

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21)

Anmeldenummer:

A 50964/2023

(22)

Anmeldetag:

30.11.2023

(43)

Veröffentlicht am:

15.06.2024

(51)

Int. Cl.:

C23C 8/06

C23C 8/24

C23C 8/26

C23C 8/16

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

(30)

Priorität:
01.12.2022 DE 10 2022 131 905.9 beansprucht.

(71)

Patentanmelder:
Pöckl Gottfried
4020 Linz (AT)

(72)

Erfinder:
Pöckl Gottfried
4020 Linz (AT)

(74)

Vertreter:
Burgstaller Peter Dr.
4020 Linz (AT)

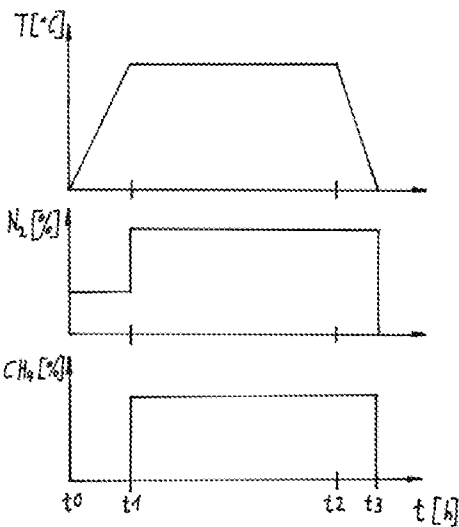
(54)

Verfahren zum Nitrieren von Bauteilen

(57)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nitrieren von Bauteilen aus ledeburitischen Werkzeugstählen, wobei das Nitrieren mit Zugabe von zumindest 1 Gew.-% Kohlenstoff zum Nitriergas erfolgt.

Fig. 3



Zusammenfassung (Fig. 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nitrieren von Bauteilen aus ledeburitischen Werkzeugstählen, wobei das Nitrieren mit Zugabe von zumindest 1 Gew.-% Kohlenstoff zum Nitriergas erfolgt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nitrieren von Bauteilen aus ledeburitischen Werkzeugstählen.

Stand der Technik

Die DE 198 52 450 C2 betrifft eine Karbidzerfallsglühung von Gusseisen in einer entkohlenden Atmosphäre. Damit der Kohlenstoff an der Oberfläche nicht ganz aus dem Bauteil entweicht, wird in der entkohlenden Atmosphäre ein gewisser Kohlenstoffpegel (0,15 Vol-%) eingestellt.

Die DE 21 05 549 A betrifft unlegierte und niedriglegierte Stähle, die in einem zweistufigen Prozess nitriert werden, in der zweiten Stufe wird Kohlenstoff in die Atmosphäre eingebracht. Gelöst wird dadurch ein Sprödigkeitsproblem der Verbindungsschicht (übermäßiges Dickenwachstum und Porosität).

Die DE 100 03 526 A1 optimiert die Atmosphäre in einem Karburierprozess („Karbonitrieren“ ist ein Karburierprozess) damit auch höher legierte Stähle als Einsatzstähle (ca. 0,1 Gew-% bis 0,2 Gew-% Kohlenstoff) gut karburisiert werden können.

In der Werkstofftechnik ist es Stand der Technik die Gehalte der Legierungselemente in Masse-% bzw. Gew.-% anzugeben.

Eine Gaszusammensetzung wird in Volumen-% bzw. Vol-% angegeben, da auf ein chemisches Molekül H_2 , N_2 , NH_3 , CO_2 , CH_4 , etc. bezogen wird.

Ledeburitische Werkzeugstähle sind Stähle (Eisenlegierungen) mit einem hohen Gehalt an Kohlenstoff und karbidbildenden Legierungselementen. Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes werden bei der Erstarrung direkt aus der Schmelze eutektische Karbide ausgeschieden. Die Art, Größe, Menge und Ausbildungsformen dieser Karbide sind abhängig vom Legierungsgehalt. Neben Kohlenstoff sind die wichtigsten Legierungselemente die Karbidbilder Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium und Niob.

Die Karbidtypen und ihre Anordnung bestimmen mit der martensitischen Matrix die erzielbaren Stahleigenschaften. Die

ledeburitischen Werkzeugstähle zeichnen sich durch eine hohe Verschleißbeständigkeit bei entsprechender Zähigkeit aus. Nach ihren Anwendungsgebieten werden sie in Kaltarbeits-, Messer-, Schnellarbeits- und Kunststoffformenstähle unterteilt.

Kaltarbeitswerkzeuge sind etwa Stempeln, Dorne, Schnittwerkzeuge, Pressmatrizen, usw. Aus Messerstählen werden die diversen Messer für den Einsatz im Haushalt und in der Industrie gefertigt. Schnellarbeitsstähle werden eingesetzt, wenn eine höhere Temperaturbelastung auftritt, wie etwa beim Bohren, Fräsen und Drehen. Häufig treten sie in Konkurrenz zu Hartmetall. Kunststoffformenstähle sind, wie in vielen Fällen auch die Messerstähle, zusätzlich korrosionsbeständig und werden oft als Werkzeuge für die Kunststoffverarbeitung eingesetzt. Gefertigt werden etwa Schnecken, Rückstromsperrn und andere Werkzeuge.

Je nach den benötigten Eigenschaften der unterschiedlichen Werkzeuge unterscheiden sich in den Stählen die karbidbildenden Legierungselemente.

In Kaltarbeitsstählen ist das dominierende Legierungselement Chrom. Chrom bildet relativ grobe Karbidstrukturen des Typus M_7C_3 und $M_{23}C_6$ (M ... Metall, karbidbildendes Element: Cr, Mo, V; C ... Kohlenstoff). Das M_7C_3 Karbid hat eine trigonale Gitterstruktur. Die Größe der M_7C_3 ist neben der Erstarrungsgeschwindigkeit auch von Verhältnis Chrom/Kohlenstoff abhängig. Je höher der Kohlenstoffgehalt, desto gröber die Karbide. Die $M_{23}C_6$ Karbide haben eine komplexe kubisch raumzentrierte Struktur.

Bei den Kaltarbeitsstählen werden drei Gruppen an Chromgehalten unterschieden: 5 Gew.-%, 8 Gew.-% und 12 Gew.-%ige Chrom-Kaltarbeitsstähle. Der Chromgehalt korreliert wegen der Chromkarbidbildung mit dem Kohlenstoffgehalt. Je höher der Chromgehalt, desto höher ist auch der Kohlenstoffgehalt und umso spröder aber auch verschleißbeständiger und schneidhaltiger sind die Kaltarbeitsstähle. Bei höheren Anforderungen an Erodier- und Nitrierbarkeit verwendet man Kaltarbeitsstähle mit niedrigerem

Legierungsgehalt. Zusätzlich sind die Kaltarbeitsstähle mit etwas Molybdän und Vanadium legiert, um eine bessere Warmfestigkeit bei höheren Temperaturen zu erreichen und im eingeschränkten Maße die Karbidausbildung und -verteilung zu verbessern.

Über die pulvermetallurgische Herstellungsrouten werden auch sehr hohe Vanadiumgehalte von 9 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% realisiert. Bei dieser Herstellungsrouten fallen zusätzlich folgende Herstellungsschritte an: Die Stahlschmelze wird hier zuerst zu Pulver verdüst. Das Pulver wird anschließend in Kapseln gepackt und durch Heiß-Isostatisches-Pressen wieder vollständig zu einem kompakten Stahlblock verdichtet.

Vanadium bildet ein kubisch flächenzentriertes MC Karbid und wird üblicherweise als kompaktes, globulares Karbid ausgeschieden. MC Karbide haben eine hohe Härte von etwa 2000 HV. In pulvermetallurgisch hergestellten Kaltarbeitsstählen werden die Vanadiumkarbide durch ihren hohen Gehalt und ihre besonderen Eigenschaften zum Hauptträger des Verschleißwiderstandes. Dadurch werden deutlich höhere Standzeiten der Werkzeuge erzielbar.

Häufig werden die Kaltarbeitsstähle mit einer Härte von 60 bis 62 HRC (HRC ... Härte Rockwell C) eingesetzt.

Einige der wichtigsten Vertreter der ledeburitischen Kaltarbeitsstähle sind X210Cr12, X155CrVMo12-1, X110CrMo8-2, X110CrMoAl8-2, X100CrMo5, sowie die pulvermetallurgischen Stähle ~X250VCrMo10-6, ~X190VCrMo9-5, ~X250VCrMoCoW9-5-3-2.

Messerstähle haben ähnliche Anforderungen an Verschleißbeständigkeit und Schneidhaltigkeit wie Kaltarbeitsstähle, weshalb diese häufig auch als Messer eingesetzt werden. Zusätzlich spielt in vielen Anwendungen die Korrosionsbeständigkeit noch eine bedeutende Rolle, weshalb der Chromgehalt für diese Anwendungen weiter erhöht wird. Typisch sind Chromgehalte von 15 Gew.-% bis 18 Gew.-%. Da bei diesen Stählen ein Teil des Chroms nicht in Karbiden abgebunden wird, sondern weiter in der Eisenmatrix gelöst bleibt, ist er reaktiv

und kann an der Werkzeugoberfläche mit dem Sauerstoff aus der Luft reagieren. Das Reaktionsprodukt Chromoxid bildet dann eine dichte Oberflächenschicht mit einer Schichtdicke von wenigen Ångström, welche weitere chemische Reaktionen und somit Korrosion verhindern.

Bei den Messerstählen gibt es sowohl nicht ledeburitische als auch einige wenige ledeburitische Stähle. Ab einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,4 Gew.-% bis 0,6 Gew.-% ist in Wechselwirkung mit den jeweiligen karbidbildenden Legierungselementen in den einzelnen Stählen die Löslichkeitsgrenze erreicht, weshalb sich schon bei der Erstarrung der Schmelze die ersten Karbide ausbilden.

Zu den ledeburitischen Messerstählen gehören neben den oben besprochenen Kaltarbeitsstählen noch zusätzlich die Stähle X90CrMoV18, X105CrMo17, X105CrCoMo18-2.

Schnellarbeitsstähle zeichnen sich durch hohe Warmhärte und Verschleißbeständigkeit aus. Schnellarbeitsstähle weisen im Vergleich zu den Kaltarbeitsstählen einen höheren Gehalt an Sonderkarbidbildnern auf. Die Karbidbildung wird von den Elementen Wolfram, Molybdän und Vanadium übernommen. Chrom mit einem Gehalt von ca. 4 Gew.-% spielt hier eine untergeordnete Rolle. Für hohe Bearbeitungsgeschwindigkeiten und hohe Anforderung an die Warmfestigkeit werden auch noch höhere Gehalte an Kobalt von 5 Gew.-%, 8 Gew.-%, 10 Gew.-% oder mehr zugesetzt.

Wolfram bildet bevorzugt M₆C Karbide eines komplexen kubisch flächenzentrierten Gittertyps. M₆C bilden sich in den Schnellarbeitsstählen in einer fischgrätenartigen, eher groben Form aus, welche sich nachteilig auf die Zähigkeit auswirken.

Die Zugabe von höheren Gehalten an Molybdän führt zur Bildung von deutlich feineren M₂C Karbiden eines hexagonalen Gittertyps. Die M₂C Karbide aus der Erstarrung sind metastabil und zerfallen bei der Stahlherstellung (Glühen, Warmumformung) zu MC Karbiden und M₆C Karbiden.

Vanadium führt, wie bereits bei den Kaltarbeitsstählen beschrieben, zur Bildung von MC Karbiden.

Schnellarbeitsstähle haben eine eigene Nomenklatur. „HS“ steht als Symbol für „high speed steel“, „PM“ für die pulvermetallurgische Stahlherstellungsrouten. Die Legierungselemente werden in Prozentzahlen in der Reihenfolge Wolfram, Molybdän, Vanadium und Kobalt angegeben.

Die wichtigsten Schnellarbeitsstähle sind HS10-4-3-10, HS6-5-2, HS6-5-2-5, HS2-10-1-8 und die pulvermetallurgischen Stähle PM HS6-5-3, PM HS6-5-4, PM HS6-5-3-8 und PM HS10-2-5-8.

Über die pulvermetallurgische Stahlherstellungsrouten gibt es auch einige ledeburitische Kunststoffformenstähle, die ähnlich den Messerstählen eine auf den Anwendungsfall zugeschnittene Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Gegenüber den Messerstählen haben die ledeburitischen Kunststoffformenstähle einen deutlich höheren Karbidgehalt, ermöglicht durch die pulvermetallurgische Herstellungsrouten. Die Hauptlegierungselemente neben Kohlenstoff sind Chrom und Vanadium. Die Stähle enthalten daher M₇C₃ Karbide und MC Karbide.

Einige bedeutende pulvermetallurgischen Kunststoffformenstähle sind ~X190CrVMo20-4, ~X260CrVMo26-4, ~X230CrVMo14-9, ~X170CrVMo18-3.

Nitrieren ist ein thermochemisches Oberflächenverfahren, bei dem durch Zufuhr von Stickstoff eine Härtung der Oberfläche erfolgt. Es stehen mehrere Verfahren zur Verfügung je nach Mittel, das zur Nitrierung verwendet wird. Es gibt Gas-, Plasma-, Pulver- und Salzbadnitrierverfahren. Der Stickstoff wird an der Oberfläche aufgebracht und gelangt durch Diffusion ins Werkstoffinnere.

Dabei entsteht an der Oberfläche die sogenannte Verbindungsschicht. Bei unlegierten Stählen besteht die Verbindungsschicht aus Fe₄N und Fe₂₋₃N. Das Fe₄N Eisennitrid oder γ'-Nitrid hat eine kubisch dichte Kristallstruktur. Die Eisenatome bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Der Stickstoff besetzt die raumzentrierte Lücke der kubischen Zelle.

Das Fe₂-3N Eisennitrid oder ϵ -Nitrid hat eine hexagonal dichte Kristallstruktur. Bei legierten Stählen geht der Stickstoff bevorzugt mit den Elementen Titan, Aluminium, Vanadium, Chrom und Molybdän Verbindungen ein und bildet neue Nitridformen sogenannte Sondernitride.

Die durch den Transport von Stickstoff erzeugte Diffusionsschicht hat nur eine geringe Löslichkeit an Stickstoff. Im reinen Eisen ist sie mit 0,115 Gew.-% begrenzt. Bei höheren Stickstoffgehalten scheiden sich an bevorzugten Gitterplätzen γ' -Nitride aus. Bei legierten Stählen ist die Löslichkeit weiter abgesenkt und es scheiden sich Sondernitride aus.

Die Dicke der Diffusionsschicht wird als Nitrierhärte tiefe bezeichnet. Sie wird anhand des Härteprofils ermittelt. Als Grenzwert der Härte wird Grundwerkstoffhärte plus 50HV (HV...Härte Vickers) herangezogen. Die Diffusion und damit die Dicke der Diffusionsschicht ist stark (exponentiell) von der Temperatur und etwas vermindert (linear) von der Dauer abhängig. Die Nitriertemperatur ist wegen ungünstiger Phasenumwandlungen nach oben hin begrenzt und liegt bei unlegierten Stählen und Nitrierstählen bei 500°C bis 570°C. Bei Bauteilen aus hochlegierten Werkzeugstählen kommen noch weitere Faktoren dazu wie Verzug und Härteabfall, weshalb eine weitere Absenkung der Nitriertemperatur nötig sein kann. Bei unlegierten Stählen erreicht man in Abhängigkeit der Nitrierdauer ca. 0,3mm bis 0,8mm Nitrierhärte tiefe. Die Legierungselemente haben auch einen Einfluss auf die Diffusion, im speziellen die Transportgeschwindigkeit des Stickstoffs. In legierten Stählen sinkt die Nitrierhärte tiefe daher auf unter 0,1mm.

Sind im Stahl Kohlenstoff und Karbide vorhanden, tritt der Stickstoff auch mit diesen in Wechselwirkung. Beide Elemente - Stickstoff und Kohlenstoff - sind interstitielle Einlagerungsatome und treten in Wettbewerb um die günstigsten Gitterplätze. Eine hohe Konzentration an Stickstoff bewirkt ein Verdrängen des Kohlenstoffes, der ins Metallinnere diffundiert.

Der Stickstoff wechselwirkt auch mit den vorhandenen Karbiden. Durch das Verdrängen ins Innere stehen die Karbide nicht mehr im Gleichgewicht mit dem gelösten Kohlenstoff. Die Karbide beginnen sich am Rand aufzulösen. Der frei gewordene Kohlenstoff diffundiert ins Innere. Die metallischen Legierungselemente können bei Nitriertemperatur nur geringe Strecken diffundieren. Sie reagieren mit dem neu angelieferten Stickstoff und bilden Nitride. Auch der freie Kohlenstoff sucht sich bevorzugte Gitterstellen, wie Korngrenzen oder andere Gitterdefekte, um sich bei hohen Gehalten dort wieder als Karbide oft in Form von Eisen- oder Chromkarbiden auszuscheiden.

Die in den ledeburitischen Stählen vorhandenen Karbide zeigen unterschiedliches Verhalten auf das Eindiffundieren des Stickstoffs abhängig von der Größe und der Zusammensetzung der Karbide.

Vor dem Nitrieren werden die Bauteile aus ledeburitischen Werkzeugstählen gehärtet und angelassen. Dabei bilden sich etwa 10 bis 20µm große Sekundärhärtekarbide. Diese bewirken durch ihre Verspannung des Gitters die hohe Härte der Stähle typischerweise 55HRC bis 68HRC. Chemisch sind die Sekundärhärtekarbide Mischkarbide der vorhandenen karbidbildenden Legierungselemente in der jeweiligen Stahllegierung der Stöchiometrie MC oder M₂C. Im Gegensatz dazu sind die bereits aus der Schmelze ausgeschiedenen und bei der Warmumformung – Walzen und Schmieden – umgeformten und gebrochenen Karbide in einer Größe von 1 bis 50µm vorhanden. Während die feinen nanometergroßen Karbide sich schnell umwandeln, ist dies bei den großen Karbiden ein Vorgang der bei den Nitriertemperaturen mehrere Stunden dauert.

Eine wichtige Rolle spielt hier die Affinität der Elemente zueinander. Zu Kohlenstoff haben die Elemente Vanadium, Wolfram, Molybdän, Chrom und Eisen in der angegebenen Reihenfolge eine hohe Affinität. Zu Stickstoff haben die Elemente Vanadium und Chrom eine hohe Affinität und Molybdän und Eisen eine deutlich geringere. Wolfram hat keine in der Werkstofftechnik der

ledeburitischen Werkzeugstähle bedeutende Affinität zu Stickstoff.

Demzufolge reagieren die in den ledeburitischen Stählen vorhandene Karbide MC, M₂C, M₇C₃ und M₆C unterschiedlich auf das Eindiffundieren des Stickstoffes.

Die in den Kaltarbeits-, Messer- und Kunststoffformenstählen vorhandenen M₇C₃ neigen durch ihren hohen Gehalt an Chrom und dem teilweise vorhandenen Vanadium zu einem vollständigen Umwandeln in Nitride. MC Karbide mit dem Hauptlegierungselement Vanadium wandeln langsamer um, wobei zu unterscheiden ist zwischen den Schnellarbeitsstählen, deren MC Karbide durch höhere Anteile an Wolfram, Molybdän und Chrom entsprechend reaktionsträge sind, und den restlichen ledeburitischen Stählen, die neben Vanadium nur Chrom enthalten und schneller reagieren. Die von Haus aus metastabilen, molybdänreichen M₂C Karbide haben auch eine gewisse Neigung zum Reagieren, während die wolframreichen M₆C kaum mit Stickstoff reagieren.

Beim Vorhandensein einer größeren Anzahl von zur Umwandlung neigenden Karbiden werden größere Mengen an Kohlenstoff freigesetzt. Diese diffundieren weiter ins Innere und scheiden sich an Gitterfehlern wieder als Karbide aus. Die großen Mengen an freigesetzten Kohlenstoff führen zu einer vollständigen Belegung der früheren Austenitkorngrenzen durch plattenförmige Karbide und bilden ein durchgängiges Karbidnetzwerk. Dieses Netzwerk hat ungünstige versprödende Eigenschaften, da es die Eisenmatrix vollständig unterbricht. Bei höheren Belastungen des Bauteils beim Einsatz kann es zu Ausbrüchen entlang des Netzwerkes kommen und damit einen vorzeitigen Ausfall der Bauteile bewirken.

Fig 1 veranschaulicht das Gefüge eines pulvermetallurgisch hergestellten, ledeburitischen, nitrierten Werkzeugstahles mit Netzwerkbildung (A), und mit einem Ausbruch (B) und dem Erscheinungsbild (C) eines Ausbruchs an der Oberfläche des Stahls.

Diese Versprödung ist auch am Härteverlauf zu beobachten. Bei einem günstigen Nitrierergebnis kommt es zu einem konstanten Härteabfall von der Oberfläche nach innen. Bei einer Netzwerkbildung steigt die Härte von der Oberfläche nach innen zuerst noch weiter an, wodurch auch die versprödende Wirkung begründet ist, bevor es zu einem Abfall kommt.

Fig. 2 veranschaulicht den Härteverlauf mit Netzwerk (obere Kurve) und ohne Versprödung (untere Kurve) dabei ist HV ... Härte Vickers und x ... Abstand von der Werkstückoberfläche in μm .

Plasmanitrieren ist für ledeburitischen Werkzeugstähle das bevorzugte Nitrierverfahren, da der Nitrierprozess damit am besten kontrolliert und gesteuert werden kann. Üblicherweise werden beim Plasmanitrieren N_2 Gehalte von 20 Vol.-% bis 80 Vol.-% eingestellt. Der Rest ist Wasserstoff. Eine Nitrierdauer von 10h bis 80h ist üblich. Dazu kommen noch ein Gasdruck von wenigen mbar (etwa 2 bis 3mbar) und die Parameter der Plasmabildung (Strom, Spannung, Impulsdauer, Impulspause, ...). Häufig wird die Nitrierung in verschiedenen Programmschritten durchgeführt, bestehend aus dem Aufheizen, Sputtern, Nitrieren und Abkühlen.

Gibt es Probleme mit Versprödungen wird bei höher legierten Stählen das N_2/H_2 Verhältnis vermindert bis das Nitrierergebnis das gewünschte Ergebnis zeigt. Zeigen die ledeburitischen Werkzeugstähle das Verhalten der Netzwerkbildung, ist auch eine Verringerung des N_2 -Gehaltes auf 3 Vol.-% oder 1 Vol.-% nicht ausreichend. Sobald Stickstoff eindiffundiert, erfolgt die Freisetzung des Kohlenstoffes und die Netzwerkbildung an den Korngrenzen.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es ein verbessertes Nitrierverfahren für Bauteile aus ledeburitischen Werkzeugstählen zu schaffen.

Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäß wird dies mit einem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Zugabe von Kohlenstoff während des Nitrierens der ledeburitischen Werkzeugstähle.

Bevorzugt wird der Kohlenstoff zugeführt, wenn bzw. sobald die Nitriertemperatur erreicht ist.

Bevorzugt wird Stickstoff bereits zugeführt, wenn mit dem Aufheizen begonnen wird.

Bevorzugt wird Kohlenstoff mit einem Hilfsgas zugeführt.

Bevorzugt beträgt der Anteil des Kohlenstoffs im Nitriergas (Gasgemisch in der Nitrieranlage) mindestens 1 Gew.-%.

Besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Kohlenstoffs im Nitriergas (Gasgemisch in der Nitrieranlage) zwischen 2 und 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 Gew.-%.

Bevorzugt wird, dass Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder als Kohlenwasserstoff (C_xH_y) zugeführt wird. Der Kohlenwasserstoff ist bevorzugt gasförmig. Der Kohlenwasserstoff ist besonders bevorzugt Methan (CH_4).

Beim Gasnitrieren kann CO_2 als Kohlenstoffträger verwendet werden.

Beim Plasmanitrieren wird bevorzugt CH_4 verwendet.

Die Zugabe von weiteren Hilfsgasen ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht ausgeschlossen.

Das Verfahren umfasst bevorzugt einen Reinigungszyklus, welcher in Folge beschrieben wird.

Durch die Zugabe der relativ großen Menge an Kohlenstoff (CH_4 beim Plasmanitrieren, CO_2 beim Gasnitrieren) wird der Ofeninnenraum mit Kohlenstoff kontaminiert (nach einiger Zeit ist überall im Ofen Grafit zu sehen). Diese

Kohlenstoffablagerungen beeinträchtigen den nachfolgenden Nitrierprozess und die Qualität entgleitet. Die Härte der Nitrierschicht fällt deutlich und relativ rasch ab, wodurch schon bei der dritten Fertigungscharge die Härtevorschriften nicht mehr eingehalten werden können.

Um dies zu verhindern, ist es für das Nitrieren der ledeburitischen Werkzeugstähle notwendig zwischen den Chargen einen sogenannten Reinigungszyklus zu fahren. Bei diesem wird der Ofen ohne Werkstücke und ohne Zugabe von Kohlenstoff gefahren, damit der Kohlenstoff durch abtragende Wirkung des Gases (Sputtern mit dem entstehenden Plasma) aus der Anlage wieder entfernt werden kann. Beim Reinigungszyklus wird bevorzugt ein Gasgemisch aus H_2 , N_2 und Ar (Argon) verwendet. Beim Reinigungszyklus können geeignete Parameter der Nitrieranlage verwendet werden, welche sich von den Parametern des Nitriervorgangs unterscheiden können. Geeignete Parameter sind dem Fachmann geläufig oder lassen sich durch Versuch ermitteln.

Bevorzugt wird, dass für jede Stahlsorte eine eigene Nitriercharge gefahren wird, also nur sortenrein chargiert wird. Dadurch können die Nitrierparameter für jede Stahllegierung optimiert werden für einen homogenen und gleichbleibenden Qualitätsstandard. Geeignete Parameter und deren Optimierung hängen von der Nitrieranlage und den Eigenschaften der zu nitrierenden Bauteile ab und lassen sich durch Versuch ermitteln. Da es sehr schwierig ist, beim Nitrieren der ledeburitischen Stähle ein enges Qualitätsfenster einzuhalten, wird in einer Ausführungsvariante der Erfindung ein sogenanntes Vornitrieren durchgeführt.

Das Vornitrieren findet statt, wenn der Ofen und die Charge, in Form der eingelegten Bauteile, bereits auf Haltetemperatur sind. Das Vornitrieren erfolgt bevorzugt über eine Dauer von ein bis zehn Stunden, besonders bevorzugt von ein bis drei Stunden. Dies ist variabel für den jeweiligen Werkstoff oder den Zustand des Ofens. Beim Vornitrieren wird noch ohne Zugabe von Kohlenstoff nitriert. Mit diesem Prozessschritt wird sichergestellt, dass eine ausreichende Menge an Stickstoff an der Bauteiloberfläche für den Transport ins Innere zur Verfügung steht, bevor Kohlenstoff zugesetzt wird. So wird ein hohes Härteniveau sichergestellt. Kohlenstoff hat eine bremsende Wirkung auf das

Eindiffundieren des Stickstoffs, da sich beide die gleichen Gitterplätze teilen und so in Konkurrenz zu einander stehen. Somit ist in einer Ausführungsvariante vorgesehen, dass Kohlenstoff zu einem späteren Zeitpunkt nach Erreichen der Nitriertemperatur bzw. Haltetemperatur zugeführt wird. Bevorzugt wird der Kohlenstoff ein bis zehn Stunden nach Erreichen der Nitriertemperatur zugeführt. Besonders bevorzugt wird der Kohlenstoff ein bis drei Stunden nach Erreichen der Nitriertemperatur zugeführt.

Bevorzugt wird, dass die Härte der nitrierten Bauteile nach Entnahme aus der Nitrieranlage kontrolliert wird und die Nitrierparameter bei Abdriften des Zustandes der Nitrieranlage neu angepasst werden, wenn die Härte an eine untere Freigabegrenze abfällt. Das Anpassen der Nitrierparameter bei Feststellung eines Drifts ist ein Vorgang, welchen ein Fachmann auf dem Gebiet des Nitrierens bekannt ist.

Vorteilhaft am gegenständlichen Verfahren ist, dass trotz Vorhandensein von MC, M₂C und M₇C₃ Karbiden keine Netzwerkbildung und Versprödung auftritt, die im Einsatzfall zu vorzeitigem Bauteilausfall führen kann.

Dies wird durch den Eingriff in den kinetischen Vorgang der Umwandlung der Karbide in Nitride und insbesondere deren Verlangsamung erreicht.

Bei den ledeburitischen Werkzeugstählen handelt es sich bevorzugt um Kaltarbeitsstähle, Messerstähle oder Kunststoffformenstähle.

Bevorzugt werden die Kaltarbeitsstähle, Messerstähle oder Kunststoffformenstähle gehärtet und angelassen werden, bevor diese nitriert werden.

Bevorzugt handelt es sich bei den nitrierten Bauteilen um Sperrringe, Druckringe oder anderen Sperrenteilen oder um Schnecken für die Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine.

Bevorzugt handelt es sich bei den ledeburitischen Werkzeugstählen um pulvermetallurgisch hergestellte, ledeburitische Kunststoffformenstähle.

Bevorzugt handelt es sich bei den ledeburitischen Werkzeugstählen um X105CrCoMo18-2 oder ~X190CrVMo20-4 oder ~X260CrVMo26-4.

Die Erfindung betrifft zudem Bauteile aus ledeburitischen Werkzeugstahl, welche nach dem gegenständlichen Verfahren nitriert wurden und sich dadurch auszeichnen, dass diese im Randbereich einen Kohlenstoffgehalt von zumindest 0,4 Gew.-% aufweisen.

Die Erfindung wird Anhand von Figuren veranschaulicht.

Fig. 1 veranschaulicht das Problem der Netzwerkbildung beim Stand der Technik.

Fig. 2 veranschaulicht das Problem der Versprödung beim Stand der Technik.

Fig. 3 veranschaulicht Parameter des gegenständlichen Nitrierverfahrens.

Zu den Fig. 1 und 2 wurde bereits weiter oben bei den Ausführungen zum Stand der Technik Bezug genommen.

In Folge wird das gegenständliche Verfahren unter Bezugnahme auf Fig. 3 erläutert.

Wie aus dem Stand der Technik bekannt, werden beim gegenständlichen Verfahren die zu nitrierenden Bauteile in die Nitrieranlage gegeben und für die Nitrierdauer in dieser belassen. Die Nitrierdauer beträgt dabei einige Stunden (beispielsweise zwischen 10 und 80h). Die Dauer ist davon abhängig, welche Nitriertiefe beim Bauteil gewünscht wird.

Die Nitriertemperatur beträgt beim gegenständlichen Verfahren bevorzugt zwischen 450 und 540 °C.

Wie nach dem Stand der Technik bekannt, kann der Druck beim Nitrieren eingestellt werden. Im Fall von Plasmanitrieren können bekannte Eingriffe in die Parameter (Strom, Spannung, Impulsdauer, Impulspause, ...) erfolgen und/oder verschiedene

Programmschritte durchgeführt werden, bestehend aus dem Aufheizen, Sputtern, Nitrieren und Abkühlen. Jeder der Programmschritte kann weiter unterteilt und die Parameter angepasst werden.

Wie nach dem Stand der Technik bekannt ist, können Hilfsgase dem Stickstoff zugemischt werden.

Erfindungsgemäß ist nun vorgesehen, dass das Nitrierverfahren auf ledeburitischen Werkzeugstählen angewandt wird und die dabei resultierenden Probleme damit verhindert werden, indem während dem Nitrieren Kohlenstoff zugeführt wird.

Der Kohlenstoff verhindert, dass oberflächennahe Karbide in Nitride umgewandelt werden.

Wenn kein Kohlenstoff zugegeben wird, erfolgt in der Randschicht des nitrierten Bauteils eine Reduktion des Kohlenstoffgehalts auf null. Mit dem gegenständlichen Verfahren wird erreicht, dass in der Randschicht ein Kohlenstoffgehalt von zumindest 0,4 Gew.-% verbleibt.

Fig. 3 veranschaulicht den zeitlichen Ablauf des Nitrierens.

Nach Beladen der Anlage mit den zu nitrierenden Bauteilen werden zum Zeitpunkt t_0 die Luft abgepumpt, dann Stickstoff sowie Hilfsgase im mbar-Bereich zugeführt und das Aufheizen beginnt.

Zum Zeitpunkt t_1 oder später wird Kohlenstoff in Form von CH_4 zugeführt. Auch der Anteil an Stickstoff wird auf Kosten von Wasserstoff erhöht. Wie dargestellt kann die Zugabe von CH_4 sprunghaft erfolgen. Eine allmähliche Erhöhung des Gehalts ist aber nicht ausgeschlossen.

Bevorzugt wird CH_4 erst nach oder exakt bei Erreichen der gewünschten Nitriertemperatur zugegeben. Eine Zugabe vor Erreichen der gewünschten Nitriertemperatur ist aber nicht ausgeschlossen.

Bevorzugt bleiben der Stickstoffgehalt und der CH_4 Gehalt über den weiteren Verlauf konstant. Er kann aber auch variiert werden.

Bevorzugt bleiben der Stickstoffgehalt und der CH₄ Gehalt bis zum Beginn des Abkühlens zum Zeitpunkt t₂ konstant. Er kann aber auch variiert werden.

Bevorzugt bleiben der Stickstoffgehalt und der CH₄ Gehalt bis zum abgeschlossenen Abkühlen der Nitrieranlage konstant. Zum Zeitpunkt t₃ kann die Nitrieranlage geöffnet und die Bauteile entnommen werden.

Beim gegenständlichen Verfahren können als weitere Hilfsgase Wasserstoff (H₂) und Argon (Ar) zugegeben werden. Die Zugabe erfolgt bevorzugt zum Zeitpunkt t₀ und kann später variiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nitrieren von Bauteilen aus ledeburitischen Werkzeugstählen, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitrieren mit Zugabe von zumindest 1 Gew.-% Kohlenstoff zum Nitriergas erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffdioxid oder als Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Methan, zugeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Kohlenstoff im Bereich von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 3 bis 4 Gew.-% zum Nitriergas erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoff nach Erreichen der gewünschten Nitriertemperatur zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoff ein bis zehn Stunden, bevorzugt ein bis drei Stunden nach dem Zeitpunkt des Erreichens der gewünschten Nitriertemperatur zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitrieren über einen Zeitraum von 10 bis 80h erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitrieren bei einer Temperatur von 450 °C bis 540 °C erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den ledeburitischen Werkzeugstählen um Kaltarbeitsstähle, Messerstähle oder Kunststoffformenstähle handelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaltarbeitsstähle, Messerstähle oder Kunststoffformenstähle gehärtet und angelassen werden, bevor diese nitriert werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitrieren bei einer Temperatur von 450 °C bis 510 °C erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den nitrierten Bauteilen um Sperrringe, Druckringe oder anderen Sperrenteilen oder Schnecken für die Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine handelt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den ledeburitischen Werkzeugstählen um pulvermetallurgisch hergestellte, ledeburitische Kunststoffformenstähle handelt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den ledeburitischen Werkzeugstählen um X105CrCoMo18-2 oder ~X190CrVMo20-4 oder ~X260CrVMo26-4 handelt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass nach jedem Nitriervorgang ein Reinigungszyklus ausgeführt wird, bei welchem die leere Nitrieranlage, also ohne eingelegte Bauteile, ohne Zugabe von Kohlenstoff betrieben wird, sodass eine Abtragung des in der Nitrieranlage angelagerten Kohlenstoffs erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass beim Reinigungszyklus ein Gasgemisch aus H₂, N₂ und Ar verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass für jede Stahlsorte eine eigene

Nitriercharge gefahren wird, also nur sortenrein chargiert wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Härte der nitrierten Bauteile nach Entnahme aus der Nitrieranlage kontrolliert wird und die Nitrierparameter bei Abdriften des Zustandes der Nitrieranlage neu angepasst werden, wenn die Härte an eine untere Freigabegrenze abfällt.
18. Bauteil aus ledeburitischen Werkzeugstahl, welches gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17 nitriert wurde, dadurch gekennzeichnet, dass dieses im Randbereich einen Kohlenstoffgehalt von zumindest 0,4 Gew.-% aufweist.

Fig. 1

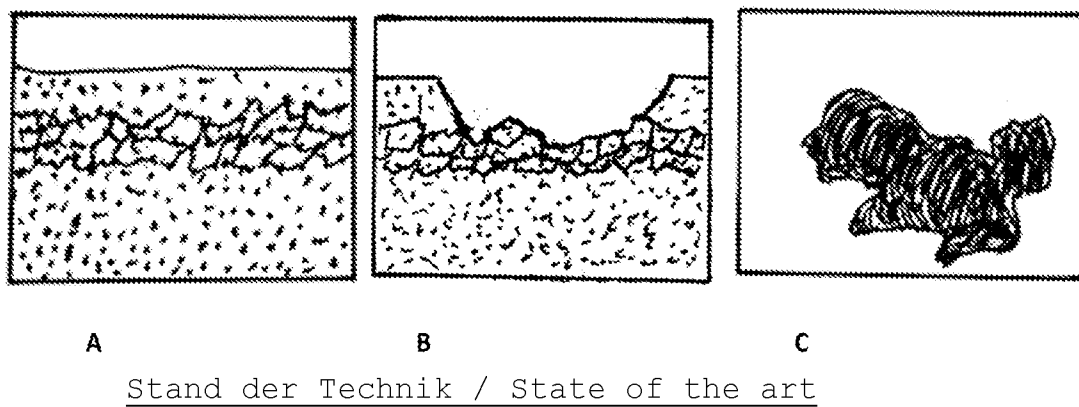
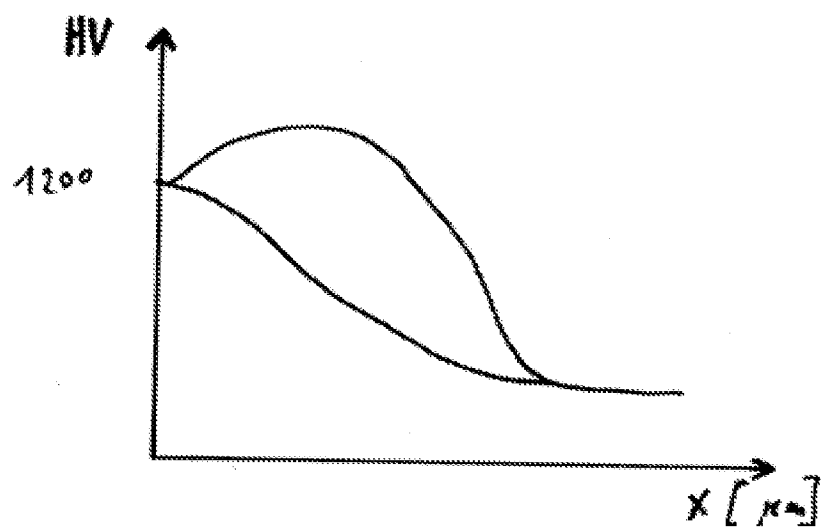


Fig. 2



Stand der Technik / State of the art

Fig. 3