



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 C / 258 626 6

(22) 27.12.83

(44) 15.05.85

(71) VEB Erste Maschinenfabrik Karl-Marx-Stadt, 9010 Karl-Marx-Stadt, Kurt-Berthel-Straße 58–60, DD

(72) Oswald, Agnes, Dr.-Ing., DD; Lerche, Wolfgang, Dr.-Ing., DD; Rapp, Gottfried, Obering., DD; Otto, Karl-Frieder, Dipl.-Ing., DD; Corvinus, Karin, DD; Zaprasis, Ilias, GR

(54) Verfahren zur Intensivierung des Stoffüberganges bei thermisch-chemischen Behandlungen von Werkstoffen

(57) Verfahren zur Intensivierung des Stoffüberganges bei thermisch-chemischen Behandlungen von Werkstoffen, insbesondere von Eisenwerkstoffen. Die Erfindung findet Anwendung zur Erhöhung der Härtetiefe, des Verschleiß- und Korrosionswiderstandes und der Dauerfestigkeit von Bauteilen. Ziel der Erfindung ist die Einsparung von Energie und Arbeitszeit bei der thermisch-chemischen Behandlung von insbesondere Eisenwerkstoffen in kohlenstoff-, stickstoff-, schwefel- oder bor-, einzeln oder kombiniert abgebenden festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien. Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur besonderen Behandlung der Bauteiloberflächen, um einen zeitlich größeren Stoffübergang vom Reaktionsmedium in den Werkstoff, beispielsweise von Stickstoff beim Nitrieren, zu erreichen. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, auf die Oberfläche eines Bauteiles eine stoffdurchlässige Katalysatorschicht aufzubringen und danach die thermisch-chemische Behandlung im Reaktionsmedium durchzuführen. Durch die Art der Katalysatorschicht wird der Ablauf der beabsichtigten Reaktion beschleunigt.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Intensivierung des Stoffüberganges bei thermisch-chemischer Behandlung von Werkstoffen, insbesondere Eisenwerkstoffen, in kohlenstoff-, stickstoff-, schwefel- oder bor- einzeln- oder kombiniert abgebenden festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien, insbesondere bei der Oberflächenhärtung von Maschinenbauteilen, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf die durch Strahlen mit Korund oder eisenoxidhaltigen Verbindungen vorbehandelte Werkstoffoberfläche des Bauteiles eine poröse, stoffdurchlässige metallische Katalysatorschicht mechanisch, chemisch, thermo-mechanisch oder thermo-chemisch aufgetragen und danach das Bauteil in kohlenstoff-, stickstoff-, schwefel- oder bor- einzeln- oder kombiniert abgebenden festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien behandelt vorzugsweise nitriert, boriert oder karboriert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Katalysatorschicht aus Metallen der Gruppe VIII b und Ib des Periodensystems besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Katalysatorschicht aus Metallfolien oder Siebgeweben besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Intensivierung des Stoffüberganges aus dem Reaktionsmedium in die Werkstückoberfläche bei thermisch-chemischer Behandlung von insbesondere Eisenwerkstoffen in festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien, um die Gebrauchseigenschaften, wie beispielsweise die Härtetiefe, den Verschleiß- oder Korrosionswiderstand oder die Dauerfestigkeit zu erhöhen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die zielgerichtete, durch thermisch-chemische Behandlung herbeigeführte Eigenschaftsänderung in Werkstoffen, die Anwendung thermodynamischer als auch kinetischer Gesetzmäßigkeiten erfordert, bei denen die ablaufenden Reaktionen das angestrebte Ergebnis kurzfristig erreichen und den Forderungen der Intensivierung technischer Prozesse entsprechen.

Der Ablauf des Stofftransportes vom Reaktionsmedium in die Werkstoffoberfläche erfolgt in Teilschritten (Eckstein, H.-J.: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl, Seite 54; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1977), wobei dem Teilschritt der Phasengrenzflächenreaktion besondere Bedeutung zukommt, da von der Geschwindigkeit der hier an der Werkstoffoberfläche ablaufenden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge und der Geschwindigkeit der Reaktionen beim stufenweisen Abbau von Verbindungen zum Freisetzen des oder der diffusionsfähigen Elemente (s) beim Vorhandensein der günstigsten Bedingungen sowohl im Reaktionsmedium als auch im Werkstoff die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion und damit die Größe des Stofftransportes in die Werkstoffoberfläche abhängen (Grabke, H.-J.: Reaktionen von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen; Blr. Bunsengesellschaft Phys. Chemie 72 [1968] H. 4, S. 533-541).

Von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Vorgänge an der Phasengrenzfläche sind verschiedene Faktoren. So wirkt eine Temperaturerhöhung in jedem Fall geschwindigkeitserhöhend, da chemische Reaktionen und Transportvorgänge stark temperaturabhängig sind. Grenzen werden einer Temperaturerhöhung durch die Einhaltung technisch begründeter optimaler Bereiche für die Temperatur gesetzt. Beispielsweise wird das Aufkohlen von Stählen verfahrensbedingt vorzugsweise im Temperaturbereich von 900 bis 950°C durchgeführt (Eckstein, H.-J.: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl, S. 301; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1977).

Die für den Stofftransport in die Werkstoffoberfläche bestimmende Wirksamkeit der entscheidenden Komponente oder Komponenten des Reaktionsmediums wird durch ihre Konzentration beziehungsweise in gasförmigen Behandlungsmedien durch den Partialdruck gekennzeichnet. Die Anreicherung dieser Komponente oder Komponenten im Reaktionsmedium ist insofern begrenzt, daß nicht nur die eine oder mehrere wirksame Komponenten allein für das Behandlungsergebnis verantwortlich sind, sondern sich auch Gleichgewichtszustände im Reaktionsmedium einstellen und außerdem für den Einsatzbereich des Reaktionsmediums günstige Voraussetzungen gegeben sein müssen. Diese Zusammenhänge werden beispielsweise beim Aufkohlen in Cyanid-cyanathaltigen Salzschnmelzen wirksam, wo sich entsprechende Gleichgewichte einstellen und neben den kohlenstoffabgebenden Salzen auch noch andere Salze zum Herstellen eines im Temperaturbereich funktionsfähigen Salzbadens enthalten sind (Wanke, K. und K. Schramm: Stahlhärtung, S. 138; VEB Verlag Technik Berlin, 1961).

Für die Vorgänge an Phasengrenzflächen ist weiterhin die Oberflächengeometrie bedeutsam. Wie einzusehen ist, wird mit zunehmender Rauigkeit die wirksame Oberfläche größer und damit eine Zunahme des Stofftransportes je Flächeneinheit erreicht. Eine Grenze wird diesem Einflußfaktor dadurch gesetzt, daß die zu behandelnden Bauteile funktionsbedingt nur bestimmte Rauigkeiten aufweisen dürfen, so daß diese Möglichkeit zur Steigerung des Stoffüberganges (Eckstein, H.-J. und W. Lerche: Untersuchungen zur Beschleunigung der Nitrierung in der Gasphase; Neue Hütte 13 [1968], H. 4 S. 211) nicht unbeschränkt nutzbar ist. Bei thermisch-chemischen Behandlungen von Werkstoffen kann insbesondere in gasförmigen Reaktionsmedien der bei der vorausgegangenen Bearbeitung des Werkstoffes erzeugte Oberflächenzustand die Geschwindigkeit der Reaktionen an der Phasengrenzfläche nachteilig beeinflussen und damit den Stofftransport in die Werkstoffoberfläche im gesamten Oberflächenbereich oder auch nur örtlich begrenzt herabsetzen, so daß das Behandlungsergebnis insgesamt negativ beeinflusst wird oder zu Ungleichmäßigkeiten in der Werkstoffoberfläche führt.

Vielfältige Maßnahmen sind bereits vorgeschlagen worden, z. B. ist im DD-WP 152947 C 23 c 11/16 ein Verfahren zum Beschleunigen des Stoffüberganges der Thermochem. Diffusionsprozesse und im DD-WP 156718 C 23 c 11/16 ein Verfahren zur Erzeugung nitridhaltiger Schichten auf passiven Metallen beschrieben. Diese Verfahren umfassen das mechanische oder chemische Entfernen von hindernden Oberflächenschichten vor der Behandlung ebenso wie die Schaffung von Reaktionsbedingungen an der Werkstoffoberfläche und/oder im Reaktionsmedium, die geeignet sind, die den Stofftransport hemmenden Oberflächenschichten so schnell wie möglich abzubauen.

Alle genannten Möglichkeiten zur Beeinflussung der Geschwindigkeit des Stofftransportes an der Phasengrenze Reaktionsmedium/Werkstoffoberfläche werden heute in bekannten Grenzen soweit als möglich genutzt, so daß durch Veränderung der genannten Einflußfaktoren keine entscheidenden technischen und ökonomischen Verbesserungen mehr möglich sind.

Das bedeutet, daß nach dem Stand der Technik einer Intensivierung der thermisch-chemischen Behandlungsprozesse eine eindeutige Grenze gesetzt ist, die sich technisch und ökonomisch nachteilig auswirkt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine Intensivierung des Stoffüberganges aus dem Reaktionsmedium in die Werkstückoberfläche bei thermisch-chemischer Behandlung von Werkstoffen, insbesondere Eisenwerkstoffen zu erreichen, um mit geringem technischen Aufwand beim Behandlungsprozeß Energie und Arbeitszeit einzusparen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kombination an sich bekannter Verfahrensmerkmale anzugeben, durch die die Geschwindigkeit der Phasengrenzflächenreaktionen und damit des Stoffüberganges aus dem Reaktionsmedium in die Werkstückoberfläche so intensiviert wird, daß im Ergebnis ein zeitlich größerer Stoffübergang in die Werkstückoberfläche erreicht wird.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe sieht vor, die Werkstoffoberfläche des Bauteiles vor dessen thermisch-chemischer Behandlung mit Korund oder eisenoxidhaltigen Verbindungen zu strahlen. Nach dem Strahlen des Bauteiles wird auf die Oberfläche mittels eines zweckentsprechenden an sich bekannten Schichtbildungsverfahrens, wie

- thermisches Spritzen bei veränderten Sauerstoff- und Wasserstoffanteilen,
- elektrolytisches Abscheiden bei erhöhter Stromdichte,
- chemisch-stromloses Abscheiden, insbesondere von dünnen Schichten auf rauhen Oberflächen, gegebenenfalls unter Zugabe von geeigneten Zusätzen,
- Aufdampfen,

eine poröse, stoffdurchlässige Katalysatorschicht aufgebracht.

Die Verfahrensparameter zur Schichtbildung werden teilweise so geändert, daß die Schichtporosität 3 bis 28%, vorzugsweise 10 bis 12% beträgt.

Für die Katalysatorschicht finden vorwiegend Metalle der Gruppen VIII b und Ib des Periodensystems, wie Eisen, Kupfer, Nickel Verwendung.

Erfindungsgemäß kann das Aufbringen der Katalysatorschicht auch durch zweckentsprechendes Befestigen von stoffdurchlässigen Folien oder Siebgeweben aus oben genannten Metallen auf der Oberfläche des Bauteiles erfolgen.

Die Katalysatorschicht ist in der Anfangsphase der nachfolgenden thermisch-chemischen Behandlung beständig und kann auch während der gesamten Behandlungsdauer erhalten bleiben.

Nach dem Auftragen der Katalysatorschicht wird das Bauteil in kohlenstoff-, stickstoff-, schwefel- oder bor-einzeln- oder kombiniert abgebenden festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien behandelt, bevorzugt gasnitriert, boriiert oder karboriiert.

Die Art der Katalysatorschicht ist, abhängig vom Reaktionsmedium und vom zu behandelnden Werkstoff, so auszuwählen, daß sie den Ablauf der beabsichtigten Stoffübergangsreaktion beschleunigt.

Durch die Katalysatorschicht wird an der Phasengrenzfläche Reaktionsmedium/Werkstückoberfläche die Geschwindigkeit der ablaufenden Phasengrenzflächenreaktion so beeinflußt, daß in deren Ergebnis je Zeiteinheit und Fläche eine größere Stoffmenge des oder der diffusionsfähigen Elemente (s) aus dem Reaktionsmedium freigesetzt und nach deren Durchtritt durch die Katalysatorschicht in kürzeren Zeiten eine höhere Stoffkonzentration in der Werkstoffoberfläche erreicht wird, wodurch unter sonst gleichen Behandlungsparametern eine Beschleunigung des Stoffüberganges, d. h. der Diffusions- bzw.

Schichtbildungsgeschwindigkeit eintritt und somit vorgesehene Kennwerte für das Behandlungsergebnis erreicht werden.

Voraussetzung für das Eintreten dieser positiven Wirkung beim Aufbringen einer Katalysatorschicht ist, daß diese für die aus dem Reaktionsmedium beschleunigt freigesetzte Stoffmenge, bestehend aus einzelnen oder mehrfachen Diffusionselementen, durchlässig ist und unter ihr in der Werkstoffoberfläche das prinzipiell gleiche Behandlungsergebnis wie ohne die Katalysatorschicht erreicht wird. Dieses Ergebnis war nicht von vornherein zu erwarten, da bisher angenommen werden mußte, daß durch eine aufgetragene Schicht eine Hemmung der ablaufenden Stoffübergangsreaktionen eintreten würde.

Durch die Katalysatorschicht kann der Vorteil der örtlich begrenzten Werkstoffbehandlung genutzt werden. Der beschleunigte Stofftransport Reaktionsmedium-Werkstückoberfläche wird dadurch nur im technisch benötigten Flächenbereich eines Bauelementes ausgelöst.

Wird für die Katalysatorschicht ein Stoff oder eine Stoffkombination genutzt, die über die gesamte Behandlungsdauer beständig ist, kann sie auf Grund ihrer Art und ihres Aufbaues zur zusätzlichen Eigenschaftverbesserung, beispielsweise zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes bzw. zur Verbesserung des Einlauf- und Notlaufverhaltens des erfindungsgemäß behandelten Bauteiles genutzt werden.

Die nach vorliegender Erfindung behandelte Werkstoffoberfläche mit erhöhter Härte und verbessertem Verschleißwiderstand ist vorteilhaft für Bauteile von Plastverarbeitungsmaschinen, z. B. Schnecken, Schneckenbuchsen einsetzbar. Die Anwendbarkeit der Erfindung ist nicht auf diese Bauteile beschränkt. Die Erfindungslösung kann überall dort eingesetzt werden, wo Verschleißschuttschichten großer Dicke erforderlich sind, die unökonomisch mit vergleichbaren Verfahren oder durch kostenaufwendigere Verfahren erzeugt werden müßten.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Die Oberfläche einer vergüteten Buchse aus 32 Cr Al Mo 4 wird mit Korund NK 63 gestrahlt. Strahlendruck 0,5 ... 0,6 MPa Strahlabstand 40 ... 60 mm. Unmittelbar nach dem Strahlen wird auf die Funktionsfläche durch Plasmaspritzen eine Ni Cr B-Si-Schicht 0,2 mm dick aufgetragen. Danach erfolgt das Gasnitrieren bei 550°C, 32 Stunden. Bei der metallographischen Untersuchung des behandelten Bauteiles wurde eine Härte der Plasmaschicht von 1621 ± 100 HV 0,02 und eine Härte der darunter liegenden Verbindungsschicht (VS) von 1485 ± HV 0,02 ermittelt. Die Dicke der Verbindungsschicht h (VS) wurde mit 35 µm bestimmt. Die mit Hilfe der Kleinlasthärte gemessene Nitrierhärte tiefe h (Kernhärte + 50 HV 0,1) beträgt 0,8 mm. Vergleichsweise wurden am gleichen Werkstoff ohne vorangegangene Beschichtung mit einer Katalysatorschicht ca. 25% kleinere Werte für die Verbindungsschichtdicke h (VS) und die Nitriertiefe h gemessen.

Die Buchse mit einer plasmagespritzten Katalysatorschicht hat danach eine 0,2 + 0,8 mm = 1,0 mm dicke, ohne Katalysatorschicht nur eine 0,6 mm dicke Verschleißschuttschicht.

Dieser beschriebene Effekt kann auch erzielt werden durch:

- chemisches Abscheiden dünner Kupferschichten und nachfolgendem Gasnitrieren wie vorbeschrieben,
- thermisches Spritzen von unlegiertem oder niedriglegiertem Eisen und nachfolgendem Borieren bei 900 bis 1 000°C und 1 bis 4 Stunden Dauer,
- Auftrag von Eisen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und nachfolgendem Karborieren bei 880 bis 950°C und 0,5 bis 4 Stunden