



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 053 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 C 8/32

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 23 C / 343 607 6	(22)	23.08.90	(44)	02.01.92
(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Kunze, Joachim, Dr. rer. nat.; Berg, Hans-Joachim, Dr.-Ing.; Huchel, Uwe, Dr.-Ing.; Zimdars, Heinz, Dr.-Ing., DE				
(73)	Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften, Helmholtzstraße 20, O - 8027 Dresden, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verschleißfeste ϵ-Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen und Verfahren zu ihrer Herstellung				

(55) ϵ -Eisenkarbonitridschicht; kohlenstoffhaltige Stähle; Eisenwerkstoffe; Verschleiß; Korrosion; α - oder γ -Eisen; Gaskarbonitrieren; Nitrierkennzahl; Kohlenskennzahl; Stickstoff; Kohlenstoff

(57) Die Erfindung betrifft eine verschleißfeste ϵ -Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Objekte, auf die sich die Erfindung bezieht, sind Bauteile aus Eisenwerkstoffen, die einem Verschleiß oder einer Korrosion unterliegen. Erfindungsgemäß ist die ϵ -Eisenkarbonitridschicht homogen und poren- und rißarm direkt auf α - oder γ -Eisen aufgebracht, enthält 3,5 bis 4,5 % Masseanteile Stickstoff und 0,8 bis 1,5 % Masseanteile Kohlenstoff bei einem Gesamtgehalt an Stickstoff und Kohlenstoff von weniger als 6,0 % Masseanteile, und wird hergestellt mittels Gaskarbonitrieren bei Temperaturen oberhalb 575 °C, indem in der Reaktionszone die Nitrierkennzahl

$$r = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}} \text{ auf Werte zwischen } r = 0,05 \text{ bar}^{-1/2}$$

und $r = 0,30 \text{ bar}^{-1/2}$ und die Kohlenskennzahl

$$s = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ auf Werte zwischen } s = 0,25 \text{ bar und } s = 0,40 \text{ bar eingeregelt werden.}$$

Patentansprüche:

1. Verschleißfeste ϵ -Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Schicht homogen und poren- und rißarm direkt auf α - oder γ -Eisen aufgebracht ist, 3,5 bis 4,5 % Masseanteile Stickstoff und 0,8 bis 1,5 % Masseanteile Kohlenstoff, bei einem Gesamtgehalt an Stickstoff und Kohlenstoff von weniger als 6,0 % Masseanteile, enthält.
2. Verfahren zur Herstellung einer verschleißfesten ϵ -Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen, die homogen und poren- und rißarm direkt auf α - oder γ -Eisen aufgebracht ist und 3,5 bis 4,5 % Masseanteile Stickstoff und 0,8 bis 1,5 % Masseanteile Kohlenstoff, bei einem Gesamtgehalt an Stickstoff und Kohlenstoff von weniger als 6,0 % Masseanteile, enthält, mittels Gaskarbonitrieren in einem Gasgemisch vorgegebener Zusammensetzung bei Temperaturen oberhalb 575°C, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Reaktionszone die Nitrierkennzahl

$$r = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

auf Werte zwischen $r = 0,05 \text{ bar}^{-1/2}$ und $r = 0,30 \text{ bar}^{-1/2}$ und die Kohlungskennzahl

$$s = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

auf Werte zwischen $s = 0,25 \text{ bar}$ und $s = 0,40 \text{ bar}$ eingeregelt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Frischgas Stickstoff zugemischt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Stickstoffanteil im Frischgas 40 bis 60 % Volumenanteile beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die bisher bekannten Gaskarbonitrierverfahren arbeiten bei Temperaturen von 550–600°C mit Gasgemischungen auf der Basis von Ammoniak und kohlenstoffhaltigen Komponenten, deren Zusammensetzung so bemessen ist, daß eine Bildung einer Oberflächenschicht aus ϵ -Eisenkarbonitrid auf einer γ' -Eisennitridzwischen-schicht erfolgt. Dabei kann die ϵ -Eisenkarbonitridschicht dominieren, wie z. B. aus DE-OS 293 0165 hervorgeht. Die so hergestellten Schichten enthalten mehr als 6 % Masseanteile Stickstoff und weniger als 1 % Masseanteile Kohlenstoff, wobei der Gesamtgehalt an Stickstoff und Kohlenstoff zwischen 6 und 10 % Masseanteile beträgt. Diese Schichten sind im Grenzbereich zur Gasphase von zahlreichen Poren durchsetzt. Vor der γ' -Eisennitridzwischen-schicht bildet sich im α -Eisen eine Zone mit erhöhter Kohlenstoffkonzentration. Durch konstant gehaltene oder schrittweise veränderte Frischgaszusammensetzungen werden Schichten erzeugt, deren chemische und phasenmäßige Zusammensetzungen reproduzierbar sind. Angaben zur Frischgaszusammensetzung werden in der einschlägigen Literatur mitgeteilt (u. a. PRENOSIL, B.: Härtereitechn. Mitt. 20 [1965] 1, S. 41/49; WÜNNING, J.: Z. wirtsch. Fertigg. 69 [1974] 2, S. 80/85; SCHRÖTER, W., UHLIG, W., AHLISCH, G., GRÄF, W.: Stahlberatung 2 [1977], S. 13/17; EYSELL, F. B.: Fachber. Hüttenpr. Metallverarb. 20 [1982] 9, S. 618/628; DD-PS 113 773; DE-OS 293 0165; DE-AS 152 145 0).

In einer theoretischen Untersuchung von J. Slyke, L. Sproger und J. Agren (Scand. J. Metall. 17 [1988], S. 122–126) wurden Zusammenhänge zwischen Stickstoffpotential, Kohlenstoffaktivität und Phasenzusammensetzung angegeben. Zuvor wurden in der DD-AP 281 424 der Zusammenhang zwischen der Nitrierkennzahl $r = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$, der Kohlungskennzahl $s = p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ und dem Stabilitätsbereich sowie der Zusammensetzung der ϵ -Phase angegeben und ein Verfahren zur Messung und Nachregelung der im Reaktionsraum vorliegenden r - und s -Werte vorgeschlagen, wobei die Messung bevorzugt nach der in DD-PS 227 802, DD-PS 222 415 und DD-PS 222 416 mitgeteilten Methode mittels Festelektrolyt-Gassensoren erfolgen soll.

Die Nachteile der nach dem bekannten Verfahren hergestellten ϵ -Eisenkarbonitridschichten bestehen darin, daß sie einerseits aufgrund einer hohen Porosität eine verminderte Verschleißfestigkeit aufweisen (B. Langenhau: Dissertation Freiberg 1990) und andererseits eine geringere Haftfestigkeit auf dem Grundwerkstoff zeigen, da sich vor der γ' -Eisennitridschicht eine zementitreiche und dadurch spröde Zone in der an die Nitrierschicht angrenzenden Diffusionszone ausbildet (U. Brock: Dissertation Freiberg 1985 und T. Schubert: Dissertation Freiberg 1985).

Die Nachteile des Verfahrens bestehen darin, daß mit ihm stets nur Schichten hergestellt werden können, die aufgrund des Porensaumes weniger verschleißfest sind und die aufgrund einer Zone mit erhöhter Kohlenstoffkonzentration in der Diffusionsschicht unterhalb der γ' -Eisennitridzwischen-schicht eine geringere Haftfestigkeit aufweisen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine ϵ -Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen zu erzeugen, die eine hohe Verschleißfestigkeit und eine gute Haftfestigkeit auf dem Grundwerkstoff aufweist, sowie ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem diese Schicht herstellbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine ϵ -Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen zu entwickeln, die eine geringe Porosität aufweist und bei der in der an die Nitrierschicht angrenzenden kritischen Diffusionszone keine zementitreiche, spröde Zone ausgebildet ist, und ein Verfahren vorzuschlagen, bei dem nahezu kein Porensaum mit entsteht und bei dem in der Diffusionsschicht unterhalb der γ' -Eisennitridzwischen-schicht keine Zone mit erhöhter Kohlenstoffkonzentration sich ausbilden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die verschleißfeste ϵ -Eisenkarbonitridschicht auf kohlenstoffhaltigen Stählen homogen und poren- und rißarm direkt auf α - oder γ -Eisen aufgebracht ist, 3,5 bis 4,5% Masseanteile Stickstoff und 0,8 bis 1,5 Masseanteile Kohlenstoff, bei einem Gesamtgehalt an Stickstoff und Kohlenstoff von weniger als 6,0% Masseanteile, enthält. Die Schicht wird mittels Gaskarbonitrieren in einem Gasgemisch vorgegebener Zusammensetzung bei Temperaturen oberhalb 575°C hergestellt. Erfindungsgemäß werden bei dem Verfahren in der Reaktionszone die Nitrierkennzahl

$$r = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$$

auf Werte zwischen $r = 0,05 \text{ bar}^{-1/2}$ und $r = 0,30 \text{ bar}^{-1/2}$ und die Kohlenskennzahl

$$s = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}$$

auf Werte zwischen $s = 0,25 \text{ bar}$ und $s = 0,40 \text{ bar}$ eingeregelt. Vorteilhaft ist für das Verfahren, wenn dem Frischgas Stickstoff zugemischt wird. Dabei sind 40 bis 60% Volumenanteile Stickstoff im Frischgas günstig. Es wurde gefunden, daß bei Einhaltung der genannten Verfahrenbedingungen auf kohlenstoffhaltigen Stählen (mit mehr als ca. 0,05% Masseanteile Kohlenstoff) die erfindungsgemäße stickstoffarme ϵ -Eisenkarbonitridschicht erzeugt wird. Diese Schicht zeichnet sich dadurch aus, daß sie nahezu poren- und rißfrei, verschleiß- und korrosionsfest und homogen ist und direkt auf dem Grundwerkstoff (α - oder γ -Eisen) aufwächst, ohne daß die nach dem Stand der Technik zugleich entstehende γ' -Eisennitridschicht gebildet wird. Außerdem wurde gefunden, daß die Schicht aufwächst, ohne daß die nach dem Stand der Technik in kohlenstoffhaltigen Stählen stets entstehende Zone mit erhöhter Kohlenstoffkonzentration gebildet wird. Die erfindungsgemäße Schicht und das erfindungsgemäße Verfahren sind in nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel

Auf einem ferritisch-perlitischem Kohlenstoffstahl soll eine Oberflächenschicht aus ϵ -Eisenkarbonitrid ohne γ' -Eisennitridzwischen-schicht aufgebracht werden. Die erfindungsgemäßen Vorgaben für die Daten in der Reaktionszone sind:

Temperatur	$T = 590^\circ\text{C}$
Nitrierkennzahl	$r = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} = 0,15 \text{ bar}^{-1/2}$
Kohlenskennzahl	$s = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} = 0,38 \text{ bar}$
Oxidationskennzahl	$t = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,15$

Aus diesen Vorgaben werden unter Verwendung bekannter Stöchiometriebedingungen die Zusammensetzungen des Reaktionsgases und des Frischgases sowie der einzuregelnde Zersetzungsgrad des Ammoniaks ermittelt. Bei einem Gesamtdruck in der Reaktionszone von 1,013 bar betragen die Partialdrücke (angegeben in bar):

p_{CO}	p_{CO_2}	p_{H_2}	p_{H_2O}	p_{NH_3}	p_{N_2}
0,057	0,021	0,057	0,038	0,035	0,317

Die Volumenanteile (in %) im Frischgas betragen:

φ_{NH_3}	φ_{CO_2}	φ_{N_2}
0,452	0,108	0,4329

Der Zersetzungsgrad α des Ammoniaks ist auf

$$\alpha = 0,892$$

einzuregeln.

Zur Realisierung der Gaszusammensetzung des Frischgases werden zwei Gasströme (a) und (b) getrennt in eine dem Ofen vorgelagerte heiße Mischkammer eingeleitet:

a) 45,2% Volumenanteile Ammoniak

b) 54,8% Volumenanteile eines CO_2 - N_2 -Gemisches mit einem CO_2 -Anteil von 19,7% Volumenanteile.

In der Mischkammer werden der Ammoniak partiell zersetzt und das Wassergasgleichgewicht angenähert. Über die empirisch zu optimierende Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit der Gase wird der Zersetzungsgrad eingestellt, der über das

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ -Verhältnis in der Reaktionszone mittels einer Festelektrolytsonde ermittelt wird. In Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke wird das Gaskarbonitrieren nach 2 bis 4 Stunden beendet. Analysen ergaben eine 8 bis 14 μm dicke, kompakte und nahezu porenfreie ϵ -Eisenkarbonitridschicht mit einem Stickstoffgehalt zwischen 4,0 und 4,2% Masseanteile und einem Kohlenstoffgehalt zwischen 1,2 und 1,4% Masseanteile direkt auf dem Grundwerkstoff, ohne γ' -Eisennitridzwischen-schicht und ohne eine Zone mit erhöhter Kohlenstoffkonzentration.