



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1603 44

Int.Cl.³

3(51) C 23 C 5/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) AP C 23 C/ 2312 074
31) 163,142(22) 26.06.81
(32) 26.06.81(44) 01.06.83
(33) US

71) siehe (73)
 72) BROWN, HARRY J.;US;
 73) UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK;US;
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

54) VERFAHREN ZUR OBERFLAECHEHAERTUNG EINES AUF EISEN BASIERENDEN LEGIERUNGSSUBSTRATS

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenhärtung eines auf Eisen basierenden Legierungssubstrates für die Behandlung von Maschinenverschleisteilen, wie Schneidwerkzeugen, Hmmer, Zähnen von erdbewegenden und -grabenden Anlagen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem kostensparend eine hrtebeschichtete Oberfläche mit herausragender Härte und Verschleißfestigkeit hergestellt werden kann. Erfindungsgemäß wird als härtendes Material eine Zusammensetzung verwendet, die im wesentlichen aus chemisch gebundenem Vanadium, Chrom und Kohlenstoff besteht, wobei die Gewichtsverhältnisse ungefähr zwischen 80-20% VC und 20-80% Cr₃C₂ liegen, und von 0 bis ungefähr 15 Gew.-% in dem Aggregat aus Kobalt, Eisen, Nickel und Molybdän. Die Zusammensetzung liegt in Form eines kaltgesinterten festen Materials in Partikelform vor und enthält vorwiegend Chromkarbid in fester Lösung mit Vanadinkarbid, wobei die Bindung zwischen der Oberfläche und dem härtenden Material durch ein elektrisches Schweißverfahren erreicht wird.

Verfahren zur Oberflächenhärtung eines auf Eisen basie-
renden Legierungssubstrats

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenhärtung eines auf Eisen basierenden Legierungssubstrats durch Bildung einer Verbindung zwischen dieser Oberfläche und einem härtenden Material.

Das Verfahren wird in vielerlei Anwendungsbereichen genutzt. Insbesondere wird es angewandt zur Vergütung von Maschinenverschleißteilen wie Schneidwerkzeugen, Hämmern und dergleichen oder etwa von Zähnen erdbewegender und -grabender Anlagen, um deren Verschleißfestigkeit zu erhöhen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Härtebeschichten ist ein weithin bekanntes Verfahren, welches im wesentlichen darin besteht, daß einem metallischen Träger, wie beispielsweise einem Eisenlegierungs-Trägerstoff, eine Metallschicht aufgetragen wird, die wesentlich härter als das Basismetall ist. Dieses Verfahren wird in vielerlei Anwendungsbereichen genutzt, um die Härte und Verschleiß- oder Abriebfestigkeit des Basismetalls zu verbessern. So kann beispielsweise mit Hilfe dieses Verfahrens eine Härteschicht auf die Oberfläche verschiedenartiger Maschinenverschleißteile, wie etwa von Schneidwerkzeugen, Hämmern und dergleichen oder etwa von Zähnen erdbewegender und -grabender Anlagen aufgebracht werden.

231207 4

- 2 -

Bislang sind die bei diesem Verfahren verwendeten Härteschichtsubstanzen zumeist aus einer Gruppe von Metallkarbiden und Metallkarbidgemischen, wie beispielsweise etwa Karbiden von Wolfram, Titanium, Tantal, Chrom, Vanadium und Zirkonium - um nur einige zu nennen - ausgewählt worden. Diese Härteschichtstoffe haben sich in den meisten Anwendungsfällen als befriedigend geeignet erwiesen, um metallischen Trägern verbesserte Verschleiß- und Schlagfestigkeit zu verleihen.

In den letzten Jahren ist Wolframkarbid auf Grund seiner ausgezeichneten Härte und Verschleißfestigkeit am häufigsten als Härteschichtmaterial verwendet worden. Wolframkarbid ist indes ein teures Material und weist überdies gewisse Nachteile auf. So muß beispielsweise auf Grund der hohen Dichte von Wolframkarbid eine verhältnismäßig große Masse an Material eingesetzt werden, um eine ausreichende Härtebeschichtung des Trägermetalles zu erreichen.

Im Bemühen um Überwindung dieser Einschränkungen ist vorgeschlagen worden, Gemische von Wolframkarbid mit anderen Metallkarbiden wie etwa Vanadiumkarbid und Trichromdikkarbid als Härtungsmittel zu verwenden. Bis in die jüngste Zeit sind diese Härtungsmittel durch mechanisches Vermischen feinverteilter Partikel der Metallkarbide mit geeignetem oder ohne geeignetes Bindemittel hergestellt worden.

Die US-PS 4 055 742 nach H. J. Brown et al. vermittelt ein verbessertes Verfahren der Härtebeschichtung eines metallischen Trägerstoffes, wobei eine aus feinverteilten Partikeln bestehende Zusammensetzung von chemisch gebundenem Vanadium und Kohlenstoff sowie von in Fest-

231207 4

- 3 -

stofflösung vorliegendem Wolfram auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht wird.

Ein besonderer Vorteil dieser verbesserten Methode besteht darin, daß die VC-WC-Festkörperlösung nicht dazu neigt, in die geschmolzene Metallmatrix abzuwandern, sondern daß sie sich vielmehr weitgehend gleichmäßig darauf verteilt und daß so im Ergebnis die verfestigte Auflage ausgezeichnete Härte- und Verschleißfestigkeitseigenschaften aufweist.

Die US-PS 4 162 392 nach H. J. Brown et al. offenbart eine weitere verbesserte Methode des Härtebeschichtens eines metallischen Trägerstoffes unter Verwendung einer aus feinverteilten Partikeln bestehenden Zusammensetzung von chemisch gebundenem Vanadium, Wolfram und Kohlenstoff in Masseverhältnissen von 0,75 VC - 0,25 WC gemeinsam mit etwa 5 bis etwa 40 Masse-% Trichromdikarbid. Das Trichromdikarbid kann in der Zusammensetzung als ein freies Karbid vorliegen, es kann aber auch teilweise oder vollständig mit der VC-WC-Feststofflösung chemisch verbunden vorhanden sein. Dieser Härteschichtstoff ist ebenfalls geeignet, eine Auflage zu erzeugen, die in ihrer Verschleißfestigkeit zumindest der durch alleinigen Wolframkarbideinsatz gewonnenen Auflage vergleichbar ist, wobei auf Grund der Verwendung verhältnismäßig großer Anteile der weniger teuren Chromkarbide noch eine beträchtliche Kosteneinsparung erreicht wird.

Es wäre in hohem Maße wünschenswert, noch größere Mengen an Trichromdikarbid in der partikulären Zusammensetzung zu verwenden, wenn dem nicht die Tatsache entgegenstünde, daß bei einem Ansteigen der Trichromdikarbidgehalte auf über 40 Masse-% die Abriebfestigkeit der mittels her-

231207 4

- 4 -

kömmlicher Elektroschweißtechniken aufgetragenen Härteschicht schlagartig abnimmt. Die genaue Ursache für diese plötzliche Änderung der Verschleißfestigkeit ist noch nicht ermittelt; gleichzeitig ist festzustellen, daß durch herkömmliches Autogenschweißen aufgetragene Härteschichten aus der gleichen partikulären Zusammensetzung mit hohem Trichromdikarbidgehalt eine hervorragende Verschleißfestigkeit aufweisen, welche jenen Härteschichten vergleichbar ist, die unter alleinigem Wolframkarbideinsatz gefertigt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Oberflächenhärtung eines auf Eisen basierenden Legierungssubstrats zur Herstellung einer härtebeschichteten Oberfläche mit herausragender Härte und Verschleißfestigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein geeignetes Material aufzufinden, das zur Oberflächenhärtung eines auf Eisen basierenden Legierungssubstrats zur Verbesserung seiner Verschleißfestigkeit geeignet ist.

Erfindungsgemäß wird ein Material verwendet, welches Vanadiumkarbid und Trichromdikarbid in Feststofflösung enthält und vermittelt konventioneller Autogen- oder Elektroschweißtechniken eine Härteschicht-Oberfläche von vorzüglicher Härte und Verschleißfestigkeit auch in jenen Fällen erzeugt, in denen der Härtungsstoff vorwiegend Trichromdikarbid enthält.

231207 4

- 5 -

Insbesondere wird erfindungsgemäß ein neues und verbessertes Verfahren des Härtebeschichtens eines metallischen Trägerstoffes wie beispielsweise eines Eisenlegierungs-Trägerstoffes zur Verfügung gestellt, welches darin besteht, daß unter Anwendung herkömmlicher Autogen- oder Elektroschweißtechniken ein fester Härteschichtstoff auf die Oberfläche des metallischen Trägermaterials aufgebracht wird, wobei dieser Härteschichtstoff im wesentlichen aus chemisch gebundenem Vanadium, Chrom und Kohlenstoff in Masseanteilen von etwa 80... 20 % VC und 20...80 % Cr_3C_2 allein oder gemeinsam aggregiert mit bis zu etwa 15 Masse-% Kobalt, Eisen, Nickel und Molybdän besteht. Darüber hinaus kann der Härteschichtstoff Wolframkarbid in kleineren Anteilen von bis zu etwa 5 Masse-% an der Gesamt-Zusammensetzung entweder in mechanischer Beimischung oder mit dem VC- Cr_3C_2 chemisch verbunden enthalten.

Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Herstellung einer Härteschicht-Oberfläche auf einem Metallträger wie beispielsweise einem Eisenlegierungs-Trägerstoff unter Anwendung herkömmlicher Elektroschweißtechniken, wobei ein Härtungsmittel eingesetzt wird, welches sowohl Vanadiumkarbid als auch Trichromdikarbid in Feststofflösung enthält und welches Cr_3C_2 in einem Anteil von mehr als 50 Masse-% am Gesamt-Härtungsmittel aufweist.

Das in der oben erwähnten Härtemittel-Zusammensetzung vorliegende Vanadiumkarbid wird als VC ausgewiesen, wenngleich in Wirklichkeit der Kohlenstoff auf einer Stufe gehalten wird, welche einem Karbid von $\text{VC}_{0,89}$ oder wenig darüber entspricht, um eine gewisse Entkohlung zu ermöglichen.

231207 4

- 6 -

Die vorliegende Erfindung soll im folgenden mit speziellem Bezug auf die im Bildteil enthaltenen Mikrophotografien detaillierter beschrieben werden. Diese Fotografien zeigen Elektronenmikrosonden-Analysen von geschweißten Härteschichten, die unter Verwendung von Härtungsmittel hergestellt wurden, welches Vanadiumkarbid und Trichromdikaarbid in Feststofflösung enthielt.

Die Abbildungen 1 (a)...(f) veranschaulichen eine Elektronenmikrosonden-Analyse, die in 400facher Vergrößerung an einer durch konventionelle Elektroschweißtechniken hergestellten Auflage eines Härtungsmittels aus 96 (80 $\text{VC}_{0,89}$ 20 Cr_3C_2) 2 Ni - 2 Mo vorgenommen wurde.

Die Abbildungen 2 (a)...(f) veranschaulichen in 400facher Vergrößerung die Elektronenmikrosonden-Analyse einer in ähnlicher Weise hergestellten Auflage, deren Härtungsmittel jedoch 96 (25 $\text{VC}_{0,89}$ 75 Cr_3C_2) 2 Ni - 2 Mo enthielt.

Die Abbildungen 3 (a)...(d) zeigen in 800facher Vergrößerung die Elektronenmikrosonden-Analyse einer in ähnlicher Weise hergestellten Auflage, deren Härtungsmittel jedoch 75 $\text{VC}_{0,9}$ 25 Cr_3C_2 enthielt.

Die Abbildungen 4 (a)...(d) zeigen in 800facher Vergrößerung die Elektronenmikrosonden-Analyse einer in ähnlicher Weise hergestellten Auflage, deren Härtungsmittel 25 $\text{VC}_{0,9}$ 75 Cr_3C_2 enthielt.

Die Abbildungen 5 (a)...(d) zeigen in 800facher Vergrößerung die Elektronenmikrosonden-Analyse einer in ähnlicher Weise hergestellten Auflage, deren Härtungsmittel 50 $\text{VC}_{0,9}$ 50 Cr_3C_2 enthielt.

231207 4

- 7 -

Die Abbildungen 6 (a)...(f) zeigen die 500fach vergrößerte Elektronenmikrosonden-Analyse einer durch herkömmliche Autogenschweißtechniken hergestellten Auflage, bei der ein Härtungsmittel aus $25 (V_{0,75}W_{0,25}C + 3 \% Co) - 75 Cr_3C_2$ verwendet wurde.

Die Abbildungen 7 (a)...(f) zeigen die 500fach vergrößerte Elektronenmikrosonden-Analyse einer Auflage aus dem bereits im obigen Beispiel (Abb. 7 a...f) genannten Härtungsmittel, wobei in diesem Falle das Aufschweißen mittels herkömmlicher Elektroschweißtechniken vorgenommen worden war.

Das in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendete Härtungsmittel kann durch verschiedene im Fachgebiet weithin bekannte Techniken zubereitet werden. So kann das Mittel beispielsweise durch Vermischen feinverteilter Partikel der Rohstoffe wie etwa Vanadium, Chrom, Kohlenstoff, Nickel und Molybdän in den passenden stöchiometrischen Mengenanteilen, durch Kaltpressen der partikulären Mischung zu kleinen Pellets und anschließendes Brechen der Pellets zu einem Granulat hergestellt werden. Die Granalien werden dann in einem Vakuum oder in einer reaktionsschwachen Atmosphäre bei hohen Temperaturen (z. B. etwa $1400^{\circ}C$) über eine Zeitspanne hinweg gesintert, welche ausreicht, um die Granalien zusammenzuschmelzen. Anderenfalls kann das Härtungsmittel durch Schmelzen des partikulären Gemisches in einem elektrischen Hochtemperatur-Lichtbogenofen und anschließendes Zerkleinern des verfestigten Produktes zwecks Bildung eines feinverteilten körnigen Härteschichtmaterials hergestellt werden.

231207 4

-8 -

Eine spezielle Verkörperung der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Auftragschweißstab in herkömmlicher Form, der zum Auftragschweißen von Eisen und metallischen Trägerstoffen auf der Grundlage von Eisenlegierungen verwendet werden kann. Ein derartiger Schweißstab besteht aus einem metallischen Mantel bzw. einer Röhre (üblicherweise aus Eisen oder Stahl) und der darin enthaltenen Härtungssubstanz gemäß vorangegangener Beschreibungen.

Das Verfahren des Auftragschweißens in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung kann unter Anwendung bekannter Techniken des Autogen- und Elektroschweißens, wie beispielsweise des in der "Meistertabelle der Schweißverfahren" - Amerikanische Vereinigung für Schweißtechnik (1969) beschriebenen Autogenschweißens, des Lichtbogensschweißens sowie anderer dort genannter Techniken durchgeführt werden, wobei geeignete Fließmittel wie beispielsweise etwa Silikamangan oder Borax Verwendung finden.

Das Härtebeschichten gemäß vorliegender Erfindung kann des weiteren unter Nutzung des bekannten Plasma-Flammspritzens oder anderweitig bekannter Beschichtungstechniken vorgenommen werden.

Eine besonders vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung sind jene Praktiken des Härtebeschichtens, welche darin bestehen, daß eine Puddel aus geschmolzener Eisenlegierung (wie z. B. Stahl) auf dem Trägerstoff gebildet wird und die Partikel (wie z. B. die Granalien) des Härteschichtmaterials - etwa in einer Siebgröße von 12...80 - in die Puddel hineingetropft werden, um nach Verfestigung des Puddel eine Härteschicht zu ergeben, die aus einer Stahlmatrix besteht, in welcher die Par-

231207 4

- 9 -

tikel des Härtungsmittels gemäß vorliegender Erfindung gleichmäßig verteilt und eingeschlossen vorliegen. Beispiele für derartige Praktiken sind "Mengen"-TIG- (Wolfram-Schutzgas) und -MIG- (Metall-Schutzgas)-Techniken, bei denen das Härtungsmittel in eine kleinere Metallpuddel getropft wird.

Beim Härtebeschichten von Metall-Trägerstoffen gemäß vorliegender Erfindung vermittelt der oben erwähnten konventionellen Techniken gehen Metall-Trägerstoff und Härtungsmittel eine metallurgische Bindung ein.

Die resultierende Härteschicht-Auflage besteht aus einer Matrix aus Eisen oder niedriglegiertem Metall auf Eisengrundlage, in welche die Partikel des Härtungsmaterials der vorliegenden Erfindung durch metallurgische Bindung eingebettet sind.

Bei Auftragen auf einen hochlegierten Trägerstoff wie etwa Hadfield-Stahl liefert das Härtungsmittel der vorliegenden Erfindung eine Oberflächenauflage, die in ihrer Verschleißfestigkeit hinter der Auflage auf niedriglegierten Stählen zurücksteht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Verschleißfestigkeit durch Kalthärtung der Oberfläche verbessert werden kann.

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die praktische Umsetzung der vorliegenden Erfindung veranschaulichen.

Ausführungsbeispiel I

Die nachstehenden Stoffe wurden verwendet, um eine kaltgepreßte, gesinterte Härteschicht-Zusammensetzung aus 96 Masse-% (80 % VC_{0,9} 20 Cr₃C₂) 2 Masse-% Ni und 2 Masse-% Mo für den Einsatz im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu gewinnen:

- (a) 487,1 g einer handelsüblichen Substanz (Union Carbide Corporation) mit einem Gehalt von gemischtem V₂C + VC der Maschenweite 65 und darunter mit folgenden Analysewerten: 84,55 % V

13,62 % C

1,10 % O

im Feuchtegleichgewicht sowie mit unmaßgeblichen Verunreinigungen.

- (b) 42,2 g Graphitpulver, 200er Siebgröße und feiner

- (c) 13,0 g Nickelpulver, Siebfeinheit 123, der Firma Alcan Metals

- (d) 13,0 g Molybdän-Metallpulver (4 Mikron) der Firma Amax

- (e) 108,7 g metallisches Chrom der Siebgröße 65 und feiner. Das Chrom bestand aus 99,48 % Cr, 0,52 % O.

Die Pulver wurden in eine 2,2-l-Kugelmühle mit 4550 g Kugeln von 6,35 mm Durchmesser eingebracht und 88 h lang bei 110 U/min vermahlen. Danach wurde das Material bei 50 t Preßdruck in einer Pelletiermatrize zu Pellets mit 50,8 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Pellets wurden zu Granalien zerkleinert. Die Granalien wurden in Graphit-schiffchen eingebracht und 2 h lang einem Vakuum bei 1400 °C ausgesetzt. Die Granalien wurden oberflächlich aneinander gebunden, konnten jedoch unter Einsatz eines Backenbrechers leicht separiert werden. Unabhängig vom

231207 4

- 11 -

darin enthaltenen Ni bildete sich das Härtungsmittel aus chemisch gebundenem Vanadium, Chrom, Molybdän und Kohlenstoff. Das Material zeigte folgende Masseanteile:

V	= 62,21 %	Cr	= 16,22 %
Fe	= 1,00 %	Ni	= 2,00 %
Mo	= 1,99 %	C	= 15,09 %
O	= 0,25 %	N	= 0,46 %

Das in der oben beschriebenen Weise zubereitete kaltgepreßte und gesinterte Material wurde als Härtungsmittel verwendet. Zusätzliches Granulat wurde durch Einsatz variierender Mengen an Cr_3C_2 hergestellt; die Weiterverwendung der Härtungsmittel erfolgte in der nachstehend geschilderten Weise.

Für das Elektro-Auftragschweißen wurden Granalien der Siebgröße 12 x 30 in 304,8 mm lange Weichstahlröhren von 6,35 mm Außendurchmesser und 4,83 mm Innendurchmesser eingelagert. Die Granalien machen etwa 45 % der Gesamtmasse des Schweißstabes aus. Der Schweißstab wurde geschmolzen und bei 180 Amp Gleichstrom (D.C.R.P.) einem Eisen-Trägerstoff aufgetragen. Für das Autogen-Auftragschweißen wurden Granalien der Siebgröße 30 x 80 in ähnlicher Weise in Weichstahlröhren eingelagert, zum Azetylen-Sauerstoff-Schweißen geschmolzen und unter einer aufkohlenden Flamme mit minimaler Eindringtiefe einem Weichstahl-Trägerstoff aufgebracht.

Die entstehenden härtebeschichteten Oberflächen wurden unter Anwendung eines Gummirad/Sand-Verschleiß- und Abriebtests hinsichtlich ihrer Abriebfestigkeit geprüft. Hierzu wurde ein Stück unlegierten kohlenstoffarmen Stahles der Abmaße 25,4 mm x 76,2 mm x 12,7 mm mit dem

231207 4

- 12 -

jeweiligen Härtungsmittel beschichtet; die so gehärtete Oberfläche wurde plangeschliffen. Diese Fläche wurde mit einer Kraft von 5,2 kpm (38 ft-lb) gegen eine Neopren-Drehscheibe (Durometerhärte Shore A 50...60) von 231,8 mm Außendurchmesser und 12,7 mm Dicke gedrückt. Silikasand (Sandstrahl-Sand Größe 2, QROK) wurde im Überschuß zwischen die Scheibe und die härtebeschichtete Oberfläche eingespeist, wobei die Drehscheibe während einer Testzeit von 1 min 200 Umdrehungen vollführte. Das im Test befindliche Prüfstück wurde vor und nach dem Abreiben gewogen, die Prozedur wurde wiederholt, bis sich ein konstanter Masseverlust über mehrere Tests hinweg einstellte. Dieser Masseverlust galt als Maß der Verschleiß- und Abriebfestigkeit. Die in diesen Tests gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I dargestellt.

TABELLE I

Schweiß- muster	Zusammensetzung des Härtungsmittels			Auftrag- schweiß- technik	Rockwell A. Härte der Auflage	Abrieb-Ver- schleißtest Masseverlust g
A	96	(80 VC 20 Cr ₃ C ₂)	2 Ni 2 Mo	Autogen	87,7	0,022
B	96	(80 VC 20 Cr ₃ C ₂)	2 Ni 2 Mo	Elektro	84,3	0,030
C	96	(25 VC 75 Cr ₃ C ₂)	2 Ni 2 Mo	Autogen	84,9	0,017
D	96	(25 VC 75 Cr ₃ C ₂)	2 Ni 2 Mo	Elektro	82,9	0,018

Aus Tabelle I geht hervor, daß das Härtungsmittel der vorliegenden Erfindung eine gehärtete Oberfläche von hervorragender Verschleiß- und Abriebfestigkeit liefert. Darüber hinaus wird deutlich, daß die Härte und Verschleißfestigkeit der sowohl durch Elektro- als auch durch Autogenschweißen aufgetragenen Härteschichten über den gesamten Bereich der Trichromdickstoff-Zugaben - d. h. 20...80 % Cr_3C_2 - hinweg im wesentlichen unverändert bleibt. Im speziellen Fall des Schweißmusters D beispielsweise, welches mit einer Härtungsmittel-Zusammensetzung vorwiegend aus Trichromdickstoff (kein Wolfram) hergestellt worden war, entspricht die Verschleißfestigkeit der Auflage dem Prüfwert jener Auflage, die mit dem gleichen Härtungsmittel durch Autogenschweißen aufgebracht wurde. Auch die Härtewerte aller getesteten Schweißauflagen entsprechen einander im wesentlichen, ausgenommen lediglich ein geringfügiger Rückgang der Härte bei jenen Auflagen, die unter Einsatz höherer Mengenanteile von Trichromdickstoff hergestellt worden waren.

Ebenfalls vorgenommen wurde eine Elektronenmikrosonden-Analyse der in den obigen Beispielen hergestellten Härteschichtauflagen. Diese Analyse besteht im Grunde aus zwei Bildtypen, dem Elektronenbild und dem Röntgenbild. Das Elektronenbild zeichnet die Elektronenemissionseigenschaft des Probestückes bei Strahlanregung auf, die so erzeugten Videosignale werden zur Herstellung von Mikrographien verwendet, welche optischen Mikrographien geometrisch ähnlich sind. Ein Vorteil dieser Analyse besteht jedoch darin, daß die Kontrastzonen auf den Mikrographien zu den inhaltlichen Veränderungen in der Härteschicht in Beziehung stehen.

Die Röntgenstrahlen-Bildabtastung entspricht der auf einem Mikrographen dargestellten Verteilung eines Einzelelementes. Das Bild setzt sich aus einer großen Anzahl von Flecken zusammen, die Kartierung dieser Flecken verweist auf die Konzentration eines spezifischen Elementes in der abgetasteten Fläche.

Abbildung 1 (a) zeigt das 400fach vergrößerte Elektronenbild einer elektrogeschweißten Auflage, die unter Verwendung einer Härtungsmittelzusammensetzung aus 96 % (80 VC_{0,89} 20 Cr₃C₂) 2 % Ni - 2 % Mo hergestellt worden war. Diese Auflage entspricht dem Schweißmuster B in Tabelle I. In den Abbildungen 1 (b)...(f) werden die entsprechenden Röntgenstrahlbilder für V, Cr, Fe, Mo und Ni wiedergegeben. Aus dieser Analyse wird ersichtlich, daß das Chrom in der Auftragschicht zu homogener Feinverteilung neigt und sich mit Eisen unter Bildung von Eisenkarbiden verbindet. Das Vanadium andererseits zeigt überhaupt keine Neigung, sich mit dem Eisen des Basismetalls zu verbinden. Sowohl Nickel als auch Molybdän neigen zu homogener Feinverteilung in der Auftragschicht.

Abbildung 2 (a) zeigt das 400fach vergrößerte Elektronenbild der durch Elektroschweißen aufgetragenen Härtungsmittelzusammensetzung aus 96 % (25 VC_{0,89} 75 Cr₃C₂) 2 % Ni - 2 % Mo. Diese Auflage entspricht dem Muster D in Tabelle I. Auch hierfür sind in den Abbildungen 2 (b)...(f) die entsprechenden Röntgenbilder für V, Cr, Fe, Mo und Ni dargestellt. Aus dieser Analyse wird jedoch erkennbar, daß der Hauptanteil des Chroms hier dazu neigt, sich mit dem Vanadium als Feststofflösung zu verbinden und Niederschläge von VCr-Karbid zu bilden. Das Nickel und das Molybdän neigen zu gleichmäßiger Feinverteilung in der gesamten Schweißauflage.

Es ist wichtig anzumerken, daß offensichtlich eine Umwandlung in der Mikrostruktur der Schweißschichten stattfindet, obwohl sich deren Härte und Verschleißfestigkeit bei zunehmenden Anteilen von Trichromdikarbid im Härtungsmittel nicht wesentlich ändert. So zeigt sich in den Abbildungen 1 (a)...(f) im Fall geringer Cr_3C_2 -Anteile, daß sich das Chrom mit dem Eisen unter Bildung relativ weicher Eisenkarbide verbindet. Die ausgezeichneten Härte- und Verschleißfestigkeitseigenschaften dieser Auflagen sind offenbar auf die relativ große Menge des darin enthaltenen Vanadiumkarbids zurückzuführen. Andererseits geht aus den Abbildungen 2 (a)...(f) hervor, daß sich bei hohen Cr_3C_2 -Anteilen das Chrom nunmehr eher mit dem weniger reichlich vorhandenen Vanadium unter Bildung von harten Vanadium/Chrom-Karbiden in Feststofflösung verbindet, als die Verbindung zu relativ weichen Eisenkarbiden einzugehen. Das Netto-Resultat besteht dann darin, daß bei Stattfinden dieser erwähnten Mikrostruktur-Umwandlung der Härteauflage die Neigung des Chroms zur VCrC-Bildung offensichtlich kompensierend auf den Rückgang der Bildung von Vanadiumkarbid im Härtungsstoff Einfluß nimmt und somit überraschenderweise die Härte- und Verschleißigenschaften des entstehenden Schweißauftrages im wesentlichen unverändert bleiben.

So wird deutlich, daß das Härtebeschichten von Trägerstoffen auf der Basis von Eisenlegierungen nunmehr durch das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung bei im wesentlichen gleichen Resultaten sowohl unter Verwendung von Härtungsmittel-Zusammensetzungen mit überwiegend Vanadiumkarbid oder überwiegend Trichromdikarbid oder aber mit im wesentlichen gleichen Anteilen beider durchgeführt werden kann. Unter dem Aspekt der Herstellungskosten wird die weniger teure Zusammensetzung mit überwiegendem Cr_3C_2 -Anteil bevorzugt.

Ausführungsbeispiel II

Aus den folgenden Substanzen wurde eine geschmolzene Härtemittel-Zusammensetzung der Masseanteile

75 VC_{0,9} 25 Cr₃C₂ hergestellt:

- (a) 27,02 g einer handelsüblichen Substanz aus gemischtem V₂C + VC der Siebgröße 6,5 und feiner mit den Analysewerten
- | | |
|-------|-----|
| 85,90 | % V |
| 13,01 | % C |
| 0,068 | % O |

- (b) 2,99 g Graphitpulver, 200er Siebgröße und feiner

- (c) 8,12 g elektrolytisches Chrommetall der Siebgröße 100 und feiner.

Die Pulver wurden in einer Drehtrommel miteinander vermischt und dann zu einem Pellet von 19,05 mm Durchmesser gepreßt.

Das Pellet wurde in einen nichtverschleißenden Lichtbogen-Schmelzofen auf einem wassergekühlten Kupfergestell eingebracht. Die Brennkammer wurde evakuiert, und das Pellet wurde unter Einsatz einer Wolframelektrode bei 175 Amp im Lichtbogen geschmolzen. Sodann wurde das Pellett auf die Siebgrößen 12 x 30 und 30 x 80 zerkleinert.

Das in der eben beschriebenen Weise und unter Einbringung verschiedener Mengenanteile Cr₃C₂ hergestellte geschmolzene Granulat wurde wie folgt als Härtungsmittel benutzt:

Für das Elektro-Auftragschweißen wurden Granalien der Siebgröße 12 x 30 in 304,8 mm lange Weichstahlröhren von 6,35 mm Außendurchmesser und 4,83 mm Innendurch-

messer eingelagert. Die Granalien machen etwa 45 % der Gesamtmasse des Schweißstabes aus. Der Schweißstab wurde geschmolzen und bei 180 Amp Gleichstrom (D.C.R.P.) einem Eisen-Trägerstoff aufgetragen. Für das Autogen-Auftragsschweißen wurden Granalien der Siebgröße 30 x 80 in ähnlicher Weise in Weichstahlröhren eingelagert, zum Azetylen-Sauerstoff-Schweißen geschmolzen und unter einer aufkohlenden Flamme mit minimaler Eindringtiefe einem Weichstahl-Trägerstoff aufgebracht.

Die entstandene Härteschicht-Oberfläche wurde hinsichtlich ihrer Härte sowie Verschleiß- und Abriebfestigkeit geprüft. Die Prüfmethoden entsprachen den bereits in Ausführungsbeispiel I beschriebenen Methoden. Tabelle II stellt die Testergebnisse zusammen.

TABELLE II

Schweiß- muster	Zusammensetzung Härtungsmittels	V-Quelle	Auftrag- schweiß- technik	Rockwell A Härte der Auflage	Abrieb-Ver- schleißtest Masseverlust g
E	75 VC 25 Cr ₃ C ₂	(V ₂ C+VC)	Autogen	82,0	0,033
F	75 VC 25 Cr ₃ C ₂	(V ₂ C+VC)	Elektro	82,5	0,015
G	50 VC 50 Cr ₃ C ₂	FeV	Autogen	84,5	0,025
H	50 VC 50 Cr ₃ C ₂	FeV	Elektro	82,7	0,032
I	50 VC 50 Cr ₃ C ₂	(V ₂ C+VC)	Autogen	82,8	0,018
J	50 VC 50 Cr ₃ C ₂	(V ₂ C+VC)	Elektro	84,8	0,008
K	25 VC 75 Cr ₃ C ₂	(V ₂ C+VC)	Autogen	79,8	0,014
L	25 VC 75 Cr ₃ C ₂	(V ₂ C+VC)	Elektro	82,6	0,012

231207 4

Aus Tabelle II geht hervor, daß auch die in diesem Ausführungsbeispiel hergestellte granulare geschmolzene Härtungsmittel-Zusammensetzung eine Härteschicht-Oberfläche von ausgezeichneten Härte- und Verschleißfestigkeitseigenschaften liefert. Wieder sind Härte und Verschleißfestigkeit der Auflagen über den gesamten Bereich der Trichromdioxid-Zusätze (d. h. 20...0 % Cr_3C_2) hinweg sowohl bei Einsatz von Autogen- als auch von Elektroschweißtechniken im wesentlichen gleich. Wie insbesondere in den Schweißproben I bis einschließlich L deutlich wird, scheint sich die Verschleißfestigkeit der Auflagen mit zunehmenden Cr_3C_2 -Anteilen leicht zu verbessern, obwohl die Härte im wesentlichen in gleichem Maße erhalten bleibt. Wird FeV als Vanadiumquelle verwendet, dann steigen auch die Härtewerte an.

Auch mit den in Ausführungsbeispiel II hergestellten Härteschichten wurde eine Elektronenmikrosonden-Analyse vorgenommen. Abbildung 3 (a) zeigt das 800fach vergrößerte Elektronenbild der durch Elektro-Auftragschweißen mit einer Härtungsmittel-Zusammensetzung aus 75 $\text{VC}_{0,9}$ 25 Cr_3C_2 hergestellten Härteschicht. Es handelt sich hierbei um Beispiel F aus Tabelle II. Die Abbildungen 3 (b)...(d) zeigen die entsprechenden Röntgenbild-Mikrophotografien für V, Cr bzw. Fe. Aus dieser Analyse geht klar hervor, daß das Chrom dazu neigt, sich im wesentlichen gleichmäßig über die gesamte Auflage hinweg in Feinverteilung auszubreiten und sich mit dem Eisen des Basismetalls unter Bildung verhältnismäßig weicher Eisenkarbide in der Schweißmatrix zu verbinden. Das Vanadium zeigt nur geringe Neigung, sich mit dem Eisen zu verbinden, es ist zumeist ausschließlich in Form von Vanadiumkarbid anzutreffen.

Abbildung 4 (a) zeigt das 800fach vergrößerte Elektronenbild einer unter Einsatz eines Härtungsmittels mit

höherem Cr_3C_2 -Anteil (25 $\text{VC}_{0,9}$ 75 Cr_3C_2) elektrogeschweißten Härteschicht. Diese Härtung entspricht dem Schweißmuster L in Tabelle II.

Die Abbildungen 4 (b)...(d) zeigen die entsprechenden Röntgenbild-Mikrophotografien für V, Cr und Fe. Aus dieser Analyse wird ersichtlich, daß bei einer Härtemittel-Zusammensetzung mit überwiegendem Cr_3C_2 -Anteil das Vanadium erneut dazu neigt, sich mit dem Chrom zwecks Bildung eines harten Vanadium/Chrom-Karbid in der Härtungsschicht zu verbinden. Sowohl Eisen als auch Chrom sind in der gesamten Schweißprobe im wesentlichen gleichmäßig als ein gemischtes Karbid feinverteilt.

In Abbildung 5 (a) wird ein 800fach vergrößertes Elektronenbild einer anderen, durch Elektroschweißen mit einem Härtungsmittel aus gleichen Anteilen Vanadiumkarbid und Trichromdikarbid (50 $\text{VC}_{0,9}$ 50 Cr_3C_2) hergestellten Schweißauflage gezeigt. Hierbei handelt es sich um Beispiel J aus Tabelle II. Die Abbildungen 5 (b)...(d) geben die entsprechenden Röntgenbild-Mikrophotografien für V, Cr und Fe wieder. Interessanterweise ist anhand dieser Analyse festzustellen, daß bei annähernd gleichen Anteilen Vanadiumkarbid und Trichromdikarbid in der Härtemittel-Zusammensetzung eine Umwandlung in der Mikrostruktur der Schweißauflage auftritt bzw. aufzutreten beginnt. So beginnt Chrom sich mit dem Vanadium unter Bildung eines gemischten Vanadium/Chrom-Karbid zu verbinden, wie dies bei Vergleich der Mikroaufnahmen in den Abbildungen 5 (b) und 5 (c) deutlich erkennbar wird. Wieder wird das Eisen des Basismetalls im wesentlichen gleichmäßig über die Schweißzone hinweg feinverteilt und verbindet sich mit dem Chrom unter Bildung des gemischten Karbid.

Ausführungsbeispiel III

Unter Verwendung eines Härtemittels aus Vanadium/Wolfram/Chrom-Karbid wurde eine Serie zusätzlicher Schweißauflagen hergestellt; indem entweder 40 Masse-% oder 75 Masse-% Chrom mit Vanadiumkarbid und Wolframkarbid sowohl als mechanische Granulatmischung als auch chemisch miteinander verbunden mit etwa 3 % Kobalt als Sinterhilfsmittel kombiniert wurden. In beiden Fällen wurden die Substanzen zwecks Herstellung eines Schweißstabes in eine Weichstahlhülse von 5 mm Durchmesser eingeschlossen. Die Schweißstäbe wurden sowohl mittels Autogen- als auch mittels Elektroschweißtechnik auf plane Trägerstücke aus kohlenstoffarmen Stahl mit den Abmaßen 25,4 mm x 88,9 mm x 12,7 mm aufgetragen. Rockwell-Härte und Abrieb-Verschleißfestigkeit der Schweißproben wurden in der bereits oben beschriebenen Weise gemessen. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle III zusammengefaßt.

TABELLE III

Schweiß- muster	Pulver- zusammensetzung	Pulver- typ im Schweißstab	Auftrag- schweiß- technik	Rockwell A Härte der Auflage	Abrieb-Ver- schleißtest Masseverlust g
M	40 Cr ₃ C ₂ - 60 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Mech. Mischung	Autogen	77,9	67
N	40 Cr ₃ C ₂ - 60 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Mech. Mischung	Elektro	80,5	36
O	40 Cr ₃ C ₂ - 60 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Granulat	Autogen	77,0	21
P	40 Cr ₃ C ₂ - 60 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Granulat	Elektro	79,3	40
Q	75 Cr ₃ C ₂ - 25 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Mech. Mischung	Autogen	82,1	21
R	75 Cr ₃ C ₂ - 25 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Mech. Mischung	Elektro	79,3	251
S	75 Cr ₃ C ₂ - 25 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Granulat	Autogen	80,6	32
T	75 Cr ₃ C ₂ - 25 (V ₀ , 75 W ₀ , 25 C+3%Co)	Granulat	Elektro	77,8	355

231207 4

Aus obiger Tabelle III geht hervor, daß sowohl bei Autogen- als auch bei Elektroschweißen durch den Zusatz von 40 Masse-% Cr_3C_2 zu einer VWC-haltigen Härtemittel-Zusammensetzung herausragende Ergebnisse erzielt werden. Es hat sich aber auch gezeigt, daß sich die Verschleißfestigkeit der elektrogeschweißten Härtebeschichtungen zunehmend verschlechtert, wenn die Cr_3C_2 -Zusätze 40 Masse-% übersteigen. So zeigen - siehe Tabelle III - Elektroschweißauflagen, die unter Einsatz eines Härtemittels mit 75 Masse-% Cr_3C_2 gefertigt wurden, einen etwa zehnfach größeren Masseverlust während des Abriebtests als herkömmlich autogengeschweißte Härtebeschichtungen mit der gleichen Härtemittelzusammensetzung.

Auch die Mikrostruktur der in diesem Ausführungsbeispiel geschweißten Härtebeschichtungen wurde mittels Elektronenmikrosonde qualitativ analysiert. Abbildung 6 (a) zeigt das 500fach vergrößerte Elektronenbild eines mit einer Härtemittel-Zusammensetzung aus chemisch verbundenem VWC mit 75 % Cr_3C_2 autogengeschweißten Musters. Dieses Muster entspricht der Nummer S in Tabelle III. Die Abbildungen 6 (b)...(f) zeigen die entsprechenden Röntgenbild-Mikrophotografien für Fe, Cr, V, Co und W. Aus dieser Analyse geht hervor, daß wiederum Vanadium und Chrom dazu neigen, im Falle hoher Trichromdikarbid-Masseanteile sich vorzugsweise unter Bildung eines gemischten Karbids miteinander zu verbinden, anstatt die relativ weichen Eisenkarbide zu bilden.

Abbildung 7 (a) gibt das 500fach vergrößerte Elektronenbild einer Schweißauflage wieder, die unter Einsatz des gleichen Härtemittels aus chemisch gebundenem VWC mit

75 % Cr_3C_2 , allerdings durch Elektroschweißen hergestellt wurde. Es handelt sich hierbei um das Muster T aus Tabelle III. Aus den entsprechenden Röntgenbild-Mikrophotografien (Abbildungen 7 b...f) für Fe, Cr, V, Co und W ist ersichtlich, daß Chrom und Eisen trotz des Vorhandenseins eines Chromüberschusses in der Härtemittel-Zusammensetzung zu chemischer Bindung und dabei Bildung weicher gemischter Eisenträgerstoffkarbide neigen. Aus Abbildung 5 (d) wird darüber hinaus deutlich, daß das Wolfram im wesentlichen über die gesamte Eisenmatrix hinweg feinverteilt wird.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Oberflächenhärtung eines auf Eisen basierenden Legierungssubstrats durch die Bildung einer Verbindung zwischen dieser Oberfläche und einem härtenden Material, gekennzeichnet dadurch, daß das oberflächenhärtende Material eine Zusammensetzung ist, die im wesentlichen aus chemisch gebundenem Vanadium, Chrom und Kohlenstoff besteht, wobei die Gewichtsverhältnisse ungefähr zwischen 80 - 20 % VC und 20 - 80 % Cr_3C_2 liegen, und von 0 bis ungefähr 15 Gew.-% in dem Aggregat aus Kobalt, Eisen, Nickel und Molybdän.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die härtende Zusammensetzung in Form eines kalt-gepreßten und gesinterten festen Material in Partikelform vorliegt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die oberflächenhärtende Zusammensetzung vorwiegend Chromkarbid in fester Lösung mit Vanadiumkarbid enthält, wobei die Bindung zwischen der Oberfläche und dem härtenden Material durch ein elektrisches Schweißverfahren erreicht wird.
4. Mit einer Härteschicht an der Oberfläche versehenes Rundeisen (Rundstahl) mit einer Metallhülle, gekennzeichnet dadurch, daß ein härtendes Material in Form von fein verteilten Teilchen vorhanden ist, die im wesentlichen aus chemisch gebundenem Vanadium, Chrom und Kohlenstoff bestehen, in dem Gewichtsverhältnis von ungefähr 80 - 20 % VC und 20 - 80 % Cr_3C_2 und von 0 bis 15 Gew.-% in dem Aggregat aus Kobalt, Nickel, Eisen und Molybdän.

231207 4

- 27 -

5. Mit einer Härteschicht versehenes Rundeisen nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das härtende Material vorwiegend Chromkarbid in fester Lösung mit Vanadiumkarbid enthält.
6. Mit einer Härteschicht versehenes Rundeisen nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die härtende Zusammensetzung in Form eines kaltgepreßten und gesinterten festen Material in Partikelform auftritt.