



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 424 A5

5(51) C 23 C 8/32

C 23 C 16/36

PATENTAMT der DDR

in der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 23 C / 297 832 8

(22) 18.12.86

(44) 08.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Kunze, Joachim, Dr. rer. nat.; Böhmer, Siegfried, Doz. Dr.-Ing.; Berg, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.; Zimdars, Heinz, Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zum Herstellen von ϵ -Karbonitridschichten definierter Zusammensetzung

(55) Eisenwerkstoffe; Verschleiß; Korrosion; Wärmebehandlung; Schichtzusammensetzung; ϵ -Karbonitridschicht; Nitrierkennzahl; Kohlungskennzahl; Oxikarbonitrieren; Kohlenstoffgehalt; Stickstoffgehalt; Gasgemisch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von ϵ -Karbonitridschichten definierter Zusammensetzung auf Bauteile aus Eisenwerkstoffen, die einem Verschleiß und/oder einer Korrosion unterliegen. Anwendungsgebiet ist die Wärmebehandlung in gesteuerter Atmosphäre. Für eine vorgegebene Schichtzusammensetzung werden zunächst die Nitrierkennzahl r und die Kohlungskennzahl s festgestellt. Dann wird, ausgehend von den bekannten thermodynamischen Daten des Ammoniakgleichgewichts, der Wasserdampfbildung und des Wassergasgleichgewichts mit Hilfe üblicher stöchiometrischer Ansätze die Zusammensetzung eines Gasgemisches mit entsprechenden Werten der Nitrierkennzahl r und der Kohlungskennzahl s ermittelt. Danach wird eine Mindestmenge dieses Gasgemisches, jedoch mit höherem Anteil an unzersetztem Ammoniak, in den Reaktionsraum eingelassen. Die sich im Reaktionsraum einstellende Zusammensetzung des Gasgemisches wird bestimmt, mit dem Sollwert des Gasgemisches verglichen und entsprechend nachreguliert. Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit Zusatz von $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ besonders für geringe Kohlenstoffgehalte, vorzugsweise $< 1 \text{ Ma.}\%$, und hohe Stickstoffgehalte, bevorzugt $> 6 \text{ Ma.}\%$, in der ϵ -Karbonitridschicht geeignet. Bei hohem O_2 -Zusatz geht das Verfahren in ein Oxikarbonitrieren über. Mit Zusatz von $\text{CO} + \text{O}_2$ oder $\text{CO} + \text{CO}_2$ werden hohe Kohlenstoffgehalte, zwischen 1 und über 4 $\text{Ma.}\%$ und ein großer Bereich der Stickstoffgehalte, zwischen 3 und 10 $\text{Ma.}\%$ in der ϵ -Karbonitridschicht erzielt. Dabei wird der Sauerstoff bevorzugt in Form von Luft zugesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Karbonitridschichten definierter Zusammensetzung durch Wärmebehandlung in einem Gasgemisch aus Ammoniak, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf, **dadurch gekennzeichnet**, daß für eine vorgegebene Schichtzusammensetzung die Nitrierkennzahl r und die Kohlungskennzahl s festgestellt werden, dann, ausgehend von den bekannten thermodynamischen Daten des Ammoniakgleichgewichtes, der Wasserdampfbildung und des Wassergasgleichgewichtes mit Hilfe üblicher stöchiometrischer Ansätze die Zusammensetzung eines Gasgemisches mit entsprechenden Werten der Nitrierkennzahl r und der Kohlungskennzahl s ermittelt und eine Mindestmenge dieses Gasgemisches, jedoch mit höherem Anteil an unzersetztem Ammoniak, in den Reaktionsraum eingelassen wird, danach die Zusammensetzung des sich im Reaktionsraum einstellenden Gasgemisches bestimmt, mit dem Sollwert verglichen und nachreguliert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die vorgegebene zeitlich konstante oder variable Zusammensetzung der ϵ -Karbonitridschicht die zugehörigen Werte der Nitrierkennzahl r und der Kohlungskennzahl s aus einem Diagramm (Fig. 1) entnommen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die den erforderlichen Werten der Nitrier- r und der Kohlungskennzahl s entsprechende Zusammensetzung des Gasgemisches durch Vorgabe der Anteile des Ammoniaks, des Stickstoffs und des Kohlenstoffträgers und durch Anpassung der zuzugebenden Menge des Sauerstoffträgers und des Umfanges der Ammoniakzersetzung unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Ammoniakzersetzung ermittelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung des sich im Reaktionsraum einstellenden Gasgemisches und/oder des Abgases vorzugsweise mit Gassensoren bestimmt wird und die Sollwerte der Nitrier- und Kohlungskennzahlen bzw. bei Verwendung von Gassensoren die Spannungsanzeigen mit den Istwerten verglichen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Nachregulieren der Zusammensetzung des Gasgemisches durch Variation der Menge des Sauerstoffträgers und/oder der Menge des Kohlenstoffträgers und/oder des Umfangs der Ammoniakzersetzung durch Erhöhung des Gesamt-Gasdurchsatzes oder durch Ammoniakspaltung in einem Katalysator vorgenommen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine zeitlich veränderliche Schichtzusammensetzung durch Variation der Zusammensetzung des Gasgemisches nach einem vorgegebenen Regime erreicht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Vergleich des sich im Reaktionsraum einstellenden Gasgemisches mit den Sollwerten mittels Computer vorgenommen wird.

Hierzu 5 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Wärmebehandlung in gesteuerter Atmosphäre. Objekte, bei denen die Anwendung der Erfindung möglich und zweckmäßig ist, sind Bauteile aus Eisenwerkstoffen, die einem Verschleiß und/oder einer Korrosion unterliegen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die herkömmliche Karbonitrierverfahren verwenden verfahrenstypische Kombinationen von Ammoniak mit kohlenstoffhaltigen Gaskomponenten zur Erzeugung von ϵ -Verbindungsschichten, deren Zusammensetzung durch die Gasatmosphäre festgelegt ist. Gemäß DD-PS 113773, DE-OS 2930 165 und DE-AS 1521 450 werden z. B. bestimmt Zusätze von Exo- bzw. Endogas einzeln oder in einer zeitlichen Kombination genutzt. Nach DD-PS 111098 erfolgt ein Zusatz von Sauerstoff (Luft) zum Ammoniak, um den Nitriervorgang zu intensivieren, wobei der Sauerstoffgehalt im Frischgas und der Wasserstoffgehalt im Abgas analysiert und geregelt werden. Gemäß DD-PS 227 802, DD-PS 222 415 und DD-PS 222 416 ist es möglich, mit Festelektrolyt-Gassensoren und teilweise zersetztem Ammoniak auch das Verhältnis $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$ zu messen.

In neueren Veröffentlichungen beispielsweise M. Hillert, M. Jarl: Metall. Trans. A, Vol. 6A (1975), S. 553-559; J. Kunze: Steel Research 57, (1986) 8, S. 361-367; H.-J. Berg: Dissertation A, Bergakademie Freiberg 1985; H.-J. Spies, S. Böhmer: Vortrag 5. Internat. Kongress über die Wärmebehandlung von Werkstoffen, Budapest, Sept. 1986 (Proceedings) wird dargestellt, wie der Stickstoffgehalt im ϵ -Nitrid vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$ abhängt.

Mit diesen Lösungsvorschlägen und Erkenntnissen ist es nicht möglich, ϵ -Verbindungsschichten mit unterschiedlichem Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt gezielt herzustellen. Die meßtechnische Überwachung der Gas-Karbonitrieratmosphären nach dem Vorbild des konventionellen und des Gas-Oxinitrierens war auf Grund des unzureichenden Kenntnisstandes nicht realisierbar. Weiterhin gibt es bisher keine Methode zur Vorgabe und Korrektur der für bestimmte Schichtzusammensetzungen erforderlichen Zusammensetzungen der F.-sch.- und Reaktionsgasatmosphären, die das schichtflexible Nitrieren ermöglichen könnten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ϵ -Karbonitridschichten definierter Zusammensetzung herzustellen und während des Prozesses Einfluß auf die Schichtzusammensetzung zu nehmen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das die Zusammenhänge zwischen Nitrier- und Kohlunspotential berücksichtigt und eine exakte Steuerung der Gaszusammensetzung im Reaktionsraum ermöglicht. Die Aufgabe wird durch eine Wärmebehandlung in einem Gasgemisch aus Ammoniak, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf gelöst. Erfindungsgemäß werden für eine vorgegebene Schichtzusammensetzung die Nitrierkennzahl r und die Kohlungskennzahl s festgestellt. Dann wird, ausgehend von den bekannten thermodynamischen Daten des Ammoniakgleichgewichts, der Wasserdampfbildung und des Wassergasgleichgewichts mit Hilfe üblicher stöchiometrischer Ansätze die Zusammensetzung eines Gasgemisches mit entsprechenden Werten der Nitrierkennzahl und der Kohlungskennzahl s ermittelt. Danach wird eine Mindestmenge dieses Gasgemisches, jedoch mit höherem Anteil an unzusetztem Ammoniak, in den Reaktionsraum eingelassen. Die sich im Reaktionsraum einstellende Zusammensetzung des Gasgemisches wird bestimmt, mit dem Sollwert des Gasgemisches verglichen und entsprechend nachreguliert. Vorzugsweise werden die für die vorgegebene zeitlich konstante oder variable Zusammensetzung der ϵ -Karbonitridschicht die zugehörigen Werte der Nitrierkennzahl r und der Kohlungskennzahl s aus einem Diagramm Fig. 1 entnommen. Zweckmäßigerweise wird die den erforderlichen Werten der Nitrier- r und der Kohlungskennzahl s entsprechende Zusammensetzung des Gasgemisches durch Vorgabe der Anteile des Ammoniaks, des Stickstoffs und des Kohlenstoffträgers und durch Anpassung der zuzugebenden Menge des Sauerstoffträgers und des Umfanges der Ammoniakzersetzung unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Ammoniakzersetzung ermittelt. Eine Variante der Erfindung sieht vor, daß die Zusammensetzung des sich im Reaktionsraum einstellenden Gasgemisches und/oder des Abgases vorzugsweise mit Gassensoren bestimmt wird und die Sollwerte der Nitrier- r und der Kohlungskennzahl s bzw., bei Verwendung von Gassensoren, die Spannungsanzeigen mit den Istwerten verglichen werden. Vorzugsweise wird das Nachregulieren der Zusammensetzung des Gasgemisches durch Variation der Menge des Sauerstoffträgers und/oder der Menge des Kohlenstoffträgers und/oder des Umfanges der Ammoniakzersetzung durch Erhöhung des Gesamt-Gasdurchsatzes oder durch Ammoniakspaltung in einem Katalysator vorgenommen. Eine zeitlich veränderliche Schichtzusammensetzung wird zweckmäßigerweise durch Variation der Zusammensetzung des Gasgemisches nach einem vorgegebenen Regime erreicht. Der Vergleich des sich im Reaktionsraum einstellenden Gasgemisches mit den Sollwerten wird vorzugsweise mit einem Computer vorgenommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit Zusatz von $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ besonders für geringe Kohlenstoffgehalte, vorzugsweise $< 1 \text{ Ma.-%}$ und hohe Stickstoffgehalte, bevorzugt $> 6 \text{ Ma.-%}$, in der ϵ -Karbonitridschicht geeignet. Bei hohem O_2 -Zusatz geht das Verfahren in ein Oxikarbonitrieren über. Mit Zusatz von $\text{CO} + \text{O}_2$ oder $\text{CO} + \text{CO}_2$ werden hohe Kohlenstoffgehalte, zwischen 1 und über 4 Ma.-% und ein großer Bereich der Stickstoffgehalte, zwischen 3 und 10 Ma.-% in der ϵ -Karbonitridschicht erzielt. Dabei wird der Sauerstoff bevorzugt in Form von Luft zugesetzt. Die Mengen des Kohlenstoffträgers und der Luft sind so zu bemessen, daß die Explosionsgrenzen der Gasmischung nicht erreicht werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Anpassung der Zusammensetzung der ϵ -Karbonitridschicht an ihre Beanspruchung und den Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffes.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen erläutert werden. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1: Ein Diagramm zur Ermittlung der Nitrierkennzahl r und der Kohlungskennzahl s in Abhängigkeit von Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der herzustellenden ϵ -Karbonitridschicht.
- Fig. 2: Ein Diagramm zur Ermittlung der Frischgaszusammensetzung für vorgegebene Nitrierkennzahl r und Kohlungskennzahl s bei einem NH_3 -Gehalt von 50 Vol.-%, einem CO_2 -Gehalt von 5 Vol.-%, Rest $\text{N}_2 + \text{O}_2$ und einer Wärmebehandlungstemperatur von 570°C .
- Fig. 3: Ein Diagramm zur Ermittlung der Frischgaszusammensetzung für vorgegebene Nitrierkennzahl r und Kohlungskennzahl s bei einem NH_3 -Gehalt von 50 Vol.-%, einem CO -Gehalt von 5 Vol.-%, Rest $\text{N}_2 + \text{O}_2$ und einer Wärmebehandlungstemperatur von 570°C .
- Fig. 4: Ein Diagramm zur Ermittlung des Differenzsignals ΔU , das der Nitrierkennzahl r in der Reaktionszone entspricht.
- Fig. 5: Ein Diagramm zur Ermittlung der Sondenspannung U_R , das der Kohlungskennzahl s in der Reaktionszone entspricht.

Beispiel 1

Auf der Oberfläche eines Werkstückes aus C15 soll eine ϵ -Verbindungsschicht mit $N_{\epsilon} = 6,7 \text{ Ma.-%}$ und $c_{\epsilon} = 0,9 \text{ Ma.-%}$ bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 570°C unter Zusatz von CO_2 erzeugt werden. Zu diesem Zweck wird zunächst im Diagramm Fig. 1 bei $0,9 \text{ Ma.-% C}$ eine Senkrechte errichtet und im Schnittpunkt mit der einen Stickstoffgehalt von $6,7 \text{ Ma.-%}$ darstellenden, von links unten nach rechts oben verlaufenden Kurve eine Waagerechte nach links gezogen. An der Abszisse wird die Nitrierkennzahl $r = 1,48$ und am Schnittpunkt beider Geraden aus den von rechts unten nach links oben verlaufenden Kurvenscharen die Kohlungskennzahl $s = 0,21$ abgelesen. Es soll mit einem Frischgas-Ausgangsgemisch, das 50 Vol.-% NH_3 , 5 Vol.-% CO_2 und als Rest Stickstoff enthält, gearbeitet werden. Da das Frischgasgemisch CO_2 und Sauerstoff enthalten soll, ist die Zusammensetzung des Frischgases aus dem Diagramm Fig. 2 zu entnehmen. Dazu wird bei $r = 1,48$ eine Waagerechte und bei $s = 0,21$ eine Senkrechte errichtet, in deren Schnittpunkt $\phi(\text{NH}_3)_{\text{re}} = 0,25$ und $\phi(\text{O}_2) = 0,005$ abgelesen wird. Nunmehr wird der anlagenspezifische minimale Frischgasvolumenstrom eingestellt und in die Reaktionszone eingeleitet. Für die Nitrierkennzahl $r = 1,5$ wird aus dem Diagramm Fig. 4 $\Delta U = 27,6 \text{ mV}$ und für die Kohlungskennzahl $s = 0,21$ aus dem Diagramm Fig. 5 $U_R = -1086 \text{ mV}$ entnommen. Diese Sollwerte werden mit den Istwerten der Anzeige von zwei Gassensoren verglichen, von denen einer im Reaktionsgas und der zweite im Gasgemisch nach vollständiger Zersetzung des Ammoniaks und bei der Temperatur der Reaktionszone angeordnet ist. Die Nitrierkennzahl r wird durch Variation des Gesamtvolumenstromes bei konstanter Zusammensetzung des Frischgases bzw. durch partielle katalytische Zersetzung des Ammoniaks, die Kohlungskennzahl s durch Variation des Sauerstoff-Zusatzes so lange verändert, bis Soll- und Istwerte übereinstimmen.

Beispiel 2

Auf der Oberfläche eines Werkstückes aus C15 soll eine ϵ -Verbindungsschicht mit $N = 5,5 \text{ Ma.-%}$ und $C = 1,8 \text{ Ma.-%}$ bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 570°C unter Zusatz von CO erzeugt werden. Aus dem Diagramm Fig. 1 werden, wie bereits (Beispiel 1) beschrieben, $r = 1,32$ und $s = 0,34$ ermittelt. Die Frischgaszusammensetzung soll 50 Vol.-% NH_3 , 5 Vol.-% CO , Rest Stickstoff enthalten. Sie ist aus dem Diagramm Fig. 3 mit $\phi(\text{NH}_3)_{\text{re}} = 0,25$ und $\phi(\text{O}_2) = 0,022$ zu entnehmen. Der entsprechende Frischgasvolumenstrom wird eingestellt und in den Reaktionsraum eingeleitet. Analog Beispiel 1 wird aus dem Diagramm Fig. 4 $\Delta U = 26,8 \text{ mV}$ und Fig. 5 $U_R = -1103 \text{ mV}$ entnommen. Wie beschrieben, erfolgt die Regulierung, bis Soll- und Istwerte übereinstimmen.

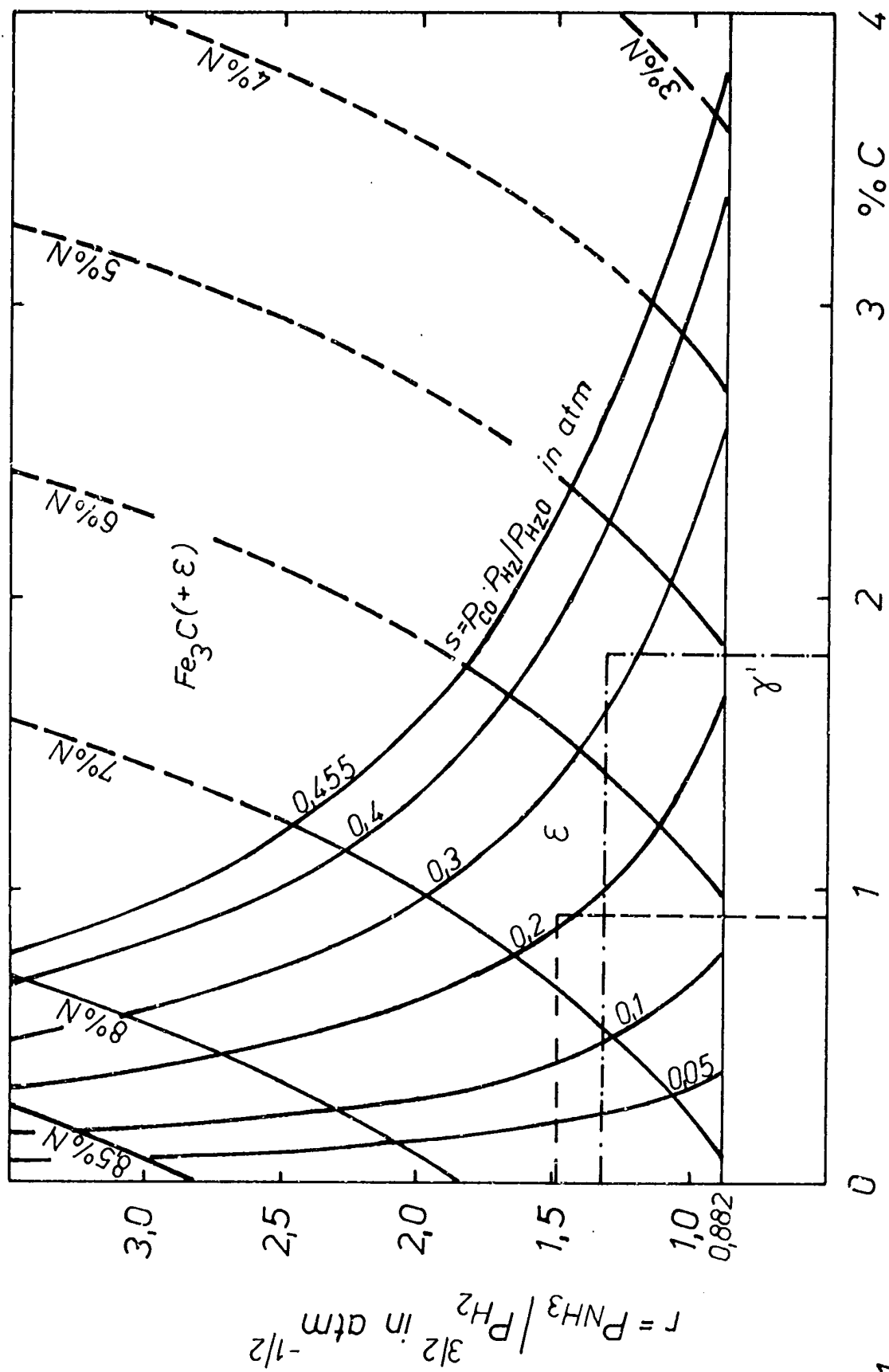


Fig. 1

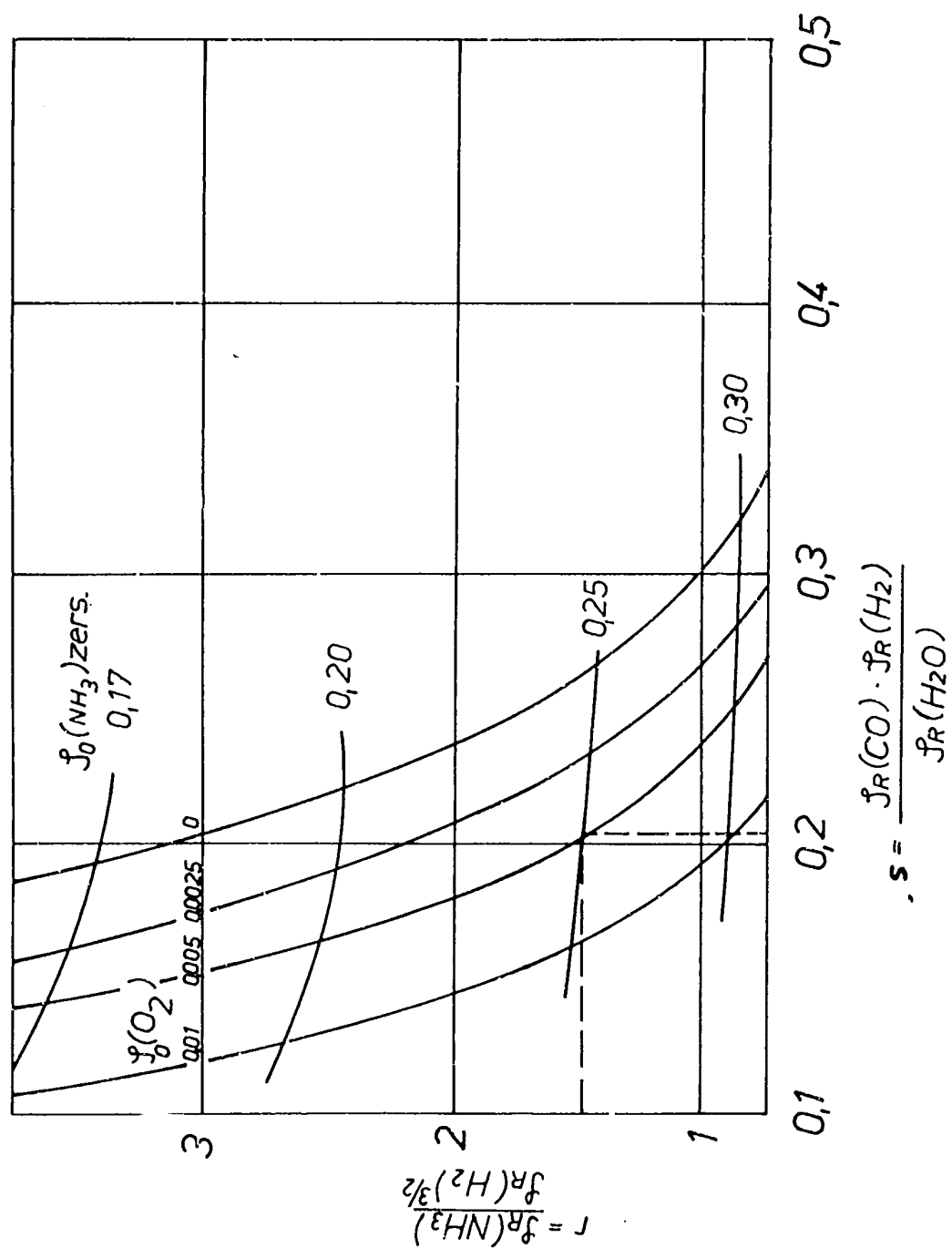
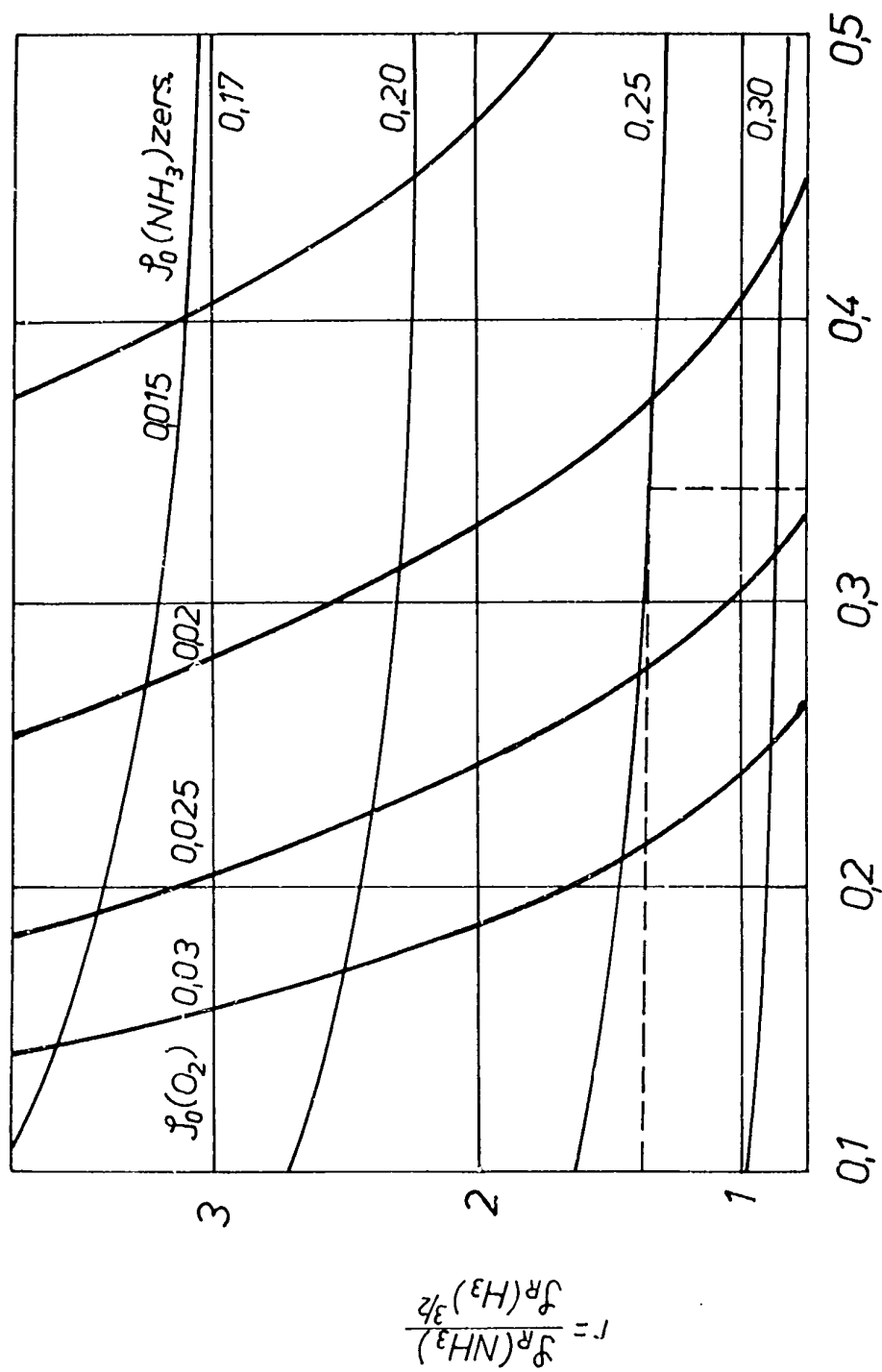


Fig. 2



$$s = \frac{p_R(CO) \cdot p_R(H_2)}{p_R(H_2O)}$$

Fig. 3

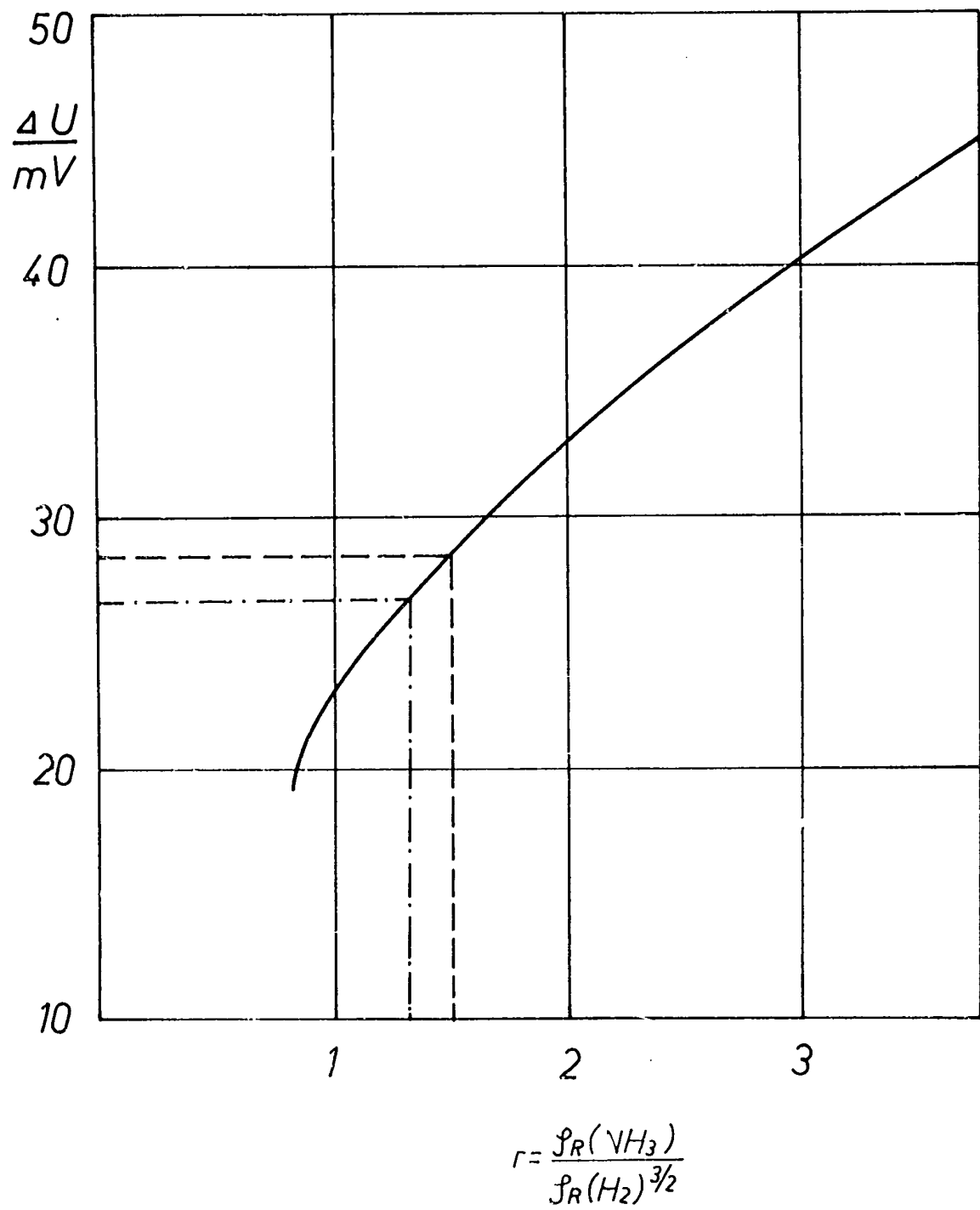


Fig. 4

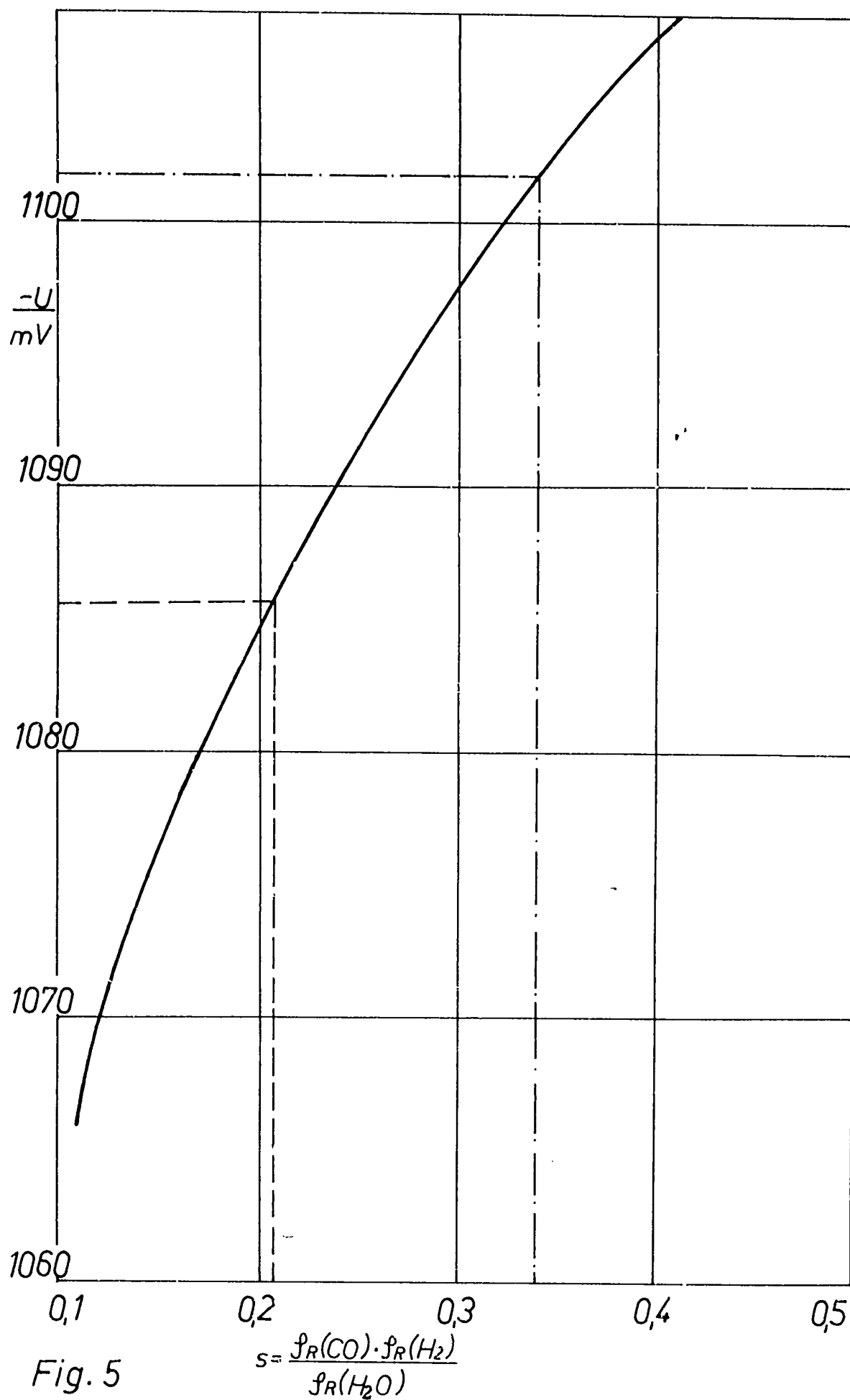


Fig. 5