0,3 Gew.-% B, Rest Fe
oder

24 Gew.-% Mn + 3 Gew.-% Al + 2,5 Gew.-% Si, Rest Fe oder

14 Gew.-% Mn, 5 Gew.-% Ni + 3 Gew.-% Al + 3 Gew.-% Si, Rest Fe.

[0035] Diese Mischungen werden mit entsprechenden Mischmethoden der Pulvermetallurgie vermengt und homogenisiert. Es ist auch möglich, die aus dem Stand der Technik bekannte Bindemittelprozesstechnik oder den bekannten Prozess des Diffusionslegierens zur gleichmäßigeren Verteilung speziell feiner Pulveranteile zu verwenden.

[0036] 2) Pressen

[0037] Die nach oben genanntem Verfahren vorbehandelten Eisenpulvermischungen können durch koaxiale Pressverfahren verdichtet und in Form gebracht werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die während der nachfolgenden Prozessschritte entstehenden Form- und Gestaltsänderungen bei der Herstellung der Presswerkzeuge bereits berücksichtigt sind. Die Verwendung entsprechender Schmiermittel und Bindemittel wirken in Hinblick auf die Verdichtung unterstützend. Je nach Schüttdichte und theoretischer Dichte der Pulvermischungen werden Pressdrücke von 400 MPa bis 1200 MPa hierfür angewandt.

[0038] Die auf diese Weise gewonnenen Presslinge (auch Grünling genannt) sind Ausgang für die anschließenden Prozessschritte.

[0039] Anstelle der koaxialen Pressverfahren können auch andere Pressverfahren angewandt werden, wie sie in der Sintertechnologie üblich sind, also z.B. auch isostatische Pressverfahren, etc..

[0040] Zur Erreichung von reproduzierbaren Maßverhalten beim Sintern ist beim Pressen auf eine möglichst gleichmäßige oder zumindest gut reproduzierbare Dichteaufteilung innerhalb des Sinterbauteils zu achten. Da beim Sintern eine flüssige Phase entstehen kann (je nach Verfahrensbedingungen und Zusammensetzung der Presspulver), ist es von Vorteil, beim Pressen jene Dichte zu wählen bei der sich eine möglichst gleichmäßige Dichteverteilung erreichen lässt. Typische Pressdichten liegen daher bei $6,4 \text{ g/cm}^3$ - $6,6 \text{ g/cm}^3$, können aber auch höher gewählt werden je nach chemischer Zusammensetzung und Verpressbarkeit des Pulvers.

[0041] Die gegebenenfalls erforderlichen Schmiermittel können entweder mit konventionellen Tauchmethoden oder bevorzugt mittels Sprühverfahren vor oder während dem Pressen auf das Bauteil aufgebracht werden.

[0042] 3) Entwachsen + Sintern

[0043] Die Presslinge können durch thermische Behandlung bevorzugt unter Einwirkung von zumindest teilweise aufkohlender oder leicht oxidierender Atmosphäregase entwachst werden,

d.h. zumindest teilweise vom organischen Bindemittel und von Schmiermitteln durch Ausbrennen befreit werden (sofern dies nicht in einem nachfolgenden Prozessschritt, wie dies nachstehend noch erläutert wird) und gesintert, bevorzugt in kontinuierlich arbeitenden Sinteröfen. Hierbei werden reduzierende Atmosphären durch Verwendung von Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen mit bis zu 30 Vol.-% Wasserstoffanteil erreicht. Optional können auch Aufkohlungsgase, wie z.B. Methan, Propan, oder dergleichen, verwendet werden oder durch leicht oxidierenden Charakter des Prozessgases (gegebenenfalls nur in Teilbereichen des Sinterofens) das Entwachsen unterstützt werden, beispielsweise durch Endogas, befeuchteten Stickstoff, oder dergleichen. Das Sintern kann aber auch unter Vakuum erfolgen, wodurch eine Stabilisierung der Flüssigphase beim Sintern erreicht werden kann.

[0044] Die Temperaturen beim Sintern liegen zwischen 1050 °C und 1350 °C je nach verwendetem Legierungssystem, die Sinterhaltezeit beträgt zwischen etwa 2 Minuten und 1,5 Stunden.

[0045] Die Prozessführung beim Sintern wird so gewählt, dass sich bei gegebenenfalls entstehender Flüssigphase ein möglichst geringer Bauteilverzug ergibt. Die Reproduzierbarkeit des Ergebnisses wird durch entsprechende Prozesskontrolle, wie Atmosphärenkontrolle, Temperaturregelung, Taupunktmessung, etc., unterstützt.

[0046] Das Sinterbauteil wird bevorzugt mit einer Abkühlrate abgekühlt, die ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 K/s, insbesondere 1 K/s, und 20 K/s, vorzugsweise 15 K/s.

[0047] Gegebenenfalls können zur Erreichung höherer Dichten die Presslinge auch durch thermische Behandlung bei einer Temperatur von unterhalb 1100 °C unter Einwirkung voranstehend genannter reduzierender Atmosphärogase vorgesintert und eventuell nachgepresst werden, insbesondere bei gleichzeitigem entwachsen. Es kann damit die Herstellung eines leichten Sinterverbundes zwischen den Partikeln erreicht werden.

[0048] 4) Thermische Nachbehandlung

[0049] Verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Wärmebehandlungen sind anwendbar. Thermische Prozesse können verwendet werden um das Verhältnis von Ferrit- zu Perlit-Gefügebestandteilen zu verändern.

[0050] 5) Mechanische Bearbeitung

[0051] Alle bekannten Verfahren der mechanischen Nachbearbeitung oder Beschichtung sind möglich.

[0052] Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften derartiger eisenbasierter Sinterbauteile werden diese nach dem Sintern üblicherweise gehärtet, beispielsweise einsatzgehärtet. Beim Einsatzhärten wird der Anteil des Kohlenstoffs an dem Sinterbauteil im Bereich der Oberfläche sowie in oberflächennahen Schichten durch Aufkohlung erhöht. Gemäß dem Verfahren nach der Erfindung ist nun vorgesehen, dass vor dem Härten auf bzw. in dem Sinterbauteil eine Diffusionsbarriere für den Kohlenstoff angebracht bzw. ausgebildet wird. Es wird damit eine Steigerung der Dauerfestigkeitseigenschaften bei einsatzgehärteten Sinterformteilen erreicht. Die Dauerfestigkeitszunahme kann durch das Einbringen eines hohen Kohlenstoff- und Härtegradienten erzeugt werden.

[0053] Es sei dazu angemerkt, dass unter einem hohen Kohlenstoff-Gradienten ein Konzentrationsgradient an Kohlenstoff verstanden wird, wobei die Konzentration sprunghaft, d.h. im Bereich einer Schichtdicke zwischen 400 µm und 1500 µm auf zumindest 80 % der Anfangskonzentration an der Oberfläche des Sinterbauteils abnimmt. Damit einhergehend wird ein hoher Härtegradient ausgebildet, wobei die Härte über diesen Schichtdickenbereich um 80 % bezogen auf die Härte an der Oberfläche des Sinterbauteils abnimmt.

[0054] Im Allgemeinen diffundiert der Kohlenstoff beim Einsatzhärten von Sinterformteilen bzw. Sinterbauteilen sehr schnell durch die Porenkanäle und kann so in kurzer Zeit tief in das Bauteil eindringen. Durch das Einbringen einer Diffusionsbarriere kann die Eindringgeschwindigkeit des Kohlenstoffs herabgesetzt werden.

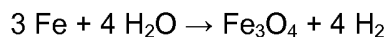
[0055] Als Diffusionsbarriere kann beispielsweise eine Abdeckpaste auf Kupferbasis aufgebracht werden, beispielsweise durch Aufstreichen, Aufsprühen auf den oder Tauchen des Sinterbauteil(s).

[0056] In der bevorzugten Ausführungsvariante wird jedoch die Diffusionsbarriere aus dem Sinterbauteil selbst, d.h. dem Werkstoff des Sinterbauteils, gebildet.

[0057] Besonders bevorzugt wird das Eisen oxidiert, insbesondere zu Magnetit (Fe_3O_4). Insbesondere kann diese Oxidation mit Wasserdampf durchgeführt werden.

[0058] Das Vorschalten eines „Dampfprozesses“ vor dem Aufkohlvorgang bewirkt die Ausbildung einer Magnetit (Fe_3O_4)-Schicht auf dem Sinterbauteil und/oder in den Poren des Sinterbauteils, d.h. in den mit Wasserdampf behandelten Oberflächenbereichen, und kann so eine Diffusionsbarriere schaffen. Der Kohlenstoff muss vor dem Eindringen in die Eisenpartikel die Oxidschicht reduzieren. So verlangsamt sich die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs und die Eindringtiefe der Kohlenstoffatome sinkt. Dementsprechend bildet sich nur am Bauteilrand, d. h. in der Randschicht eine martensitische Zone aus, das Bauteilinnere, d.h. die Kernzone behalten das ursprüngliche Gleichgewichtsgefüge. Je stärker der Härtegradient ausgebildet ist, desto höher ist auch die Dauerfestigkeit des Bauteils. Es können mit diesem Verfahren Zahnfußfestigkeiten erreicht werden, welche 880 MPa ($\sigma_{F0,50}$ gemessen nach DIN 3990) überschreiten.

[0059] Bei der Dampfbehandlung wird der Eisensinterwerkstoff in einer Atmosphäre mit Wasserdampf und Stickstoff erwärmt, sodass gemäß



auf der dem Wasserdampf zugänglichen Oberfläche (auch in den offenen Poren) eine dichte, blauschwarze Reaktionsschicht aus Magnetit (Fe_3O_4) gebildet wird, die mit wachsender Dicke die Porenkanäle schließt. Ihre Bildungsgeschwindigkeit sinkt mit der Schichtzunahme. Die Temperatur der Wasserdampfbehandlung kann dabei zwischen 400 °C und 800 °C, insbesondere zwischen 500 °C und 700 °C, beispielsweise bei 600 °C, betragen.

[0060] Die Zeit für die Oxidation mittels Wasserdampf wird bevorzugt ausgewählt aus einem Bereich von 60 Minuten bis 420 Minuten, insbesondere aus einem Bereich von 90 Minuten bis 200 Minuten.

[0061] Bevorzugt wird die Wasserdampfoxidation, d.h. dieser Voroxidationsprozess, in einem kontinuierlichen Verfahren eingesetzt, bei dem die fertig gesinterten Sinterbauteile auf einem Band durch den Wasserdampf bzw. wasserdampfhaltige Atmosphäre transportiert werden. Die Bandgeschwindigkeit, die ebenfalls wie die Temperatur bzw. die Zeitdauer der Oxidation auf die Schichtdicke der gebildeten Oxidschicht Einfluss nimmt, kann zwischen 25 mm/Min und 80 mm/Min, insbesondere zwischen 30 mm/Min und 80 mm/Min, betragen. Es kann also mit diesen Parametern die der Prozess der Oxidation geregelt und/oder gesteuert werden, insbesondere die Schichtdicke der gebildeten Oxidschicht. In weiterer Folge hat diese Schichtdicke Auswirkungen auf den ausgebildeten Konzentrationsgradienten, wie dies im Folgenden erläutert wird.

[0062] Als zusätzlicher Parameter kann der Wasserdampfanteil an der Oxidationsatmosphäre herangezogen werden. Dieser Anteil an Wasserdampf in der oxidierenden Atmosphäre kann zwischen 75 Vol.-% und 90 Vol.-%, insbesondere zwischen 80 Vol.-% und 90 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 85 Vol.-% und 90 Vol.-%, betragen. Den Rest auf 100 Vol.-% bildet dabei jeweils Luft. Insbesondere beträgt ein Mengenumsatz an Wasserdampf zwischen 40 kg/h und 100 kg/h, vorzugsweise zwischen 75 kg/h und 90 kg/h.

[0063] Anstelle mit Wasserdampf kann die Oxidation auch mit Kohlendioxid oder Luft bzw. Sauerstoff oder Gemischen daraus bzw. mit Wasserdampf durchgeführt werden.

[0064] Durch eine lange Zeit der oxidativen Behandlung und/oder durch die Anwendung einer hohen Reaktionstemperatur und/oder einen hohen Anteil an Oxidationsmittel und/oder eine geringe Bandgeschwindigkeit wird eine relativ hohe Schichtdicke an Eisenoxid erreicht, und umgekehrt. Es ist aber auch möglich dass beispielsweise eine hohe Temperatur und eine große

Bandgeschwindigkeit zur Einstellung der Schichtdicke verwendet wird.

[0065] Diese Aufzählung an Einstellmöglichkeiten der Oxidation ist nicht abschließend zu verstehen. Vielmehr soll damit lediglich aufgezeigt werden, dass über verschiedene Kombinationen die Schichtdicke der zu bildenden Oxidschicht - und damit in weiterer Folge die Stärke des Kohlenstoffgradienten bzw. des Härtegradienten -eingestellt werden kann.

[0066] Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt vorzugsweise zwischen 1 µm und 5 µm, insbesondere zwischen 2 µm und 4,5 µm.

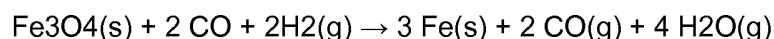
[0067] Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Oxidschicht nicht zwingend vollständig, d.h. durchgängig, ausgebildet sein muss, sondern auch Bereiche mit keiner oder einer dünneren Oxidschicht im Rahmen des Oxidationsprozesses zulässig sind, wenngleich in Hinblick auf einen möglichst gleichmäßige Aufkohlung eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte aufzukohlende Oberfläche bevorzugt wird.

[0068] Nach diesem Oxidationsprozess wird der Sinterbauteil der Einsatzhärtung zugeführt. Das Einsatzhärten kann beispielsweise als Carburieren oder Carbonitrieren durchgeführt werden. Beide Verfahren sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt. Es wird damit der Kohlenstoffanteil in der Randschicht erhöht.

[0069] Dazu werden in einem Aufkohlaggregat sind die dampfbehandelten Sinterbauteile einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt. Die Gaszusammensetzung wird über Methanol und Stickstoff gesteuert. Der Anteil an Methanol kann dabei ausgewählt werden aus einem Bereich von 50 Vol.-% bis 80 Vol.-%, insbesondere aus einem Bereich von 50 Vol.-% bis 70 Vol.-%. Der Anteil an Stickstoff kann dabei ausgewählt werden aus einem Bereich von 20 Vol.-% bis 50 Vol.-%, insbesondere aus einem Bereich von 35 Vol.-% bis 45 Vol.-%. Beispielsweise wird eine Zusammensetzung von 40 % H₂, 40 % N₂, 20 % CO verwendet.

[0070] Es können auch andere Gase verwendet werden, beispielsweise Endogas (Gemisch aus Erdgas und Luftsauerstoff).

[0071] Bei der Aufkohlung, d.h. der Erhöhung des Kohlenstoffanteils, in der Randschicht des Sinterbauteils, wird die Eisenoxidschicht, insbesondere die Magnetitschicht, an der Bauteiloberfläche sowie an den Innenflächen der offenen Porosität wird vermutlich gemäß



reduziert. Der Kohlenstoff aus der Atmosphäre zersetzt daher langsam das Oxid und kann anschließend in die Eisenkörner eindiffundieren. Da der Kohlenstoff sich mit geringer Geschwindigkeit vorarbeiten muss, kann aufgrund der gleichbleibenden bzw. etwas verkürzten Prozesszeit eine Homogenität über die Charge hinweg sichergestellt werden.

[0072] Die Prozesszeit der Aufkohlung kann dabei zwischen 60 Minuten und 640 Minuten, insbesondere zwischen 60 Minuten und 350 Minuten, betragen.

[0073] Die Temperatur der Aufkohlung kann dabei zwischen 800 °C und 1000 °C, insbesondere zwischen 830 °C und 950 °C, vorzugsweise zwischen 850 °C und 900 °C, betragen.

[0074] Durch die Variation von Aufkohltemperatur und Aufkohlzeit kann die Tiefe der martensitischen Randzone gesteuert werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit bzw. der Diffusionskoeffizient steigt exponentiell mit der Temperatur und mit der Wurzel der Zeit an. Somit kann abgeschätzt werden, wie weit der Kohlenstoff ins Bauteil eindringen kann.

[0075] Die Aufkohlung kann als reine Carburierung durchgeführt werden. Ebenso ist es aber möglich, während der Aufkohlung andere Elemente einzubringen bzw. das Sinterbauteil mit zumindest einem weiteren Element anzureichern, also beispielsweise eine Carbonitrierung durchzuführen.

[0076] Durch die Einbringung der Diffusionsbarriere erreicht man bei der anschließenden Aufkohlung des Sinterbauteils wie bei Schmiedeteilen eine stark abgegrenzte, martensitische Randzone. Bei einem starken Härtegradienten, welcher durch einen sprunghaften Übergang

vom martensitischen ins Gleichgewichtsgefüge, d.h. in ein perlitisch-ferritisches Gefüge, erzeugt wird, kann die dynamische Performance gesteigert werden, da damit die Sinterbauteile einerseits eine harte Randschicht und andererseits eine dazu relativ weiche Kernzone aufweisen. Bei Sinterbauteilen, die ohne die Ausbildung der Diffusionsbarriere vor der Aufkohlung, also insbesondere ohne Oxidationsschritt, hergestellt werden, gelangt der Kohlenstoff hingegen aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten bis tief ins Bauteilinnere. Nach dem Abschrecken wird so im Großteil des Bauteilvolumens ein martensitisches Gefüge erzeugt, wodurch das Sinterbauteil spröde wird und die Dauerfestigkeitseigenschaften herabgesetzt werden.

[0077] Vorzugsweise ist die die aufgekohlte Randschicht eine Schichtdicke mit einem Wert zwischen $0,1 \times m_n$ bis $0,2 \times m_n$ auf, wobei m_n der Modul ist, wie voranstehend erläutert. Bei anschließender drehender oder spanender Bearbeitung sowie bei Schleifoperationen kann der Materialabtrag in einem Aufmaß der Randschicht berücksichtigt werden, d.h. dass im Aufkohlungsschritt die Randschicht mit einer dem Aufmaß entsprechenden größeren Schichtdicke hergestellt wird.

[0078] In einer Ausführungsvariante des Verfahrens ist es auch möglich, den Schritt der Dampfbehandlung bzw. der Oxidation mit einen Abbrennvorgang zu kombinieren, sodass auf den zusätzlichen Verfahrensschritt, wie voranstehend ausgeführt, verzichtet werden kann. Es wird dabei die Temperatur zumindest zweistufig geregelt, wobei in einem ersten Schritt mit einer im Vergleich zur Oxidationstemperatur niedrigeren Temperatur der Abbrennvorgang durchgeführt wird und daran anschließend die Temperatur für die Oxidation auf voranstehend angegebene Werte(bereiche) erhöht wird.

[0079] Im Rahmen der Erfindung wurden unter anderem folgende in Tabelle 1 beispielhaft zusammengestellte Versuche durchgeführt. Es wurde dazu ein Zahnrad aus einem Sinterpulver hergestellt. Um die Einflüsse der einzelnen voranstehend beschriebenen Parameter besser verifizieren zu können, wurde für alle Versuche dieselbe Zusammensetzung des Sinterpulvers verwendet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass im Rahmen der Erfindung auch andere eisenbasierende oder eisenhaltige Zusammensetzungen verwendet werden können.

[0080] Die Beispiele 1 bis 3 wurden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Das Beispiel Nr. 4 wurde nach einem Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt.

[0081] Für den Vergleichsversuch mit einem nach dem Stand der Technik hergestellten Sinterzahnrad, dass nach derselben Verfahrensrouten wie die Beispiele nach der Erfindung hergestellt wurde, jedoch ohne die Wasserdampfbehandlung, wurde dieselbe Zusammensetzung des Pulver verwendet.

[0082] Zusammensetzung des Sinterpulvers: 0,85 Gew.-% Mo + 0,3 Gew.-% C + 0,9 Gew.-% Presshilfsmittel, Rest Fe

Pressdruck zur Herstellung des Grünlings: 6 t/cm²

Temperatur während des Sinterns: 1250°C

Sinterzeit: 45 Minuten

Zusammensetzung der reduzierenden Atmosphäre: N₂/H₂ (60 Vol.-%/40 Vol.-%)

[0083] Tabelle 1

	1	2	3	4 (Vergleichsbeispiel)
Oxidationszeit [Minuten]	90	90	60	
Oxidationstemperatur [°C]	ca. 600	ca. 600	ca. 600	
Anteil an Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre [Vol.-%]	80	80	80	

Bandgeschwindigkeit [m/s]	50	50	80	
Schichtdicke der Oxidschicht [μm]	4,1	4,1	3,5	
T Öl [$^{\circ}\text{C}$]	110	110	110	80
Aufkohlungszeit [Minuten]	30 + 60	30 + 60	30 + 60	90 + 90
Aufkohlungstemperatur	830	860	860	900
Kohlenstoffpegel [%]	0,5 + 0,7	0,5 + 0,7	0,5 + 0,7	0,8 + 0,65
$\sigma_{F0,50}$ [MPa]	658	898	862	718 ¹

¹: Wärmebehandelt und gehöhnt

[0084] Die Aufkohlung wurde bei zwei verschiedenen Kohlenstoffpegeln durchgeführt. Aus diesem Grund sind in der Tabelle 1 für die Aufkohlungszeit zwei Zeiten angegeben, d.h. dass beispielsweise die Probe 1 für 30 Minuten mit einem Kohlenstoffpegel von 0,5 Vol.-% und für 60 Minuten mit einem Kohlenstoffpegel von 0,7 Vol.-% aufgekocht wurde.

[0085] Der Kohlenstoffpegel bezieht sich dabei auf den Kohlenstoffanteil in der Aufkohlungsatmosphäre.

[0086] Die Öltemperatur (T Öl) in Tabelle 1 gibt die Temperatur des Abschrecköls an, in dem der Sinterbauteil abgeschreckt wird.

[0087] Die Zusammensetzung der Atmosphäre während der Aufkohlung wurde dem Stand der Technik entsprechend gewählt.

[0088] Die fertigen Sinterzahnäder zeigten in vergleichenden dynamischen Tests bessere Dauerfestigkeitseigenschaften als Sinterzahnäder gleicher Geometrie, die nach einem Verfahren ohne die Ausbildung einer Diffusionsbarriere, insbesondere einer Oxidschicht, gefertigt wurden.

[0089] Die Tabelle 1 zeigt anhand der Probe mit der Nummer 1 auch, dass bei einer geringeren Aufkohlungstemperatur eine geringere Dauerfestigkeit erhalten wird.

[0090] In den Fig. 1 und 2 sind die Schliffbilder eines Zahns der Sinterzahnäder nach den Beispielen 1 und 4 dargestellt. Die Schliffbilder wurden mittels HNO_3 -Ätzung und anschließender Lichtmikroskopie hergestellt.

[0091] Es ist aus den Vergleich der beiden Schliffbilder deutlich zu erkennen, dass das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Zahnäder eine ausgeprägte Randschicht aufweist, die deutlich von der Kernzone abgegrenzt ist. Der Kohlenstoffanteil an dem Übergang von der Randschicht auf die Kernzone nimmt dabei sprunghaft ab, insbesondere von einem Wert von 0,65 Gew.-% auf einen Wert von kleiner 0,1 Gew.-%, sodass zwischen der Randschicht und der Kernzone eine im Schliffbild deutlich erkennbare Phasengrenze ausgebildet ist.

[0092] In Fig. 3 sind dazu die Konzentrationsgradienten für den Kohlenstoffgehalt in der Randschicht und der Übergang in die Kernzone für ein erfindungsgemäß hergestelltes Sinterbauteil (volle Quadrate) und ein Bauteil, das nach dem Stand der Technik ohne die der Aufkohlung vorgeschaltete Oxidation (ungefüllte Quadrate) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Kohlenstoffkonzentration bei dem Stand der Technik Sinterbauteil über die Tiefe der Randschicht kaum ändert und dass die Kohlenstoffkonzentration in der Kernzone bezogen auf die Konzentration in der Randzone relativ hoch ist.

[0093] Im Vergleich dazu nimmt die Kohlenstoffkonzentration - mit Ausnahme von geringen Unstetigkeiten im Verlauf - deutlich ab, sodass der Kohlenstoffgradient im Vergleich zu jenem im Stand der Technik Sinterbauteil deutlicher ab und ist auch die Konzentration an Kohlenstoff in der Kernzone deutlich geringer als in der Randzone. Verbunden damit wird also ein Sinter-

bauteil erreicht, dass eine relativ hohe Härte in der Randzone und eine verglichen damit deutlich geringere Härte in der Kernzone aufweist.

[0094] Die ungefüllten Dreiecke bezeichneten Messwerte geben den Verlauf der Konzentration an Stickstoff in der Randzone in dem Sinterbauteil nach dem Stand der Technik wieder, die vollen Dreiecke den entsprechenden Verlauf im erfindungsgemäßen Sinterbauteil.

[0095] Schließlich zeigen die Kreise den Verlauf des Sauerstoffanteils im Sinterbauteil nach dem Stand der Technik.

[0096] Prinzipiell sind Kohlenstoffkonzentrationsgradienten einstellbar die zwischen 0,8 Gew.-% und unter 0,1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,7 Gew.-% und 0,1 Gew.-%, liegen.

[0097] Es können mit dem Verfahren nach der Erfindung Sinterbauteile hergestellt werden, die eine Härte HV 0,3 in der Randschicht zwischen 600 und 750, insbesondere zwischen 650 und 750, aufweisen. Die Härte HV 0,3 in der Kernzone kann zwischen 100 und 200, insbesondere zwischen 120 und 180, betragen.

[0098] Neben Zahnrädern jeder Art können nach dem Verfahren nach der Erfindung auch andere Sinterbauteile hergestellt werden, beispielsweise Synchronringe, Schiebemuffen, Kuppelungskörper, etc..

[0099] Die Ausführungsbeispiele beschreiben mögliche Ausführungsvarianten des Verfahrens zur Herstellung eines Sinterbauteils, wobei an dieser Stelle bemerkt sei, dass auch diverse Kombinationen der einzelnen Ausführungsvarianten untereinander möglich sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gehärteten Sinterbauteilen, nach dem aus einem eisenhaltigen Sinterpulver, insbesondere Stahlpulver, das Sinterbauteil durch Sintern hergestellt wird, wobei nach dem Sintern eine Härtung zumindest eines Bereichs zumindest der Oberfläche des Bauteils durch Aufkohlung erfolgt, wobei vor der Aufkohlung der zu härtende Bereich, insbesondere das gesamte Sinterbauteil, zumindest teilweise mit einer Diffusionsbarriere für den Kohlenstoff versehen wird, die durch Oxidation aus dem Werkstoff des Bauteils erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation mit einem Abbrennvorgang kombiniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation mit Wasserdampf durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 800 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aufkohlung bei einer bei einer Temperatur zwischen 800 °C und 1000 °C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aufkohlung innerhalb einer Zeit zwischen 1 Stunde und 8 Stunden durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Kombination der Oxidation mit dem Abbrennvorgang, die Temperatur zumindest zweistufig geregelt wird, wobei in einem ersten Schritt mit einer im Vergleich zur Oxidationstemperatur niedrigeren Temperatur der Abbrennvorgang durchgeführt wird und daran anschließend die Temperatur für die Oxidation auf eine Temperatur zwischen 400 °C und 800 °C erhöht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Sinterbauteil mit einer Verzahnung hergestellt wird, die eine gehärtete Randschicht mit einem Kohlenstoffgradienten aufweist, und die eine Schichtdicke mit einem Wert zwischen $0,05 \times m_n$ bis $0,5 \times m_n$ aufweist, wobei m_n der Modul (Durchmesser/Zähneanzahl) ist.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Fig.1

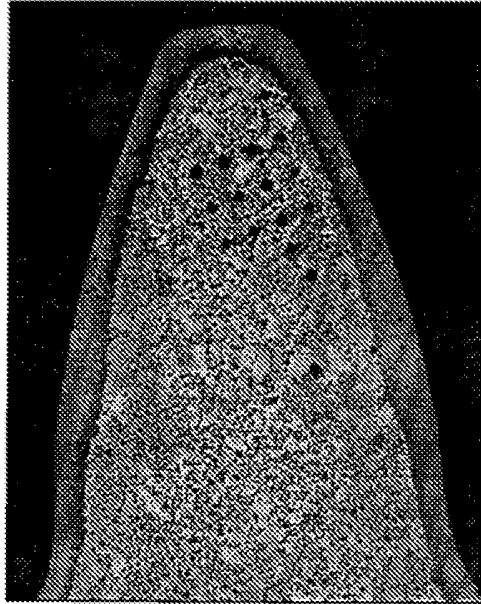
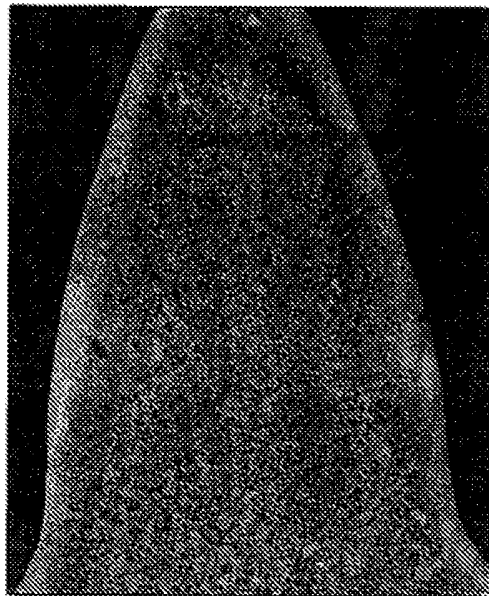


Fig.2



C-N-O Verlauf

Fig.3

