



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 001 040 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int Cl.7: **C21D 5/04, C23C 8/26**

(21) Anmeldenummer: **99122515.2**

(22) Anmeldetag: **11.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.11.1998 DE 19852450**

(71) Anmelder: **Federal-Mogul Burscheid GmbH
51399 Burscheid (DE)**

(72) Erfinder: **Grunow, Frank, Dr.
51399 Burscheid (DE)**

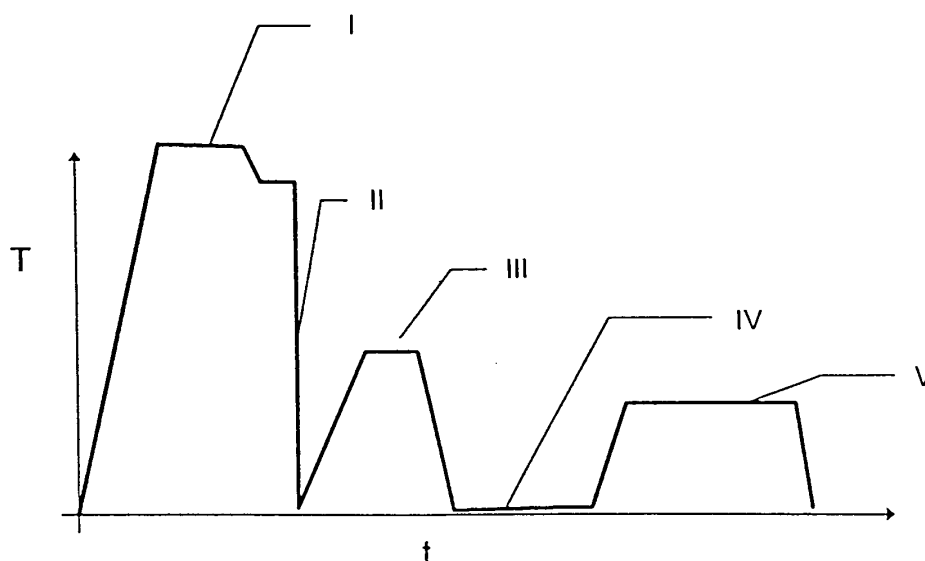
(74) Vertreter: **Becker Kurig Straus
Patentanwälte
Bavariastrasse 7
80336 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Oberflächenhärtung von Formkörpern aus Gusswerkstoff sowie dadurch hergestellte Formkörper und deren Verwendung**

(57) Verfahren zur Oberflächenhärtung eines Formkörpers aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff, wobei das Verfahren wenigstens die Schritte umfaßt: ein Erhitzen des Formkörpers in einer entkohlenden Atmosphäre, ein Abkühlen des Formkör-

pers, gegebenenfalls ein Anlassen des Formkörpers und ein Erhitzen des Formkörpers in einem stickstoff-abgebenden Medium. Des weiteren betrifft die Erfindung den über das Verfahren hergestellten Formkörper sowie dessen Verwendung.

Fig. 1



EP 1 001 040 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenhärtung von Formkörpern aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff sowie die durch dieses Verfahren hergestellte Formkörper als auch deren Verwendung.

[0002] Die Oberflächenhärtung von Formkörpern aus erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußmaterial - wie beispielsweise von Kolbenringen, Ventilstößeln, Berührungsflächen von Zahnflanken bei Zahnrädern, etc. - ist im Hinblick auf die Verschleißfestigkeit dieser Formteile von enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Im Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Steigerung der Verschleißfestigkeit von derartigen Formkörpern bekannt. Beispielsweise können als Verschleißschuttschichten galvanisch abgeschiedene Hartchromschichten und flammgespritzte Molybdänschichten verwendet werden. Diese Verfahren sind jedoch aufwendig und kostenintensiv.

[0003] Es hat sich nun gezeigt, daß nitrocarburierte Formkörper aus Gußeisen wie beispielsweise Kolbenringe zur Verwendung in Otto- oder Dieselmotoren hinsichtlich der Verschleißfestigkeit gleich oder besser als mit einer Verschleißschuttschicht aus Hartchrom versehene Formkörper zu sein scheinen. Im Hinblick auf die Brandspursicherheit scheinen nitrocarburierte Formkörper vergleichbar mit Formkörpern, die mit einer Verschleißschuttschicht aus Molybdän versehen sind, zu sein.

[0004] Aus der DE 34 07 010 C2 ist es bekannt, Gußteile aus gehärtetem, metastabilem Gußeisen mit einem zumindest teilweise martensitartigen Gefüge, das Graphitausscheidungen enthält und das in einem sich von einer Oberfläche in den Körper hinein erstreckenden äußeren Volumenbereich nitriert ist, bereitzustellen. Dabei ist der äußere Volumenbereich mit Ausnahme von feindispersen Graphitausscheidungen im wesentlichen graphitfrei.

[0005] Gemäß der in der DE 34 07 010 C2 offenbarten technischen Lehre muß das Nitrieren des Körpers vor dem Härten durch Wärmebehandlung des Gußeisens erfolgen. Das Durchführen der Nitrierung des Körpers vor der Wärmebehandlung führt zu einer Unterdrückung einer nicht feindispersen Graphitausscheidung in dem Körper, die bei der Wärmebehandlung des Körpers ohne vorherige Nitrierung zwangsläufig eintritt.

[0006] Äußerst nachteilig an dem gemäß der DE 34 07 010 C2 bereitgestellten Körper ist, daß der nitrierte Volumenbereich, also die Oberflächenrandschicht des Körpers, in der es zur Nitridbildung gekommen ist, eine sehr geringe Tiefe, bezogen auf die Oberfläche, aufweist. Bei der Nitrierung diffundiert der Stickstoff von der Oberfläche des Körpers in das metastabil erstarrte Gußeisen ein und bildet zusammen mit Eisencarbiden oder Eisenmischcarbiden Eisencarbonitride. Diese Eisencarbonitride weisen, verglichen mit den Eisencarbiden bzw. Eisenmischcarbiden, eine wesentlich bessere thermische Beständigkeit auf.

[0007] Nach der Nitrierung muß der erhaltene harte und spröde Gußrohling, damit das Gußmaterial bearbeitbar ist, einer Carbidzerfallsglühung unterworfen werden. Die Graphitausscheidung wird im Hinblick auf die vorstehend erwähnte größere thermische Beständigkeit der Eisencarbonitride dabei in der Oberflächenrandschicht, in der die Eisencarbonitride vorliegen, verhindert.

[0008] Eine nach Durchführung der Nitrierung und Carbidzerfallsglühung gegebenenfalls vorzunehmende mechanische Nachbearbeitung des erhaltenen nitrierten Gußrohlings ist praktisch nicht möglich, da dadurch die nitridhaltige Oberflächenrandschicht teilweise oder vollständig wieder abgetragen wird. Die Dicke der nitrierten Oberflächenrandschicht beträgt maximal 100 µm. Bei der mechanischen Nachbearbeitung des nitrierten Gußrohling kommt demzufolge der innere, nicht nitrierte Kernbereich des Körpers, der infolge der Carbidzerfallsglühung ausgeschiedenen Graphit aufweist, wieder an die Oberfläche des Körpers.

[0009] Da Gußteile jedoch regelmäßig große Toleranzen aufweisen, ist eine mechanische Nachbearbeitung des Gußrohlings jedenfalls dann notwendig, wenn das Endprodukt eine hohe Paßgenauigkeit aufweisen muß. Insofern können nach dem Verfahren gemäß der DE 34 07 010 C2 keine paßgenauen mit einer durchgängigen Verschleißschuttschicht versehenen Formkörper hergestellt werden. Dies ist äußerst nachteilig.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu Herstellung eines verschleißfesten Formkörpers auf Basis eines metastabil erstarrten Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoffes, bereitzustellen, wobei die Herstellung verschleißfester und gegebenenfalls paßgenauer Formkörper möglich ist.

[0011] Eine weitere Aufgabe ist es, einen verschleißfesten und gegebenenfalls paßgenauen Formkörper auf Basis eines metastabil erstarrten Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoffes bereitzustellen.

[0012] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Oberflächenhärtung eines Formkörpers aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff, wobei das Verfahren wenigstens die Schritte umfaßt:

- (a) ein Erhitzen des Formkörpers in einer entkohlenden Atmosphäre;
- (b) ein Abkühlen des Formkörpers;
- (c) gegebenenfalls ein Anlassen des Formkörpers; und
- (d) ein Erhitzen des Formkörpers in einem stickstoffabgebenden Medium.

[0013] Unter dem Begriff "entkohlende Atmosphäre" wird im Sinne der Erfindung jede Umgebung verstanden, die geeignet ist, den Gehalt an ausgeschiedenem Graphit in der Oberflächenrandschicht zu verringern. Die Entkohlung kann daher beispielsweise in einer Gasatmosphäre oder im Plasma vorgenommen werden.

[0014] Unter einer Oberflächenrandschicht wird im Sinne der Erfindung die sich unter der Oberfläche des Formkörpers befindliche Schicht, die sich von der Oberfläche des Formkörpers aus betrachtet in das Innere des Formkörpers erstreckt, verstanden. Die Tiefe der Oberflächenrandschicht ist dabei ein senkrecht zur Oberfläche stehendes Längenmaß.

[0015] Beispielsweise kann die entkohlende Atmosphäre durch die die Glühatmosfera bildenden Gase wie Sauerstoff, Wasserdampf, H_2 , CO , CO_2 , etc., oder Gemischen daraus gebildet sein. Die entkohlende Atmosphäre kann aber auch aus CO/CO_2 und N_2 bestehen. Es können selbstverständlich weitere verdünnende Gase in der entkohlenden Atmosphäre enthalten sein. Besonders bevorzugt wird im Sinne der Erfindung eine Atmosphäre aus $CO/H_2/N_2NH_3$.

[0016] Ein Erhitzen von Gußwerkstücken in einer entkohlenden Atmosphäre bewirkt eine Randentkohlung des Gußwerkstückes, die in einem Bruch- oder Schliffbild gut sichtbar ist. Das Ausmaß der Entkohlung in der Randschicht des Gußwerkstückes, d.h. ob der Kohlenstoffgehalt erniedrigt oder gleich Null ist, hängt von den angelegten äußeren Bedingungen (Zeitdauer, Temperatur, Art der Atmosphäre, Kohlenstoffpegel in der Atmosphäre, etc.) ab. Auch die Tiefe dieser Oberflächenrandschicht, bezogen auf die Oberfläche, hängt auch von den jeweils angelegten Bedingungen ab, unter denen die Entkohlungsreaktion durchgeführt wird.

[0017] Unter einem Abkühlen des Formkörpers wird im Sinne der Erfindung sowohl ein langsames Abkühlen als auch ein rasch erfolgendes Abkühlen (das sog. Abschrecken) des Formkörpers verstanden. Bei einem langsamen Abkühlen kommt es nicht zu einer martensitischen Härtung des Formkörpers. Ein Abschrecken des Formkörpers, d. h. ein rasch erfolgendes Abkühlen des Formkörpers wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt.

[0018] Unter einem Anlassen des Formkörpers wird im Sinne der Erfindung eine Wärmebehandlung des Formkörpers verstanden. Ein Anlassen des Formkörpers ist nicht unbedingt erforderlich. Beispielsweise kann von einem Anlassen des Formkörpers abgesehen werden, wenn es nicht zu einer martensitischen Härtung gekommen ist, was beispielsweise bei einer langsamen Abkühlung des Formkörpers der Fall sein kann.

[0019] Unter einem stickstoffabgebenden Medium wird im Sinne der Erfindung jedes Medium verstanden, das geeignet ist, den für bei der Nitrierung bzw. Nitridierung oder Aufstickung der Oberflächenrandschicht erforderlichen Stickstoff freizusetzen. Der freigesetzte Stickstoff diffundiert dann in die Oberflächenrandschicht unter Bildung der entsprechenden Nitridverbindungen.

[0020] Die Begriffe Nitrieren bzw. Nitridieren oder Aufsticken sind von ihrem Sinngehalt im Sinne der Erfindung gleichwertig. Der Einfachheit halber wird im weiteren der Begriff Nitrieren bzw. Nitrierung verwendet.

[0021] Die Nitrierung kann dabei als Gasnitrierung, indem man beispielsweise Ammoniakgas an der Oberfläche des Formkörpers dissoziieren läßt, erfolgen. Auch ist es möglich die Nitrierung in Form einer Glimm-Nitrierung bzw. Ionitrierung oder Plasmanitrierung durchzuführen, bei der die Nitrierung mit Stickstoff unter Einfluß einer Glimmentladung erfolgt. Selbstverständlich kann die Nitrierung auch in einem Salzbad (beispielsweise unter Verwendung von Alkalicyanaten, -carbonaten oder -cyaniden) vorgenommen werden.

[0022] Bevorzugt im Sinne der Erfindung erfolgt die Nitrierung in einer Gasatmosphäre oder im Plasma.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen dem Schritt (c) und dem Schritt (d) ein weiterer Schritt, bei dem eine Bearbeitung des Formkörpers erfolgt, vorgesehen.

[0024] Äußerst vorteilhaft erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine Bearbeitung des Formkörpers vor der Nitrierung. Damit ist eine mechanische Nachbearbeitung des Gußrohrlings möglich, bei der beispielsweise von dem Gußrohrling die Gußhaut entfernt werden kann, ein Formdrehen oder weitere Nachbearbeitungen durchgeführt werden können.

[0025] Wie bereits oben erwähnt, ist die Bearbeitung der Gußrohlinge aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff erst nach Durchführung der Karbidzerfallsglühung möglich.

[0026] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren finden die Entkohlung und die Karbidzerfallsglühung gemeinsam während des Schrittes (a) statt.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit äußerst vorteilhaft eine mechanische Nachbearbeitung von beispielsweise Kolbenringrohlungen vor der Durchführung der Oberflächenhärtung, d.h. der Nitrierung der Oberflächenrandschicht. Aufgrund der tiefgehenden Entkohlung der Oberflächenrandschicht weist das erfindungsgemäße Endprodukt, d.h. beispielsweise der Kolbenring nach der Nachbearbeitung und der Nitrierung an der Oberfläche keinen freien Graphit auf, sondern eine durchgängig nitrierte Oberflächenrandschicht ohne Graphitausscheidungen.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt demzufolge die Bereitstellung von qualitativ äußerst hochwertigen nitrierten Formkörpern aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff, die im Hinblick auf die Nachbearbeitungsmöglichkeit hinsichtlich ihrer geometrischen Abmessungen paßgenau eingestellt werden können. Insofern können äußerst verschleißfeste und paßgenaue Formkörper aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff bereitgestellt werden.

[0029] Weiterhin ist bevorzugt, daß der metastabil erstarrte Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff Temperguß ist.

[0030] Vorzugsweise wird als metastabil erstarrter Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff Temperguß verwendet, der hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes so eingestellt ist, daß er graphitfrei erstarrt. Der gesamte Kohlenstoff liegt dabei, im Gegensatz zum Gußeisen mit Lamellen- und Kugelgraphit, in gebundener Form als Eisencarbid vor. Das Bruchgefüge ist folglich nicht grau, sondern wegen des fehlenden schwarzen Graphits weiß.

[0031] Dieser im Ausgangszustand aufgrund seiner hohen Härte und Sprödigkeit nicht verwendbare Guß wird erhitzt, damit das Eisencarbid zerfällt und Graphit in Form von Temperkohle ausgeschieden wird. Durch diese thermische Behandlung erhält der Formkörper seine für die weitere Bearbeitung vorteilhaften Eigenschaften im Hinblick auf Zähigkeit und Schmiedeeigenschaften, die sich bei der weiteren Bearbeitung des gegossenen Formkörpers als vorteilhaft erweisen.

[0032] Bei der Erhitzung des Tempergußes in der entkohlenden Atmosphäre wird dem Temperguß der Kohlenstoff an der Oberfläche des Formkörpers entzogen, d.h. es erfolgt zum einen die teilweise oder vollständige Entkohlung der Oberflächenrandschicht und zum anderen wird der im Kern des Formkörpers verbleibende als Eisencarbid (Zementit) gebundene Kohlenstoff in Temperkohle umgewandelt (Carbidzerfallsglühung).

[0033] In der Oberflächenrandschicht liegt somit äußerst vorteilhaft ein stahlähnlicher Werkstoff vor. Die Tiefe der entkohlten Oberflächenrandschicht entspricht der Schicht, in die der Stickstoff bei dem Nitrierschritt (d) eindiffundieren kann, um als Nitrid gebunden zu werden.

[0034] Es ist vorteilhaft, wenn der graphitfreie Bereich nach der mechanischen Bearbeitung des Formkörpers in etwa der Nitrierschichtdicke entspricht, um die Entkohlungszeit nicht zu lang werden zu lassen.

[0035] In der Regel steigt der Kohlenstoffgehalt in der Oberflächenrandschicht vom Rand bzw. der Oberfläche zum Kern des Formkörpers kontinuierlich an. Dabei ist es im Hinblick auf eine mechanische Nachbearbeitung vorteilhaft, wenn der Kohlenstoffgehalt in der äußeren Oberflächenrandschicht wenigstens etwa 0,15 Gew.-% beträgt. Bei den gemäß dieser Erfindung bevorzugt verwendeten Temperaturen kommt es bis zu einem Gehalt von etwa 1,5 Gew.-% Kohlenstoff in dem Formkörper nicht zu einer Graphitausscheidung. Mit anderen Worten, in einem Bereich von etwa 0,15 Gew.-% bis zu etwa 1,5 Gew.-% Kohlenstoff liegt der Kohlenstoff in der Oberflächenrandschicht in Carbidform chemisch gebunden vor.

[0036] Des weiteren kann der gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt zu verwendende Temperguß gegebenenfalls Zusätze enthalten in Form von weiteren Metallen oder Metallverbindungen, die als sogenannte Nitridbildner geeignet sind, den während der Nitrierungsstufe in den Temperguß eindiffundierenden Stickstoff als Nitrid zu binden. Dieses können beispielsweise die Metalle Al, Ti, V, Nb, Cr, Mo oder W sein. Es können aber auch andere Metalle bzw. allgemein weitere Zusätze in dem Temperguß enthalten sein.

[0037] Vorteilhaft ist es, wenn der Formkörper bei dem Schritt (a) eine Temperatur, die in einem Bereich von etwa 700°C bis etwa 1200°C liegt, aufweist. Weiter bevorzugt ist es, wenn die Temperatur in einem Bereich von etwa 800°C bis etwa 1100°C, insbesondere in einem Bereich von etwa 900°C bis etwa 1080°C liegt. Sehr bevorzugt ist es, wenn die Temperatur des Formkörpers bei dem Schritt (a) bei etwa 1050°C liegt.

[0038] Es hat sich gezeigt, daß bei den bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angelegten Temperaturen bei dem Schritt (a) äußerst vorteilhaft sowohl die Carbidzerfallsglühung als auch die definierte Entkohlung der Oberflächenrandschicht zugleich erfolgt. Es wird angenommen, daß bei den erfindungsgemäß angelegten Temperaturen der Carbidzerfallsglühung die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente groß ist und die Entkohlung der Oberflächenrandschicht sehr schnell abläuft. Die Bedingungen werden dabei so eingestellt, daß die Entkohlung schneller als die Graphitausscheidung abläuft, damit keine Hohlräume in der Oberflächenrandschicht entstehen. Der Kohlenstoffgehalt in der Oberflächenrandschicht ist nach Durchführung des Schrittes (a) deutlich geringer und es scheidet sich bis zu einer Tiefe von 1,5 mm, bezogen auf die Oberfläche des Formkörpers, kein Graphit aus.

[0039] Geringfügige Anteile von Eisencarbid in der entkohlten Oberflächenrandschicht von weniger als 5 %, bezogen auf den Anteil von Eisencarbid vor der Randentkohlung, verhindern vorteilhaft das Kornwachstum bei der angelegten Temperatur.

[0040] Bevorzugt wird der Formkörper bei dem Schritt (a) in der entkohlenden Atmosphäre für etwa 2 bis etwa 15 Stunden erhitzt. Weiter bevorzugt erfolgt die Erhitzung für etwa 3,5 bis etwa 12 Stunden und besonders bevorzugt für etwa 4 bis etwa 8 Stunden.

[0041] Die Dauer der Erhitzung wird in Abhängigkeit von der gewünschten Tiefe und/oder von dem Ausmaß der Entkohlung in der Oberflächenrandschicht ausgewählt. Des weiteren hängt die einzustellende Zeitdauer auch von dem Formkörper ab. Bei einem sehr massiven Formkörper mit einem großen Querschnitt ist eine größere Zeitdauer zu veranschlagen, da es länger dauert, bis der gesamte Formkörper die einzustellende Temperatur nach dessen Einbringung in die Heizatmosphäre aufweist. Bei Formkörpern mit einem geringen Querschnitt wie beispielsweise bei Kolbenringen tritt eine sehr gute Randentkohlung schon nach einer Erhitzung für etwa 4 Stunden ein. Für den Fachmann ist es aber ohne weiteres möglich, eine geeignete Zeitdauer in Abhängigkeit von der angelegten Temperatur und dem in der Oberflächenrandschicht zu entkohlenden Formkörper aufzufinden.

[0042] Besonders bevorzugt ist es, wenn der Formkörper bei dem Schritt (a) zunächst für etwa 2 bis etwa 12 Stunden

eine Temperatur, die in einem Bereich von etwa 1000°C bis etwa 1100°C liegt, aufweist und nachfolgend für etwa 0,5 bis etwa 3 Stunden eine Temperatur, die in einem Bereich von etwa 850°C bis etwa 1000°C liegt, aufweist.

[0043] Weiter bevorzugt ist es, wenn die Temperatur des Formkörpers bei dem Schritt (a) zunächst für etwa 2 bis etwa 12 Stunden etwa 1050°C und nachfolgend für etwa 0,5 bis etwa 3 Stunden etwa 900°C bis etwa 950°C, insbesondere etwa 920°C beträgt.

[0044] Im Hinblick auf die Zeitdauer, bei der der Formkörper vor dem Abkühlen (Schritt (b)) auf der etwas geringeren Temperatur von etwa 850°C bis 1000°C gehalten wird, hat sich eine Zeitdauer von etwa 0,75 Stunden bis etwa 1,5 Stunden und insbesondere eine Zeitdauer von etwa 1 Stunde im Sinne der Erfindung bewährt. Jedoch hängt diese Zeitdauer, wie bereits oben ausgeführt, auch von dem Querschnitt des gegebenenfalls massiven Formkörpers ab. Ein massiver Formkörper mit größerem Querschnitt wird, verglichen mit einem massiven Formkörper geringeren Querschnitts, länger bei der etwas geringeren Heiztemperatur gehalten werden müssen, damit die gewünschte Abkühlung des Formkörpers auf die etwas geringere Temperatur erfolgen kann.

[0045] Vorteilhaft ist es, wenn bei dem Schritt (a) die entkohlende Atmosphäre einen Kohlenstoffpegel von etwa 0,15 Vol.-% aufweist. Selbstverständlich können aber auch andere Kohlenstoffpegel in der entkohlenden Atmosphäre eingestellt werden.

[0046] Zur Einstellung eines definierten Kohlenstoffgehaltes in der Oberflächenrandschicht des Formkörpers ist es von Vorteil, wenn die entkohlende Atmosphäre einen gewissen Kohlenstoffpegel aufweist. Somit wird vermieden, daß eine vollständige Entkohlung der Oberflächenrandschicht eintritt. Ein Restgehalt an Kohlenstoff in der Oberflächenrandschicht ist insofern von Vorteil, weil dieser die mechanische Bearbeitung des Formteils erleichtert.

[0047] Der Kohlenstoffpegel der entkohlenden Atmosphäre wird beispielsweise dadurch eingestellt, indem man einen konstanten Kohlenstoffpegel mit den die entkohlende Atmosphäre aufbauenden Gasen einstellt. Die entkohlende Atmosphäre kann beispielsweise aus CO, H₂ und N₂ bestehen.

[0048] Der Kohlenstoffgehalt der Oberflächenrandschicht liegt bei Erhitzung des Formkörpers in einer entkohlenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von 0,15 Vol.-% und in Abhängigkeit von der Zeitdauer und der angelegten Temperatur bei etwa 0,15 Gew.-% bis etwa 1,5 Gew.-%. Der Restkohlenstoff liegt dabei in der Oberflächenrandschicht in Form von Carbid vor.

[0049] Es wird weiterhin bevorzugt, daß der Formkörper bei dem Schritt (b) auf eine Temperatur von etwa 30°C bis etwa 80°C abgekühlt wird. Bei einem raschen Abkühlen, d.h. bei einem Abschrecken des Formkörpers wird jedenfalls ein Abschreckmittel verwendet. Jedoch ist im Sinne der Erfindung ein Abschrecken des Formkörpers nach dem Schritt (a) nicht zwingend erforderlich. Als Abschreckmittel kann dabei jedes üblicherweise verwendete Abschreckmittel wie beispielsweise Luft, Wasser, Öl, ein Salzbad, ein Sandwirbelbett, etc. verwendet werden. Im Sinne der Erfindung wird der Formkörper bevorzugt abgeschreckt, und als Abschreckmittel wird bevorzugt Öl verwendet.

[0050] Ferner ist es vorteilhaft, wenn bei dem Schritt (c) der Formkörper eine Temperatur von etwa 400°C bis etwa 650°C aufweist. Noch bevorzugter ist es, wenn der Formkörper eine Temperatur von 450°C bis 600°C, am bevorzugtesten eine Temperatur von 550°C aufweist.

[0051] Das Anlassen des Formkörpers in dem vorstehend angegebenen Temperaturbereich dient der Sicherstellung der Vergütungshärte. Das Anlassen des Formkörpers ist jedoch nicht zwingend erforderlich. Ein Anlassen des Formkörpers kann beispielsweise dann erfolgen, wenn der Formkörper nach dem Schritt (a) nicht durch Abschrecken, sondern durch langsames Abkühlen abgekühlt wurde.

[0052] Bevorzugt erfolgt das Anlassen des Formkörpers (Schritt (c)) für einen Zeitraum von etwa 0,25 bis etwa 2,5 Stunden, noch bevorzugter für einen Zeitraum von etwa 0,5 bis etwa 2 Stunden, am bevorzugtesten für einen Zeitraum von etwa 1 Stunde. Jedoch hängt auch die Anlaßdauer von dem Querschnitt des gegebenenfalls massiven Formkörpers ab. Ein massiver Formkörper mit größerem Querschnitt erfordert natürlicherweise eine längere Anlaßdauer als ein massiver Formkörper mit kleinerem Querschnitt, damit der Formkörper insgesamt und nicht nur im Oberflächenbereich die einzustellende Temperatur aufweist.

[0053] Des weiteren ist es vorteilhaft, wenn der Formkörper bei dem Schritt (d) eine Temperatur von etwa 350°C bis etwa 650°, bevorzugt von etwa 400°C bis etwa 600°C, am bevorzugtesten von etwa 500°C, aufweist. Damit die Eigenschaften des Formkörpers, beispielsweise die Festigkeit und Elastizität von Kolbenringen, im Kernbereich beim Nitrieren nicht zu stark verändert werden, ist es vorteilhaft, wenn die Nitriertemperatur nicht höher liegt als die Anlaßtemperatur. Die Tiefe bzw. die Dicke der Nitrierschicht wird wesentlich durch die bei der Nitrierung angelegte Temperatur beeinflusst. Dabei nimmt die Dicke der Nitrierschicht bei einer bei einer höheren Temperatur durchgeführten Nitrierung zu.

[0054] Sehr vorteilhaft ist es, wenn bei dem Schritt (d) das Erhitzen des Formkörpers in dem stickstoffabgebenden Medium für einen Zeitraum von etwa 2 bis etwa 10 Stunden, bevorzugt von 3 bis 8 Stunden, noch bevorzugter von 4 bis 6 Stunden erfolgt.

[0055] Sehr vorteilhaft ist es, wenn die Zusammensetzung des Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoffes wenigstens teilweise die oben genannten Nitridbildner als Legierungsbestandteile enthält. Die entkohlte Randschicht bzw. die Oberflächenrandschicht des Formkörpers ist im Hinblick auf die gegebenenfalls vorhandenen Legierungsbestandteile und

des nicht mehr vorhandenen ausgeschiedenen Graphits sehr gut nitrierbar. Die Legierungsbestandteile setzen sich dann zu den entsprechenden Metallnitriden der zugesetzten Metalle um und bilden in dem Formkörper eine sehr verschleißfeste Oberflächenrandschicht.

[0056] Die weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch die Bereitstellung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpers gelöst.

[0057] Der erfindungsgemäße Formkörper kann paßgenau gefertigt werden und weist eine gehärtete Oberfläche bzw. eine gehärtete Oberflächenrandschicht auf. Die gemäß der Erfindung nunmehr mögliche paßgenaue Fertigung des Formkörpers führt zu einer größeren Fertigungsausbeute. Insofern wird der Anteil des bei nach herkömmlichen Verfahren hergestellten oberflächengehärteten Formkörpern aus Gußeisen nicht verwendbaren Ausschusses deutlich verringert. Zudem zeichnet sich der erfindungsgemäße Formkörper durch ein einfaches und preisgünstiges Herstellungsverfahren aus. Insgesamt ist daher mit der Bereitstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers ein großer wirtschaftlicher Vorteil verbunden.

[0058] Äußerst vorteilhaft ist der Formkörper in einer sich von der Oberfläche des Formkörpers in den Formkörper hinein erstreckenden Oberflächenrandschicht graphitfrei und wenigstens teilweise nitriert. Bevorzugt weist diese graphitfreie Oberflächenrandschicht nach dem Schritt (a) eine auf die Oberfläche bezogene Tiefe von wenigstens bis zu etwa 500 mm auf. D.h., nach der Behandlung des Formkörpers in der entkohlenden Atmosphäre und vor einer gegebenenfalls erfolgenden Bearbeitung des Formkörpers weist die graphitfreie Oberflächenrandschicht eine Tiefe von wenigstens bis zu etwa 500 mm auf.

[0059] Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Formkörper weist nach der Nachbearbeitung eine Oberflächenrandschicht mit einer Tiefe, bezogen auf die Oberfläche, von wenigstens etwa 20 bis zu etwa 500 mm auf, in dem kein ausgeschiedener Graphit vorliegt. Diese Angaben beziehen sich auf das Endprodukt. Insofern ist klar, daß, sofern keine Nachbearbeitung des Formkörpers erforderlich ist, bei der regelmäßig ein Teil der Oberflächenrandschicht durch den Bearbeitungsvorgang abgetragen wird, die Oberflächenrandschicht ohne Graphitausscheidung eine größere Tiefe, d.h. bis zu 1,5 mm, bezogen auf die Oberfläche, aufweisen kann.

[0060] Äußerst bevorzugt ist es, wenn der Formkörper in einer Oberflächenrandschicht in einer auf die Oberfläche bezogenen Tiefe von wenigstens bis zu etwa 20 mm nitriert ist.

[0061] Diese Angaben beziehen sich auf das nachbearbeitete Endprodukt. Es kann aber auch eine Nitrierhärte tiefe von wenigstens bis zu 50 mm bzw. von wenigstens bis zu 100 mm erreicht werden. Unter Nitrierhärte tiefe wird im Sinne der Erfindung die Oberflächenrandschicht verstanden, in die der Stickstoff während der Nitrierung eindiffundiert und sich mit dem Gußmaterial zu Nitriden umsetzt.

[0062] Besonders bevorzugt ist es, wenn der Formkörper ein Kolbenring ist. Über das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich einfach und kostengünstig paßgenaue Kolbenringe aus Eisen-Kohlenstoff-Gußmaterial mit einer gleichmäßigen Nitrierhärte tiefe herstellen.

[0063] Weiterhin ist es bevorzugt, die erfindungsgemäßen Formkörper bei der Herstellung von Werkzeugen, Maschinen, Motoren und/oder Automobilteilen zu verwenden.

[0064] Der Fachmann weiß, daß die erfindungsgemäßen Formkörper vielseitig verwendet werden können und nicht auf die hier dargestellten Beispiele beschränkt sind. Die aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff hergestellten Formteile können nach der Oberflächenhärtung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren überall dort eingesetzt werden, wo besondere Randschichteneigenschaften im Hinblick auf ein hervorragendes Verschleiß-, Korrosions- und Dauerschwingfestigkeitsverhalten von Bedeutung sind. Dies ist beispielsweise bei Stirnrädern für Getriebe, Zahnrädern, Kurbel- und Nockenwellen, Zylinderlaufbuchsen, etc. erforderlich. Die hier explizit genannten Formteile sind jedoch nur als beispielhafte Aufzählung zu verstehen.

[0065] Dem Fachmann ist klar, daß das erfindungsgemäße Verfahren überall dort Verwendung finden kann, wo bislang schon Gußteile eingesetzt werden bzw. dort, wo die Verwendung von Gußteilen im Hinblick auf die mangelhaften Oberflächenrandeigenschaften bislang ausschied.

[0066] Das im folgenden dargestellte Ausführungsbeispiel ist für den Schutzzumfang der Erfindung nicht einschränkend, sondern lediglich beispielhaft zu verstehen.

Ausführungsbeispiel

Herstellung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren oberflächengehärteten Kolbenrings

[0067] Zur Herstellung eines Kolbenringrohlings wurde ein Gußeisenwerkstoff mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung unter metastabiler Erstarrung in einer entsprechenden Form vergossen. Der erhaltene Kolbenringrohling hatte dabei einen Durchmesser von 84,4 mm und eine Ringdicke von 6,7 mm.

[0068] Der Kolbenringrohling wurde unter Verwendung des Sandguß-Verfahrens hergestellt, wobei der Kolbenringrohling die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung aufwies (Restgehalt Eisen).

Tabelle 1

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%V	%Mo	%Ni	%Cu
3,0	2,0	0,6	0,05	0,03	0,5	0,2	0,02	0,1	0,1

[0069] Der erhaltene Kolbenringrohling wurde für 8 Stunden bei 1050°C und in einer entkohlenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von 0,15 Vol.-% in einem Gasofen erhitzt. Dabei hatte die entkohlende Atmosphäre folgende Zusammensetzung: 22 Vol.-% CO, 42 Vol.-% H₂ und 36 Vol.-% N₂.

[0070] Im Anschluß an die achttündige Erhitzung des Kolbenringrohlings bei 1050°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 30 Minuten auf 920°C abgesenkt und dann für eine weitere Stunde bei einer Temperatur von 920°C gehalten. Der Kolbenringrohling wurde daraufhin abgeschreckt, indem der Kolbenringrohling in ein Ölbad überführt und auf etwa 60°C abgekühlt wurde.

[0071] Zur Sicherung der Vergütungshärte wurde der im Ölbad abgeschreckte Kolbenringrohling für eine Stunde bei 550°C angelassen. Nach dem Anlassen wurde der Kolbenringrohling an der Luft abgekühlt. Nachdem der Kolbenringrohling vollständig auf Umgebungstemperatur abgekühlt war, wurde dieser durch Formdrehen mechanisch nachbearbeitet. Dabei wurden ca. 800 mm von der Oberflächenrandschicht abgetragen. Die Oberfläche des so erhaltenen Kolbenrings war nach der Nachbearbeitung graphitfrei.

[0072] Anschließend wurde der Kolbenring zur Oberflächenhärtung einer Pulsplasmanitrierung unterworfen. Die Pulsplasmanitrierung wurde bei einer Temperatur von etwa 500°C für sechs Stunden unter Verwendung eines Gasgemisches aus N₂, H₂ und CH₄ durchgeführt. Dabei wurden die Kolbenringe aufeinandergestapelt, so daß die Nitrierung lediglich an den Laufflächen und an den Innendurchmessern erfolgte.

[0073] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kolbenringe wiesen eine graphitfreie Oberflächenrandschicht mit einer Tiefe, bezogen auf die Oberfläche, von wenigstens 50 mm auf sowie eine Nitrierhärte, d.h. eine nitrierte Oberflächenrandschicht, von wenigstens 50 mm auf. Im Kern des Kolbenrings lag ausgeschiedener Graphit in Form von Temperkohle vor.

Figurenbeschreibung

[0074] In Fig. 1 ist zur weiteren Veranschaulichung die Temperaturführung bei dem vorstehenden Ausführungsbeispiel in einem Temperatur-Zeit-Diagramm wiedergegeben. Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der einzelnen Verfahrensschritte I bis V gemäß dem Ausführungsbeispiel wieder. Die Zahlenwerte in dem Diagramm sind dabei nicht maßstabsgerecht aufgetragen. In dem Diagramm ist auf der x-Achse die Zeit t und auf der y-Achse die Temperatur T aufgetragen.

I: Durchführung der Randentkohlung und Carbidzerfallsglühung

Der Kolbenringrohling wurde für 8 Stunden bei 1050°C in einer Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von 0,15 Vol.-% erhitzt. Daraufhin wurde der Kolbenringrohling auf eine Temperatur von 920°C abgekühlt und bei dieser Temperatur für 1 Stunde gehalten.

II: Abschreckung

Der Kolbenringrohling wurde in einem Ölbad von 920°C auf 60°C rasch abgekühlt.

III. Anlassen

Zur Sicherung der Vergütungshärte wurde der Kolbenringrohling für 1 Stunde bei einer Temperatur von 550°C angelassen.

IV: Mechanische Bearbeitung

Nachdem der Kolbenringrohling auf Umgebungstemperatur abgekühlt war, wurde dieser mechanisch durch Formdrehen nachgearbeitet.

V: Nitrierung

Der nachbearbeitete Kolbenring wurde für 6 Stunden bei 500°C einer Pulsplasmanitrierung in einer Atmosphäre aus N₂, H₂ und CH₄ unterworfen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenhärtung eines Formkörpers aus metastabil erstarrtem Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die Schritte umfaßt:
5 (a) Erhitzen des Formkörpers in einer entkohlenden Atmosphäre;
 (b) Abkühlen des Formkörpers;
 (c) Erhitzen des Formkörpers in einem stickstoffabgebenden Medium.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Schritt (b) und dem Schritt (c) ein weiterer Schritt (b1), bei dem ein Anlassen des Formkörpers erfolgt, vorgesehen ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Schritt (b1) und dem Schritt (c) ein
15 weiterer Schritt, bei dem eine Bearbeitung des Formkörpers erfolgt, vorgesehen ist.
4. Verfahrens nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der metastabil erstarrte Eisen-Kohlenstoff-Gußwerkstoff Temperguß ist.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bei dem Schritt (a) eine Temperatur, die in einem Bereich von etwa 700°C bis etwa 1200°C liegt, aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bei dem Schritt (a) in der entkohlenden Atmosphäre für etwa 2 bis etwa 15 Stunden erhitzt wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bei dem Schritt (a) zunächst für etwa 2 bis etwa 12 Stunden eine Temperatur, die in einem Bereich von etwa 1000°C bis etwa 1100°C liegt, aufweist und nachfolgend für etwa 0,5 bis etwa 3 Stunden eine Temperatur, die in einem Bereich von etwa 850°C bis etwa 1000°C liegt, aufweist.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Schritt (a) die entkohlende Atmosphäre einen Kohlenstoffpegel von etwa 0,15 Vol.-% aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bei dem Schritt (b) auf eine Temperatur von etwa 30°C bis etwa 80°C abgekühlt wird.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Schritt (b1) der Formkörper eine Temperatur von etwa 400°C bis etwa 650°C aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Schritt (b1) das Anlassen des Formkörpers für einen Zeitraum von etwa 0,25 bis etwa 2,5 Stunden erfolgt.
- 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bei dem Schritt (c) eine Temperatur von etwa 350°C bis etwa 650° aufweist.
- 45 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Schritt (c) das Erhitzen des Formkörpers in dem stickstoffabgebenden Medium für einen Zeitraum von etwa 2 bis etwa 10 Stunden erfolgt.
14. Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt ist.
- 50 15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper in einer sich von der Oberfläche des Formkörpers in den Formkörper hinein erstreckenden Oberflächenrandschicht graphitfrei und wenigstens teilweise nitriert ist.
- 55 16. Formkörper nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die graphitfreie Oberflächenrandschicht nach dem Schritt (a) eine auf die Oberfläche bezogene Tiefe von wenigstens bis zu etwa 500 mm aufweist.
17. Formkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper in einer Ober-

EP 1 001 040 A1

flächenrandschicht in einer auf die Oberfläche bezogenen Tiefe von wenigstens bis zu etwa 20 mm nitriert ist.

18. Formkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein Kolbenring ist.

5 **19.** Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 14 bis 18 bei der Herstellung von Werkzeugen, Maschinen, Motoren und/oder Automobilteilen.

10

15

20

25

30

35

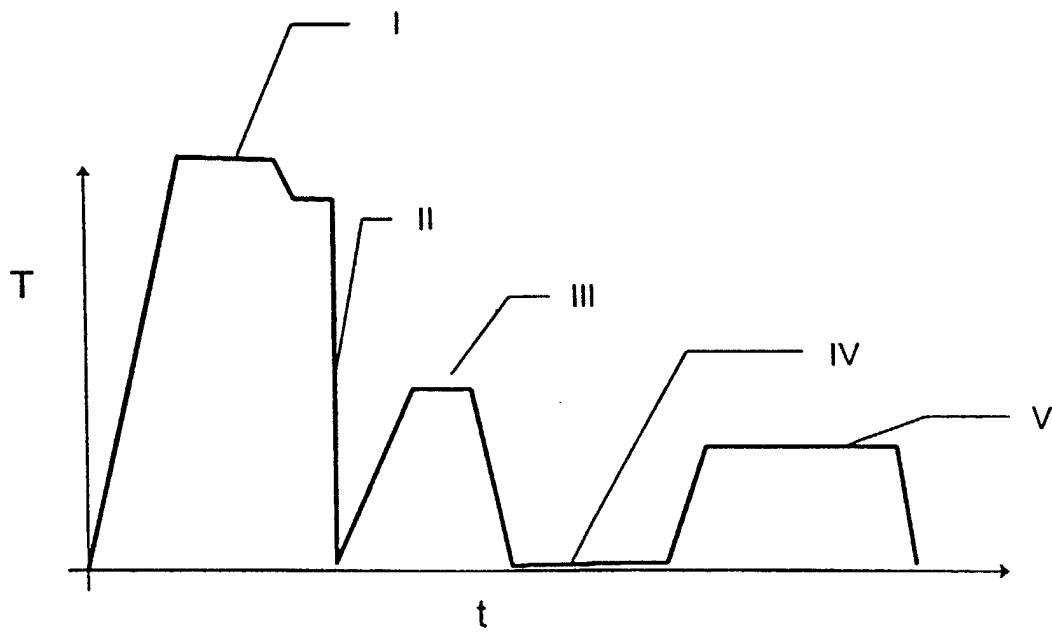
40

45

50

55

Fig. 1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 2515

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 703 727 C (FRIED. KRUPP AG) 13. Februar 1941 (1941-02-13) * das ganze Dokument *	1-5	C21D5/04 C23C8/26

D,X	DE 34 07 010 A (WIZEMANN GMBH U CO J) 5. September 1985 (1985-09-05) * Seite 15, Absatz 3 - Seite 16, Absatz 1 *	1,2	

A	DE 25 05 118 A (ERN KARLHEINZ) 19. August 1976 (1976-08-19) * Seite 2, Absätze 2,3; Anspruch *	1-19	

A	DE 32 45 689 A (AE PLC) 23. Juni 1983 (1983-06-23) * Ansprüche 1,4,5 *	1,12,18	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 22. Februar 2000	Prüfer Kesten, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 2515

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 703727 C		KEINE	
DE 3407010 A	05-09-1985	KEINE	
DE 2505118 A	19-08-1976	KEINE	
DE 3245689 A	23-06-1983	AR 229485 A	31-08-1983
		AU 554451 B	21-08-1986
		AU 9153682 A	23-06-1983
		BR 8207278 A	18-10-1983
		CA 1207642 A	15-07-1986
		CS 244917 B	14-08-1986
		DD 208830 A	11-04-1984
		ES 518226 A	01-02-1986
		FR 2518209 A	17-06-1983
		GB 2112025 A,B	13-07-1983
		GB 2155046 A,B	18-09-1985
		IN 157758 A	07-06-1986
		IT 1155387 B	28-01-1987
		JP 58189369 A	05-11-1983
		KR 8901030 B	20-04-1989
		MX 167648 B	31-03-1993
		TR 22003 A	31-12-1985
		US 4531985 A	30-07-1985
		YU 277882 A	20-03-1985
		ZA 8209284 A	25-07-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82