CH 643 884 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 23 C 11/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 643 884

(21) Gesuchsnummer: 5673/80

(22) Anmeldungsdatum: 24.07.1980

(30) Priorität(en): 25.07.1979 DE 2930165

(24) Patent erteilt: 29.06.1984

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.06.1984

(73) Inhaber:
Degussa Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE)

(72) Erfinder:
Friedrich Wilhelm Eysell, Hanau 9 (DE)

(74) Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

(54) Verfahren zum Nitrieren von Baustahl und Gusseisen.

(57) Zum Nitrieren von Baustahl und Gusseisen benötigt man ein Verfahren mit dem eine optimale Eisennitrid-Verbindungszone in bezug auf Qualität und Schichtdicke erzielbar ist. Das erreicht man in einem Zweiphasen-Gasnitrierverfahren, wobei in der ersten Phase auf 100 Volumenteile Ammoniak 1 - 5 Volumenteile Kohlenmonoxid und in der zweiten Phase 7 - 30 Volumenteile Kohlenmonoxid zugespeist werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Nitrieren von Baustahl und Gusseisen bei einer Temperatur von 500–650°C in einem Gemisch von stickstoff- und kohlenstoffabgebenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrierbehandlung in zwei zeitlich nacheinander ablaufende Phasen aufgeteilt wird, wobei in der 1. Phase während 50–90% der Gesamtnitrierzeit auf 100 Volumenteile Ammoniak 1–5 Volumenteile Kohlenmonoxid zugespeist werden und in der 2. Phase, 10–50% der Gesamtnitrierzeit dauernd, auf 100 Volumenteile Ammoniak 7–30 Volumenteile Kohlenmonoxid zugespeist werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenmonoxid-Zuspeisung in der 1. Phase entsprechende Mengen Exogas, in der 2. Phase entsprechende Mengen Endogas verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in einer oder in beiden Phasen Kohlenmonoxid als Flaschengas verwendet wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Kurzzeitnitrieren von Baustahl und Gusseisen bei einer Temperatur von 500–650°C in einem Gemisch von stickstoff- und kohlenstoffabgebenden Gasen.

Dieses Verfahren zur Erzielung dauer- und verschleissfester Bauteile wird insbesondere bei einer Temperatur von 570–580°C durchgeführt. Dabei entstehen in wesentlichen 2 Schichten auf den so behandelten Teilen, die äussere sog. Verbindungszone und anschliessend die sog. Diffusionszone. Die letztgenannte Schicht ist – aufgrund ihres Gehaltes an gelöstem Stickstoff – insbesondere für die gute Biegewechselbeständigkeit verantwortlich. Die äussere Verbindungszone besteht aus ε-Eisennitrid mit eingelagerten Kohlenstoffatomen. Es hat sich gezeigt, dass diese Kombination den behandelten Teilen eine hohe Verschleissfestigkeit verleiht, wobei die Qualität und die Dicke der Verbindungszone für die Verschleissfestigkeit der Bauteile massgebend sind. Beim Nitrieren in Salzbädern mit einem Cyanid/Cyanat-Gemisch wird z.B. eine optimale Verbindungszone bezüglich Qualität und Schichtdicke erzielt.

Die Verfahren zum Kurzzeitnitrieren in einer Gasatmosphäre werden in den meisten Fällen mit Ammoniak als Stickstofflieferanten und Endo- oder Exogas als Kohlenstofflieferanten betrieben. Dabei hat es sich aber gezeigt, dass diese Verfahren in bezug auf die Verbindungszone und damit die Verschleissfestigkeit der Teile verbesserungsbedürftig sind.

Bei der Gaskombination Ammoniak/Endogas wird meist im Bereich einer Gaszusammensetzung von 1 Volumenteil NH_3 und 1 Volumenteil Endogas gefahren. Das Endogas hat dabei im allgemeinen eine Zusammensetzung von 30–35 Volumen % Wasserstoff, 18–23 Volumen % Kohlenmonoxid, 0,4 Volumen % Kohlendixiod, Rest Stickstoff.

Entscheidend für das Kohlungspotential des Gases ist der CO-Anteil, bezogen auf die zugespeiste NH_3-Menge. Entsprechend der meist verwendeten Gasmischung N_3/Endogas 1:1 werden auf 100 Raumteile NH_3 ca. 20 Raumteile CO zugeführt.

Die mit dieser Methode erzielbare Verbindungszone ist infolge einer optimalen Kohlenstoff-Einlagerung von guter Qualität in bezug auf Verschleiss. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Schichtdicke der so erzeugten Verbindungszone unbefriedigend ist. So lassen sich bei einer Behandlungsdauer von 3 h bei 580°C auf einer Stahlsorte C 45 nur Schichten von 10–14 µm Dicke aufbauen gegenüber erstrebten Schichtdicken von 20–24 µm. Dieser Nachteil wird beim Nitrieren mit einer Kombination von Ammoniak und Exogas beseitigt. Eine mit Ammoniak und Exogas behandelte Probe aus der Stahlsorte C 45 liefert bei 580°C eine Verbindungszonendicke von 20–24 µm nach 3 h Behandlungsdauer.

Das verwendete Exogas enthält im wesentlichen ca. 80 Volumen % Stickstoff, ca. 10 Volumen % Kohlendioxid und jeweils 2 Vol. % Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Der Kohlenmonoxid-Anteil, der bei einer NH_3/Exogas-Mischung von 1:1 auf 100 Raumteile NH_3 entfälle, liegt demnach bei ca. 2 Raumteilen.

Zwar ist die Dicke der mit dieser Gasmischung erzielbaren Verbindungszone zufriedenstellend, jedoch ist die Qualität der aufgebauten Schicht nicht befriedigend. Infolge zu geringer Einlagerung von Kohlenstoffatomen ist der Veschleisswiderstand dieser Schicht wesentlich schlechter als z.B. bei badnitrierten oder mit NH_3/Endogas behandelten Teilen.

Es lag nun nahe, als Kohlenstofflieferant eine Gasmischung zu wählen, die in ihrer Zusammensetzung irgendwo im Bereich der Zusammensetzung zwischen Exogas und Endogas liegt, um damit eine ideale Verbindungszone zu erreichen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass damit zwar graduelle Verbesserungen zu erzielen sind, ein entscheidender Fortschritt jedoch nicht erreichbar ist. Entweder ist die Verbindungszone nicht dick genug oder ihre Qualität lässt zu wünschen übrig.

Es war daher Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zum Nitrieren von Baustahl und Gusseisen bei einer Temperatur von 500–650°C in einem Gemisch von stickstoff- und kohlenstoffabgebenden Gasen zu finden, mit dem eine optimale Verbindungszone in bezug auf Qualität und Schichtdicke erzielbar ist.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Nitrierbehandlung in zwei zeitlich nacheinander ablaufenden Phasen aufgeteilt wird, wobei in der ersten Phase während 50–90% der Gesamtnitrierzeit auf 100 Volumenteile Ammoniak 1–5 Volumenteile Kohlenmonoxid zugespeist werden und in der zweiten Phase, 10–50% der Gesamtnitrierzeit dauernd, auf 100 Volumenteile Ammoniak 7–30 Volumenteile Kohlenmonoxid zugespeist werden.

Dieses Verfahren erlaubt es, eine Verbindungszone sehr guter Qualität mit ausreichend dicker Schicht zu erzielen. So wird bei einer Behandlungsdauer von 3 h bei 580°C auf der Stahlsorte C 45 eine Verbindungszone von 20–22 µm Dicke erzielt.

Diese optimale Verbindungszone wird erfindungsgemäss durch eine Behandlung in zwei aufeinander folgenden Phasen bei verschiedener Gaszusammensetzung erzielt. In der ersten Phase wird die Gaszusammensetzung wie bei der NH_3/Exogas-Mischung mit einer geringen Kohlungsaktivität – bei hoher Stickstoffaktivität – gewählt. In der 2. Phase die 10–50% der Gesamtnitrierdauer betragen soll, wird entsprechend der NH_3/Endogas-Mischung eine Gaszuspeisung mit hoher Kohlungsaktivität eingestellt. Die Kohlungsaktivität des Gases hängt im wesentlichen vom Kohlenmonoxid-Gehalt ab.

Als Kohlenstoffmonoxidlieferant dient vorzugsweise in der 1. Phase Exogas, in der 2. Phase Endogas, jeweils in den entsprechenden Mengen zur Erreichung des erforderlichen Kohlenmonoxidgehaltes.

Die mit diesem Verfahren erzielbare optimale Qualität der behandelten Teile konnte durch Verschleissversuche eindeutig nachgewiesen werden. Daneben liefert auch eine Untersuchung der Zusammensetzung der Verbindungszone einen Hinweis auf die ausgezeichnete Qualität dieser Zone. So konnte nach einer Behandlung von 3 h bei 580°C in einem NH_3/Exogasgemisch ein Anstieg des Kohlenstoffgehaltes gegenüber dem Grundmaterial in der Verbindungszone um

0,2–0,3 Gew.% gemessen werden. Bei der Behandlung des gleichen Materials in der gleichen Zeitdauer und Temperatur nach dem erfindungsgemässen Verfahren konnte eine Kohlenstoffgehaltssteigerung in der Verbindungszone um 1–1,3 Gew.% festgestellt werden.

Die Verwendung von Exogas und Endogas erfordert zwei verschiedene Generatoren, was einen relativ grossen Aufwand bedeutet. Es ist deshalb oft vorteilhaft, als Kohlenstofflieferant Kohlenmonoxid als Flaschengas zu verwenden. Dieses kann in beiden Phasen oder, bei Vorhandensein eines Exogenerators nur in der 2. Phase, verwendet werden, wobei zusätzlich Stickstoff als Trägergas zugemischt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Erdgas, Methan oder Propan als Kohlenstofflieferant. Die beigemischte Menge muss zweckmässig so gross gewählt werden, dass sie die gleiche Kohlungsaktivität ausübt, wie sie in den beiden Stufen sonst von Kohlenmonoxid ausgeht.

Die Rolle des Kohlenstofflieferanten kann auch von flüssigen kohlenstoffabgebenden Produkten, wie Alkoholen und Äthern, übernommen werden.

Schliesslich ist als weitere Variante zur Erzeugung der beiden Gasphasen die Verwendung von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Stickstoffverbindungen, wie Methylamin, möglich.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemässe Verfahren näher erläutern: (Die Gasgemische sind volumenmässig).

Beispiel 1

Ein Bauteil der Stahlsorte C 45 bei einer Behandlungstemperatur von 580°C nitriert. In einer ersten Phase wird während zwei Stunden mit einem Gemisch von Exogas (mit 2 Vol.% CO)/NH_3 1:1 gearbeitet. In der 2. Phase, Dauer 1 Stunde, verwendet man ein Gemisch von Endogas (mit 22 Vol.% CO)/NH_3 1:1. Die Dicke der Verbindungszone beträgt 18–22 µm, der C-Gehalt der Verbindungszone 1,5 Gew.%.

Beispiel 2

Ein Bauteil der Stahlsorte 42 Cr Mo 4 wird bei der gleichen Behandlungstemperatur, Behandlungsdauer und Gaszusammensetzung wie in Beispiel 1 nitriert. Die Dicke der Verbindungszone beträgt ca. 16 µm, der C-Gehalt der Verbindungszone ca. 2,1%.

Beispiel 3

Ein Bauteil der Stahlsorte 34 Cr AlNi 7 wird bei der gleichen Behandlungstemperatur, Behandlungsdauer und Gaszusammensetzung wie in Beispiel 1 nitriert. Die Dicke der Verbindungszone beträgt dabei 12–16 µm, der C-Gehalt der Verbindungszone ca. 2,5 Gew.%.