

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 122 330 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.10.2004 Patentblatt 2004/44

(51) Int Cl.7: **C23C 8/32**, C21D 1/76

(21) Anmeldenummer: **00102360.5**

(22) Anmeldetag: **04.02.2000**

(54) **Verfahren und Verwendung einer Vorrichtung zum Nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen**

Process and use of an apparatus for nitrocarburizing of metallic parts

Procédé et utilisation d' un dispositif pour la carbonituration de pièces métalliques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.08.2001 Patentblatt 2001/32

(73) Patentinhaber: **Ipsen International GmbH**
47533 Kleve (DE)

(72) Erfinder:
• **Lerche, Wolfgang**
47533 Kleve (DE)

• **Edenhofer, Bernd**
47533 Kleve (DE)
• **Lohrmann, Michael**
47533 Kleve (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 937 699 **DE-A- 4 033 706**
DE-A- 4 127 063 **DE-A- 19 509 614**
DE-C- 19 719 225

EP 1 122 330 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung bezieht sich ferner auf die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

[0002] Gemäß der DE 197 19225 C1 ist es bekannt, dass zum Erzeugen von definierten Werkstückeigenschaften, wie etwa einer hohen Verschleißfestigkeit oder ausreichender Korrosionsbeständigkeit, metallische Werkstücke einer thermochemischen Wärmebehandlung unterzogen werden. Das Ergebnis der Wärmebehandlung ist etwa beim Nitrieren oder Nitrocarburieren die Anreicherung der Randschicht der Werkstücke mit Stickstoff und/oder Kohlenstoff, um hierdurch den Werkstücken die geforderten mechanischen und chemischen Eigenschaften an der Oberfläche und im Randbereich zu verleihen.

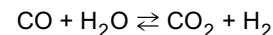
[0003] Beim Nitrieren, zum Beispiel in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre, erfolgt die Anreicherung der Randschicht mit Stickstoff dadurch, dass der in einem Reaktionsgas enthaltene Ammoniak (NH_3) bei Temperaturen von in der Regel über 500°C unter der katalytischen Wirkung der Oberfläche der zu nitrierenden Werkstücke in Stickstoff (N) und Wasserstoff (H) zerfällt. Hierbei wird an der Werkstückoberfläche das Ammoniakmolekül adsorbiert und stufenweise abgebaut, wodurch der benötigte Stickstoff in atomarer Form freigesetzt wird und zur Lösung im Eisen sowie zur Bildung von Eisennitrid (Fe_xN) zur Verfügung steht. Beim Nitrocarburieren findet darüber hinaus eine gleichzeitige Anreicherung der Randschicht mit Kohlenstoff statt. Atomarer Kohlenstoff (C) diffundiert dabei in analoger Weise durch die Werkstückoberfläche in die Randschicht ein.

[0004] Von besonderer Bedeutung hinsichtlich der geforderten Eigenschaften der behandelten Werkstücke ist der im Allgemeinen zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $30\text{ }\mu\text{m}$ dicke äußerste Randschichtbereich, die sogenannte Verbindungsschicht, die beim Nitrieren oder Nitrocarburieren vorwiegend aus hexagonalem ϵ -Nitrid ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) und kubisch-flächenzentriertem γ -Nitrid (Fe_4N) besteht. Die Wahl der Prozessparameter Temperatur und Behandlungsdauer, jedoch vor allem die Zusammensetzung des verwendeten Reaktionsgases haben entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindungsschicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Anteil der durch die Oberfläche in die Randschicht diffundierenden Elemente, etwa Stickstoff (N), Kohlenstoff (C) oder auch Sauerstoff (O) und Schwefel (S), bei gegebenen Prozessparametern Temperatur und Behandlungsdauer durch die Reaktionsgaszusammensetzung bestimmt wird.

[0005] Die durch den Quotienten des Partialdrucks von Ammoniak (p_{NH_3}) und der 1,5-fachen Potenz des Partialdrucks von Wasserstoff ($p_{\text{H}_2}^{3/2}$) gebildete Nitrierkennzahl $K_N = p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2}$ und die zum Beispiel durch den Quotienten des Quadrats des Partialdrucks von

Kohlenmonoxid (p_{CO}^2) und des Partialdrucks von Kohlendioxid (p_{CO_2}) gebildete Kohlenskennzahl $K_C = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ oder alternativ durch den Quotienten des Partialdrucks von Methan (p_{CH_4}) und des Quadrats des Partialdrucks von Wasserstoff ($p_{\text{H}_2}^2$) gebildete Kohlenskennzahl $K_C = p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2$ des Reaktionsgases geben Aufschluss über den in der Verbindungsschicht maßgeblich in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur und Behandlungsdauer sowie der Reaktionsgaszusammensetzung hervorgerufenen Gehalt an Stickstoff bzw. Kohlenstoff. So beläuft sich die Kohlenskennzahl K_C bei einem im Hinblick auf einen optimierten Gehalt an ϵ -Nitrid üblicherweise zum Nitrocarburieren eingesetzten Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 50 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 50 Vol.-% Endogas auf Werte zwischen 1,5 und 2,5, wenn sich der Anteil an während des Nitrocarburierens umgesetztem Ammoniak in der Gasatmosphäre zwischen 15 Vol.-% und 40 Vol.-% bewegt. Bedeutend niedriger ist hingegen die Kohlenskennzahl K_C bei einem Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 50 Vol.-% NH_3 , 45 Vol.-% N_2 und 5 Vol.-% CO_2 .

[0006] Wird das Nitrocarburieren mit einem Anteil an Kohlendioxid in der Gasatmosphäre zwischen 0 Vol.-% und 7 Vol.-% und einem Anteil an Ammoniak zwischen 0 Vol.-% und 40 Vol.-% durchgeführt, so nimmt die Kohlenskennzahl K_C Werte zwischen 0 und 0,5 an. Aufgrund des durch die Formel:



beschriebenen Gleichgewichts der Komponenten Kohlenmonoxid (CO), Wasserdampf (H_2O), Kohlendioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) in der Gasatmosphäre, sind die Nitrierkennzahl K_N und die Kohlenskennzahl K_C voneinander abhängig.

[0007] Dies hat zur Folge, dass die Kohlenskennzahl K_C bei vorgegebener Nitrierkennzahl K_N nur im beschränkten Maße veränderlich und insofern nur begrenzt zur Beeinflussung von Werkstückeigenschaften nutzbar ist. Nachteilig ist ferner, dass die Kohlenskennzahl K_C bei den gewöhnlich eingesetzten Reaktionsgasen nicht ausreichend hohe Werte aufweist, so dass die durch den Gehalt an Kohlenstoff in der Verbindungsschicht beeinflussten technischen Eigenschaften von metallischen Werkstücken, wie etwa die Verschleißfestigkeit oder die Korrosionsbeständigkeit, nicht im möglichen Umfang ausgenutzt werden können.

[0008] Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, ein Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke dahingehend weiterzubilden, dass sich ein verbesserter Verschleiß- und Korrosionswiderstand der behandelten Werkstücke erzielen lässt.

[0009] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 und durch die Verwendung einer Vorrichtung gemäß Anspruch 6 gelöst. Ein solches Verfahren macht sich die überraschende Erkenntnis zu eigen,

dass die bislang verfahrensbedingte Koppelung der Kohlungskennzahl K_C an die Nitrierkennzahl K_N durch das aufgrund der Zugabe von Kohlenwasserstoffen in das Reaktionsgas bewirkte zusätzliche Kohlenstoffangebot in der Gasatmosphäre aufgehoben wird. Durch die Zugabe von Kohlenwasserstoffen als Kohlenstoffspender lässt sich danach die Kohluskennzahl K_C unabhängig von der Nitrierkennzahl K_N verändern. Dies hat zur Folge, dass sich vergleichsweise hohe Werte für die Kohluskennzahl K_C in der Gasatmosphäre erreichen lassen. Indem der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in der Verbindungsschicht verfahrensgemäß durch die Vorgabe der Kohluskennzahl K_C und der Nitrierkennzahl K_N gezielt eingestellt werden, ist daher ein verhältnismäßig hoher Gehalt an Kohlenstoff in der Verbindungsschicht, der den Verschleiß- und Korrosionswiderstand signifikant verbessert, sichergestellt.

[0010] Als besonderes vorteilhaft hat sich herausgestellt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n} , vorzugsweise Ethylen (C_2H_4) oder Propylen (C_3H_6), zuzusetzen. Von Vorteil ist aber auch, gesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n+2} , vorzugsweise Ethan (C_2H_6) oder Propan (C_3H_8), zuzugeben. Denn durch thermische Spaltung der gesättigten Kohlenwasserstoffe während des Verfahrensablaufs können ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

[0011] Um eine determinierte Kohluskennzahl K_C in der Gasatmosphäre zu gewährleisten, werden die Kohlenwasserstoffe zweckmäßigerweise während der gesamten Wärmebehandlung zugegeben. In alternativer Weiterbildung der Erfindung können die Kohlenwasserstoffe vorteilhafterweise auch nur während des Haltens auf einer bestimmten Temperatur, vorzugsweise einer Nitriertemperatur zwischen 500 °C und 700 °C, zugegeben werden. Im Hinblick auf eine bezüglich der geforderten Werkstückeigenschaften optimierte Verfahrensführung kann es außerdem zweckdienlich sein, die Kohlenwasserstoffe erst zum Ende des Haltens auf Nitriertemperatur zuzugeben.

[0012] Eine besonders vorteilhafte Verfahrensführung ist ferner dann gegeben, wenn die Kohlenwasserstoffe diskontinuierlich, etwa nur zu bestimmten Zeiten, zugegeben werden, wodurch eine prozessangepasste Verfahrensführung ermöglicht wird. Die Erfindung gemäß vorgesehene Begrenzung der Zugabe von Kohlenwasserstoffen je nach Zusammensetzung des Reaktionsgases auf einen Anteil von 3 Vol.-% bis 25 Vol.-% bietet den Vorteil, dass eine verstärkte Abscheidung von freiem Kohlenstoff, der im Allgemeinen zu einem unerwünschten Verrußen, beispielsweise des Innenraums von Wärmebehandlungsöfen, führt, vermieden wird. In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird ein Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 95 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 5 Vol.-% Propan (C_3H_8) vorgeschlagen, das auch in wirtschaftlicher Hinsicht günstig herzustellen ist.

[0013] Schließlich wird die Verwendung einer Vorrich-

tung zur Durchführung eines solchen Verfahrens vorgeschlagen, die aus einem Wärmebehandlungssofen mit einem beheizbaren, gasdichten Innenraum zum Nitrocarburieren von metallischen Werkstücken und mit einer Einrichtung zum dosierten Zugeben von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen besteht.

[0014] Einzelheiten und weitere Vorteile der Gegenstände der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels. In der zugehörigen Zeichnung zeigen im Einzelnen:

Fig. 1 ein den Gehalt von Stickstoff und Kohlenstoff in der Verbindungsschicht eines nitrocarburierten Werkstücks in Abhängigkeit vom Randabstand zeigendes Diagramm bei Verwendung eines konventionellen Reaktionsgases und

Fig. 2 ein Fig. 1 entsprechendes Diagramm bei Verwendung eines Reaktionsgases, dem ein Kohlenwasserstoff zugegeben ist.

[0015] In den Fig. 1 und 2 ist der Gehalt an Kohlenstoff w_C und Stickstoff w_N der Verbindungsschicht zweier nitrocarburierter Werkstückproben in Abhängigkeit vom Randabstand r der Verbindungsschicht dargestellt. Zur vergleichenden Analyse der chemischen Zusammensetzung der Verbindungsschichten wurden die identischen Werkstückproben der Stahlsorte 16 Mn Cr 5 (Werkstoff-Nr. 1.7131) in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre eines Kammerofens auf eine Nitriertemperatur von ca. 580 °C aufgeheizt. Während sodann die erste Werkstückprobe mit einem konventionellen Reaktionsgas G_1 , bestehend aus 50 Vol.-% NH_3 , 45 Vol.-% N_2 und 5 Vol.-% CO_2 , bei einer verhältnismäßig hohen Nitrierkennzahl von $K_N = 3,1$ und einer zugehörigen Kohluskennzahl von $K_C = 0,2$ (bezogen auf das Verhältnis CO/CO_2) behandelt wurde, ist die zweite Werkstückprobe durch ein einen Kohlenwasserstoffzusatz aufweisendes Reaktionsgas G_2 mit der Zusammensetzung 95 Vol.-% NH_3 und 5 Vol.-% C_3H_8 bei in etwa gleicher Nitrierkennzahl von $K_N = 3,3$, aber höherer Kohluskennzahl von $K_C = 0,45$ (bezogen auf das Verhältnis CH_4/H_2) nitrocarburiert worden. Der den Kammerofen dabei durchströmende Volumenstrom der Reaktionsgase G_1 , G_2 betrug jeweils ca. 4 m³/h. Nach ca. 180 min Nitrocarburierdauer wurden die Proben in einer Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die im Anschluss bestimmte Verbindungsschicht betrug jeweils ca. 16 µm - 18 µm.

[0016] Der Vergleich der in den Fig. 1 und 2 gezeigten Elementertiefenprofile zeigt, dass der Stickstoffgehalt in beiden Fällen in die Tiefe allmählich und nahezu übereinstimmend abnimmt. Lediglich in einem Bereich nahe der Oberfläche ist der Stickstoffgehalt bei der mit dem Reaktionsgas G_1 behandelten Werkstückprobe etwas höher.

[0017] Dagegen unterscheiden sich die Tiefenprofile von Kohlenstoff beträchtlich voneinander. Die Kurve des Kohlenstoffgehalts bei der mit dem Reaktionsgas G_2 behandelten Werkstückprobe liegt bis über die Mitte der Verbindungsschicht erheblich über dem mit dem Reaktionsgas G_1 erzielten Kohlenstoffgehalt und nimmt erst dann einen in etwa mit diesem übereinstimmenden und zum Abfall des Stickstoffgehalts ungefähr parallelen Verlauf ein. Der Verlauf des Gehalts an Kohlenstoff in den Fig. 1 und 2 bestätigt somit, dass durch den Propanzusatz im Reaktionsgas G_2 ein höherer Kohlenstoffgehalt in der Verbindungsschicht erzeugt wird, der von einer höheren Kohlungskennzahl K_C des Reaktionsgases G_2 herrührt und nicht zuletzt zu einem verbesserten Verschleiß- und Korrosionswiderstand der Werkstückprobe führt.

Bezugszeichenliste

[0018]

w_C Kohlenstoffgehalt
 w_N Stickstoffgehalt
 r Randabstand
 G_1 Reaktionsgas
 G_2 Reaktionsgas

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre, bei dem durch geeignete Wahl der Nitrierkennzahl K_N und kohlungskennzahl K_C eines ammoniakhaltigen Reaktionsgases der in der Verbindungsschicht vorhandene Stickstoff und kohlenstoffgehalt der Randschicht von behandelten Werkstücken gezielt eingestellt wird
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Reaktionsgas zusätzlich während der gesamten Wärmebehandlung oder während des Haltens auf Nitriertemperatur zwischen 500°C und 700°C Kohlenwasserstoffe zur Bildung einer Nitrocarburieratmosphäre mit einem Anteil von 3 Vol.-% bis 25 Vol.-% an Kohlenwasserstoffen zugesetzt werden und hierdurch die Koppelung der Kohluskennzahl K_C an die Nitrierkennzahl K_N während der Behandlung aufgehoben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n} , vorzugsweise Ethylen (C_2H_4) oder Propylen (C_3H_6), oder gesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n+2} , vorzugsweise Ethan (C_2H_6) oder Propan (C_3H_8), zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kohlenwasserstoffe erst

zum Ende des Haltens auf Nitriertemperatur zugegeben werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kohlenwasserstoffe diskontinuierlich zugegeben werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** ein Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 95 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 5 Vol.-% Propan (C_3H_8).
6. Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bestehend aus einem Wärmebehandlungsofen mit einem beheizbaren, gasdichten Innenraum zum Nitrocarburieren von metallischen Werkstücken und mit einer Einrichtung zum dosierten Zugeben von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen.

Revendications

1. Procédé destiné à la nitrocarburation de matériaux ferreux dans une atmosphère de gaz contenant de l'azote, dans lequel la teneur en azote et en carbone présente dans la couche superficielle de la couche de liaison des pièces traitées est réglée de façon ciblée par un choix approprié de l'indice de nitruration K_N et de l'indice de carburation K_C d'un gaz de réaction contenant de l'ammoniac,
caractérisé en ce que,
pendant l'ensemble du traitement thermique, ou pendant le maintien à la température de nitruration comprise entre 500 °C et 700 °C, des hydrocarbures sont ajoutés de façon supplémentaire au gaz de réaction à raison d'une proportion de 3 % en volume à 25 % en volume d'hydrocarbures pour la génération d'une atmosphère de nitrocarburation, et que le couplage entre l'indice de carburation K_C et l'indice de nitruration K_N est de ce fait supprimé pendant le traitement.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est ajouté des hydrocarbures insaturés du type C_nH_{2n} , de préférence de l'éthylène (C_2H_4) ou du propylène (C_3H_6), ou des hydrocarbures saturés du type C_nH_{2n+2} , de préférence de l'éthane (C_2H_6) ou du propane (C_3H_8).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures ne sont ajoutés que vers la fin du maintien à la température de nitruration.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures

sont ajoutés en discontinu.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par** un gaz de réaction d'une composition de 95 % en volume d'ammoniac (NH_3) et de 5 % en volume de propane (C_3H_8). 5
6. Utilisation d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, constitué d'un four de traitement thermique comportant une enceinte étanche aux gaz pouvant être chauffée pour la nitrocarburation de pièces métalliques, et un dispositif pour l'ajout dosé d'ammoniac et d'hydrocarbures. 10

15

Claims

1. Method of nitrocarburising iron materials in a gas atmosphere which contains nitrogen, in which the nitrogen and carbon content available in the connecting layer of the case of the treated workpieces is intentionally adjusted by appropriate selection of the nitride coefficient K_N and carburising coefficient K_C of a reaction gas containing ammonia, **characterised in that** hydrocarbons are additionally added to the reaction gas during the entire heat treatment or while a nitriding temperature between 500°C and 700°C is maintained in order to produce a nitrocarburising atmosphere with a proportion of 3% to 25% by volume of hydrocarbons and the link between the carburising coefficient K_C and the nitride coefficient K_N is eliminated during the treatment. 20
2. Method as claimed in Claim 1, **characterised in that** unsaturated hydrocarbons of the C_nH_{2n} type, preferably ethylene (C_2H_4) or propylene (C_3H_6), or unsaturated hydrocarbons of the $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, preferably ethane (C_2H_6) or propane (C_3H_8), are added. 25
3. Method as claimed in either Claim 1 or Claim 2, **characterised in that** the hydrocarbons are not added until the end of the period during which the nitriding temperature is maintained. 30
4. Method as claimed in any one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the hydrocarbons are added discontinuously. 35
5. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised by** a reaction gas with a composition of 95% by volume ammonia (NH_3) and 5% by volume propane (C_3H_8). 40
6. Use of an apparatus for carrying out the method as claimed in any one of the preceding claims, comprising a heat treatment furnace with a heatable, 45

gas-tight interior for nitrocarburising metal workpieces and with an arrangement for metered addition of ammonia and hydrocarbons.

Fig.1

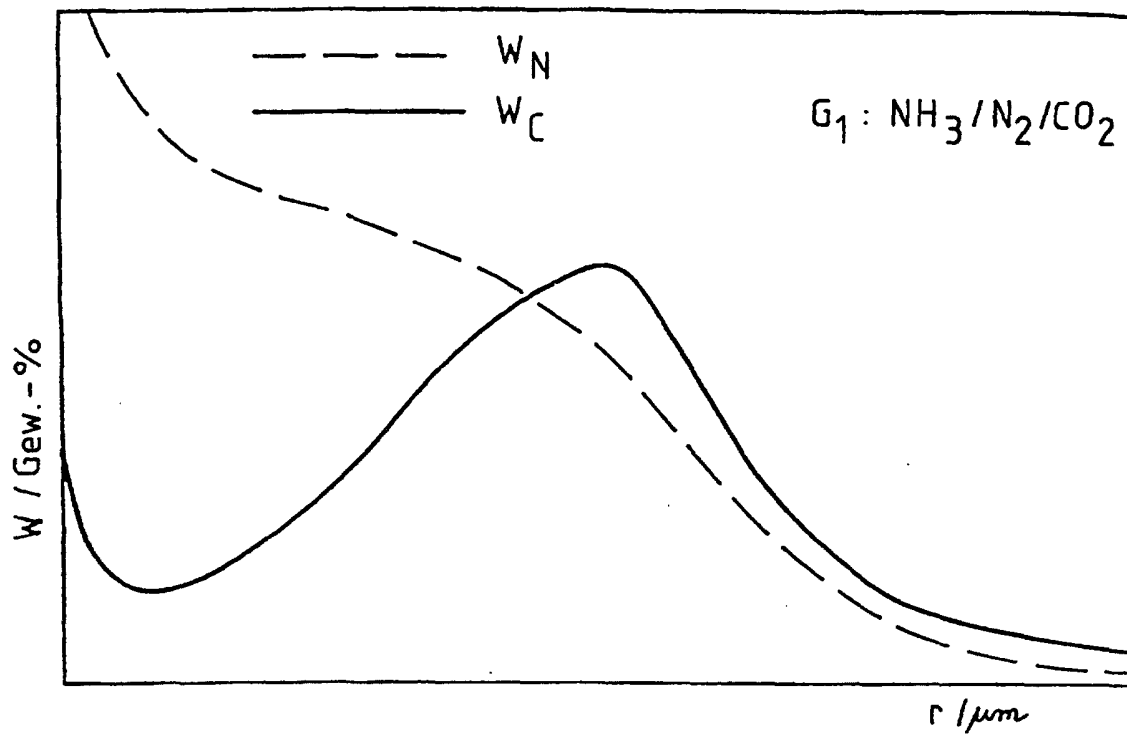


Fig.2

