

(19)



(11)

EP 1 795 622 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

13.06.2007 Patentblatt 2007/24

(51) Int Cl.:

C23C 8/26 (2006.01)(21) Anmeldenummer: **06123344.1**(22) Anmeldetag: **02.11.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU(30) Priorität: **12.12.2005 EP 05405694**(71) Anmelder: **METAPLAS IONON****Oberflächenveredelungstechnik GmbH
D-51427 Bergisch Gladbach (DE)**

(72) Erfinder:

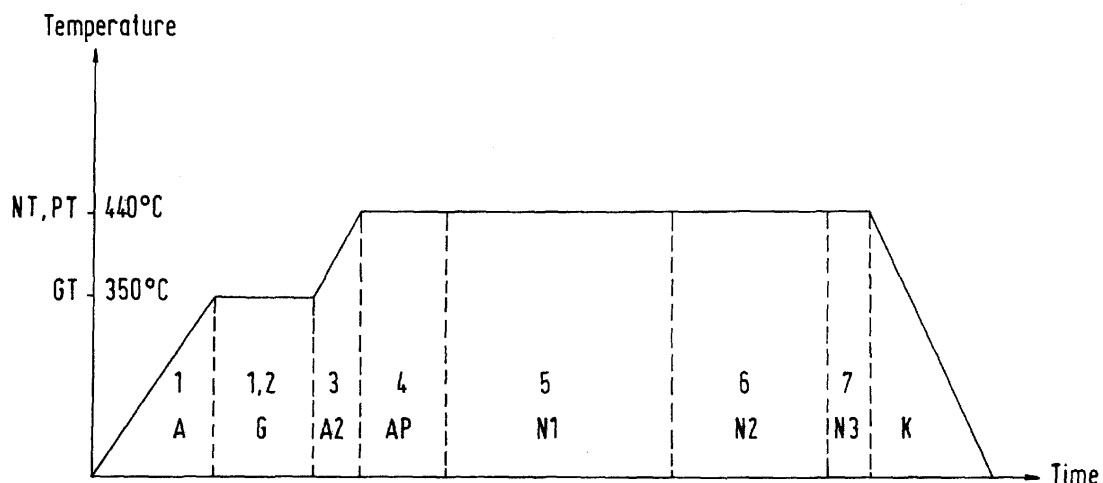
- **Bode, Hilmar**
38228 Salzgitter (DE)
- **Crummenauer, Jürgen, Dr.**
52074 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **Ehram, Christian et al****Sulzer Management AG
Patentabteilung/0067
Zürcherstrasse 12
8401 Winterthur (CH)**

(54) **Verfahren zum Verbindungsschichtfreien Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks, sowie ein entsprechendes Werkstück**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbindungsschichtfreien Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks in einer Gasatmosphäre, umfassend die folgenden Verfahrensschritte: Einbringen des Werkstücks in eine Prozesskammer, wobei die Prozesskammer zum Herstellen und Aufrechterhalten der Gasatmosphäre Gaszuführungsmittel zur Zuführung von Fluiden, insbesondere zur Zuführung von Wasser und Gasen in die Prozesskammer, umfasst; Aufheizen des Werkstücks in einer Stickstoff und / oder Sauerstoff Gasatmosphäre,

insbesondere in einer Stickstoff Gasatmosphäre; Nitrieren des Werkstücks während einer ersten Nitrierphase (N1); Fortsetzung des Nitrierens in einer auf die erste Nitrierphase (N1) folgende zweite Nitrierphase (N2), wobei erfindungsgemäss in der ersten Nitrierphase (N1) und / oder in der zweiten Nitrierphase (N2) ein Ammoniakgehalt der Gasatmosphäre reduziert wird. Ferner betrifft die Erfindung ein Werkstück, insbesondere Feder, das gemäss einem erfindungsgemässen Verfahren gasnitriert ist.

Fig.1**EP 1 795 622 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbindungsschichtfreien Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks, sowie ein Verbindungsschichtfrei nitriertes Werkstück gemäss dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs der jeweiligen Kategorie.

[0002] Verfahren und Vorrichtungen zum Gasnitrieren von Werkstücken, z.B. mittels Ammoniakgas (NH_3), sind aus dem Stand der Technik in vielen Varianten wohlbekannt.

[0003] Die bekannten Verfahren, die vornehmlich zum Vergüten und Härten der Oberflächen der Werkstücke dienen, haben dabei vor allem für spezielle Anwendungen bestimmte Nachteile, die letztlich auf die Art und Weise der Schichtbildung während der verschiedenen Verfahrensschritte beim Gasnitrieren zurückzuführen sind.

[0004] In bestimmten Fällen ist die Bildung der Verbindungsschicht beim Gasnitrieren unerwünscht, weil für spezielle Anwendungen damit bestimmte Nachteile verbunden sind. Das trifft beispielsweise auf Werkstücke zu, bei welchen hohe Dauerfestigkeiten unter Schwingungs- und Biegebelastungen gefordert sind. Ein typisches Beispiel sind Spiralfedern, wie sie bei Einlass- und Auslassventilen von Verbrennungskraftmaschinen zum Einsatz kommen. Bei den verhältnismässig hohen Drehzahlen dieser Motoren werden die Ventile einige zehn bis im Extremfall sogar zum Beispiel 100 mal pro Sekunde betätigt, wodurch die entsprechenden Spiralfedern, die das Schliessen der Ventile bewirken oder unterstützen, extrem hohen Biege- bzw. Schwingungsbelastungen ausgesetzt sind.

[0005] In solchen und vergleichbaren Anwendungen wirkt sich die Verbindungsschicht sehr negativ, insbesondere in Bezug auf die Eigenschaften der Oberflächen nahen Bereiche des beanspruchten Werkstücks aus.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren zum Gasnitrieren eines Werkstücks, sowie ein nach dem Verfahren behandeltes Werkstück bereitzustellen, so dass das Werkstück eine Oberfläche höchster Güte erhält, die insbesondere in Bezug auf Dauerfestigkeit unter Bieigungs- und / oder Schwingungsbeanspruchung deutlich verbesserte Eigenschaften aufweist.

[0007] Die diese Aufgaben lösenden Gegenstände der Erfindung sind durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs der jeweiligen Kategorie gekennzeichnet.

[0008] Die jeweiligen abhängigen Ansprüche beziehen sich auf besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

[0009] Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Verbindungsschichtfreien Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks in einer Gasatmosphäre, umfassend die folgenden Verfahrensschritte: Einbringen des Werkstücks in eine Prozesskammer, wobei die Prozesskammer zum Herstellen und Aufrechterhalten der Gasatmosphäre Gaszuführungsmittel zur Zuführung von Fluiden, insbesondere zur Zuführung von Wasser und Gasen in die Prozesskammer, umfasst; Aufheizen des Werkstücks in einer Stickstoff und / oder Sauerstoff Gasatmosphäre, insbesondere in einer Stickstoff Gasatmosphäre; Nitrieren des Werkstücks während einer ersten Nitrierphase; Fortsetzung des Nitrierens in einer auf die erste Nitrierphase folgenden zweiten Nitrierphase, wobei erfindungsgemäss in der ersten Nitrierphase und / oder in der zweiten Nitrierphase ein Ammoniakgehalt der Gasatmosphäre reduziert wird.

[0010] Durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens ist sicher gestellt, dass das Werkstück an der Oberfläche lediglich eine Diffusionszone erhält, die Oberfläche eine hohe Härte aufweist und die Eigenschaften des Werkstücks in Bezug auf Dauerfestigkeit bei Schwingungsbeanspruchungen wesentlich verbessert wird.

[0011] In einem speziellen Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemässen Verfahrens umfasst das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte: Einbringen des Werkstücks in eine Prozesskammer zum Gasnitrieren und Zuführung eines Prozessgases; Aufheizen des Werkstücks in der Gasatmosphäre während einer Aufheizphase und einer vorgegebenen Gleichgewichtstemperatur; Halten des Werkstücks während einer Gleichgewichtsphase auf der Gleichgewichtstemperatur; Erhöhung der Temperatur des Werkstücks in der Prozesskammer während einer zweiten Aufheizphase mit Stickstoff und / oder Ammoniak und / oder Wasserstoff auf die vorgegebene Prozesstemperatur; Halten des Werkstücks auf Prozesstemperatur in einem Prozessgas bestehend aus Ammoniak oder Ammoniak und Stickstoff während einer Anitrierphase; Halten des Werkstücks auf Prozesstemperatur und Verdünnen des Ammoniak Gehaltes mit Zusatzgasen während einer ersten Nitrierphase, insbesondere mit Stickstoff und / oder Wasserstoff und / oder Kohlendioxid und / oder anderen geeigneten Zusatzgasen; Halten des Werkstücks auf Prozesstemperatur und Verdünnen des Ammoniakgehaltes mit den zuvor genannten Zusatzgasen während einer zweiten Nitrierphase, wobei der Gehalt an Ammoniak im Gasstrom kleiner ist als in der vorangegangenen ersten Nitrierphase; Halten des Werkstücks auf Prozesstemperatur und weiteres Verdünnen des Ammoniakgehaltes mit den oben genannten Zusatzgasen während einer dritten Nitrierphase, wobei der Gehalt an Ammoniak kleiner ist als in der vorangegangenen zweiten Nitrierphase; Abkühlen des Werkstücks unter Stickstoff.

[0012] Beim Aufheizen des Werkstücks während der Aufheizphase kann als Prozessgas sowohl Stickstoff als auch Luft oder Wasserdampf oder eine Mischung dieser Gase verwendet werden. Das Werkstück wird dann während der Gleichgewichtsphase mit einem ersten Prozessgas (Stickstoff und / oder Sauerstoff und / oder Wasserdampf) bei der Gleichgewichtstemperatur, die zwischen 200°C und 600°C liegen kann, bevorzugt in der Nähe von 350°C liegt, für eine vorgegebene Zeitdauer gehalten. Anschliessend wird die Temperatur während der zweiten Aufheizphase auf die vor-

gegebene Prozesstemperatur erhöht, wobei als zweites Prozessgas Stickstoff und / oder Wasserstoff und / oder Ammoniak zugeführt wird. Die Prozesstemperatur kann dabei je nach Werkstück und sonstigen Anforderungen z.B. zwischen 300°C und 600°C, bevorzugt zwischen 350°C und 500°C liegen.

[0013] Danach wird in der Annitrierphase ein drittes Nitriergas, bevorzugt Ammoniak, zugeführt. Die Annitriertemperatur kann gleich oder verschieden von der Prozesstemperatur sein. Die Annitriertemperatur kann im speziellen erheblich nach oben oder unten von der Prozesstemperatur abweichen. Die Annitrierdauer ist bevorzugt kurz im Verhältnis zur Behandlungsdauer bei der Prozesstemperatur, und liegt bei ca. 5 min bis 60 min, bevorzugt bei 15 min.

[0014] Anschliessend wird das Werkstück in der ersten Nitrierphase bei einer Nitriertemperatur in einer Nitriergasatmosphäre, die als Nitriergas z.B. Ammoniak und / oder Methan und / oder Kohlendioxid und / oder Wasserstoff und / oder Stickstoff und / oder ein anderes geeignetes Nitriergas enthalten kann, zur Erzeugung einer Diffusionsschicht gasnitriert.

[0015] Daran anschliessend wird das Werkstück in einer zweiten Nitrierphase bei Nitriertemperatur in einer Nitriergasatmosphäre mit einem geringeren Gehalt an Ammoniak im Nitriergas und höheren Zusatzgasanteilen, z.B. Stickstoff und / oder Wasserstoff und / oder Kohlendioxid und / oder einem anderen geeigneten Zusatzgasanteil als Nitriergas gasnitriert. Anschliessend wird das Werkstück in einer dritten Nitrierphase bei Nitriertemperatur in einer Nitriergasatmosphäre mit einem geringeren Gehalt an Ammoniak im Nitriergas und höheren Zusatzgasanteilen als Nitriergas gasnitriert.

[0016] Wesentlich ist dabei, dass während der Behandlungsphase der Ammoniakgehalt bei der Gaszufuhr in aufeinander folgenden Prozessschritten mit Zusatzgasen wie beispielsweise Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxid vermindert wird, wobei die Konzentration an Ammoniak im Prozessgas in den aufeinander folgenden Nitrierphasen abnimmt. Dadurch wird zum einen erreicht, dass keine Verbindungsschicht auf der Diffusionsschicht entsteht und zum anderen wird diffusionsfähiger Stickstoff bereitgestellt, so dass die Diffusion in Richtung Werkstückinneres nicht zum Stillstand kommt. Wird die Konzentration an Ammoniak im Prozessgas zu gering gewählt, kommt es zu einer Entstickung der Werkstückoberflächen nahen Bereiche und zu einem Härteverlust in der äusseren Randzone.

[0017] Die Vorteile des Verfahrens liegen somit insbesondere darin, dass das Werkzeug verbindingsschichtfrei ist bei grossen Diffusionstiefen von 0.05 bis 0.5 mm, der Erzeugung einer reinen Diffusionsschicht und der Erhöhung des Gebrauchsverhaltens von Biegungs- und Schwingungsbeanspruchten Werkstücken und Bauteilen.

[0018] Die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens eignet sich somit besonders, aber nicht nur, für dynamisch belastete Bauteile und Werkstücke, wie z.B. Feder, Wellen und Schmiedegesenken.

[0019] Bevorzugt, aber nicht notwendig, kann auch eine Kombinationsbehandlung von Gasnitrieren und PVD-Beschichtung vorteilhaft vorgenommen werden. Da nämlich die Diffusionsschicht Verbindungsschicht frei ist und die Oberfläche nach der Behandlung eine hohe Güte, frei von Agglomeraten, aufweist, können auf dieser Oberfläche PVD-Schichten mit besonders hohen Hafteigenschaften abgeschieden werden.

[0020] Wie bereits erwähnt wird bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel in der auf die zweite Nitrierphase folgenden dritten Nitrierphase der Ammoniakgehalt weiter reduziert wird.

[0021] Bei einem für die Praxis besonders wichtigen Ausführungsbeispiel umfasst das erfindungsgemässe Verfahren weiter die folgenden Schritte: Einbringen des Werkstücks in die Prozesskammer und Herstellung der Gasatmosphäre durch Zuführung eines ersten Prozessgases; Aufheizen des Werkstücks in der Gasatmosphäre während einer Aufheizphase auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur; Halten des Werkstücks bei der Gleichgewichtstemperatur während einer Gleichgewichtsphase; weiteres Aufheizen des Werkstücks auf eine Prozesstemperatur während einer zweiten Aufheizphase unter Zugabe eines zweiten Prozessgases in die Gasatmosphäre der Prozesskammer, insbesondere unter Zugabe von Stickstoff und / oder Wasserstoff und / oder Ammoniak und / oder eines anderen zweiten Prozessgases; Halten des Werkstücks auf der Prozesstemperatur während einer Annitrierphase; Nitrieren des Werkstücks bei einer ersten Nitriertemperatur während der ersten Nitrierphase und Reduzierung des Ammoniakgehaltes in der Gasatmosphäre durch Zugabe eines Zusatzgases; Nitrieren des Werkstücks bei einer zweiten Nitriertemperatur während der zweiten Nitrierphase und weitere Reduzierung des Ammoniakgehaltes in der Gasatmosphäre durch Reduzierung des Ammoniakanteils in Bezug auf das Zusatzgas; Nitrieren des Werkstücks bei einer dritten Nitriertemperatur während der dritten Nitrierphase und weitere Reduzierung des Ammoniakgehaltes in der Gasatmosphäre durch Reduzierung des Ammoniakanteils in Bezug auf das Zusatzgas; Abkühlen des Werkstücks unter Stickstoffatmosphäre während einer Abkühlphase.

[0022] Dabei kommen als Zusatzgase unter anderem vor allem Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid oder ein anderes Zusatzgas in Frage.

[0023] In einem weiteren speziellen Ausführungsbeispiel umfasst das erste Prozessgas und / oder das zweite Prozessgas Luft und / oder Stickstoff, bevorzugt 30 % Luft und 70 % Stickstoff.

[0024] Die Gasatmosphäre kann in der zweiten Aufheizphase 70%, bevorzugt 90%, im Speziellen 100% Stickstoff umfassen.

[0025] Die Gastatmosphäre in der Annitrierphase umfasst im besonderen Ammoniak und Stickstoff, bevorzugt 60% bis 90 % Ammoniak und / oder 10% bis 40% Ammoniak, im Speziellen 80% Ammoniak und 20% Stickstoff.

[0026] Die Gleichgewichtstemperatur liegt zwischen 250°C und 400°C, insbesondere zwischen 300°C und 380°C, im

speziellen bei 350°C.

[0027] Bei einem speziellen Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemässen Verfahrens ist die erste Nitriertemperatur gleich der zweiten Nitriertemperatur und / oder die zweite Nitriertemperatur gleich der dritten Nitriertemperatur und / oder die erste Nitriertemperatur und / oder die zweite Nitriertemperatur und / oder die dritte Nitriertemperatur gleich der Prozessstemperatur.

[0028] Im Speziellen kann dabei die erste Nitriertemperatur und / oder die zweite Nitriertemperatur und oder die dritte Nitriertemperatur und / oder die Prozessstemperatur zwischen 300°C und 600°C, insbesondere zwischen 400°C und 500°C, im Speziellen bei 440°C liegen.

[0029] Die Dauer der ersten Nitrierphase ist bevorzugt grösser als die Dauer der zweiten Nitrierphase und / oder die Dauer der zweiten Nitrierphase ist grösser als die Dauer der dritten Nitrierphase, wobei die Dauer der ersten Nitrierphase zwischen 200 min und 500 min, bevorzugt zwischen 300 min und 400 min, im Speziellen bei 360 min liegt und / oder der Ammoniakanteil in der ersten Nitrierphase zwischen 70% und 95%, bevorzugt bei 85% liegt und / oder der Stickstoffanteil in der ersten Nitrierphase zwischen 5% und 15%, bevorzugt bei 9% liegt und / oder der Kohlendioxidanteil in der ersten Nitrierphase kleiner als 5%, bevorzugt 1 % ist und / oder der Wasserstoffanteil zwischen 0% und 10%, bevorzugt bei 5% liegt.

[0030] Die Dauer der zweiten Nitrierphase liegt insbesondere zwischen 100 min und 400 min, bevorzugt zwischen 200 min und 300 min, im Speziellen bei 240 min und / oder der Ammoniakanteil in der zweiten Nitrierphase liegt zwischen 30% und 70%, bevorzugt bei 50% und / oder der Stickstoffanteil in der zweiten Nitrierphase ist zwischen 20 % und 60%, bevorzugt bei 44.5% und / oder der Kohlendioxidanteil in der zweiten Nitrierphase ist kleiner als 3%, bevorzugt 0.5% und / oder der Wasserstoffanteil liegt zwischen 0% und 10%, bevorzugt bei 5%.

[0031] Die Dauer der dritten Nitrierphase liegt zwischen 10 min und 100 min, bevorzugt zwischen 20 min und 60 min, im Speziellen bei 30 min und / oder der Ammoniakanteil in der dritten Nitrierphase ist zwischen 20% und 60%, bevorzugt bei 40% und / oder der Stickstoffanteil in der dritten Nitrierphase liegt zwischen 30 % und 70%, bevorzugt bei 55% und / oder der Kohlendioxidanteil in der dritten Nitrierphase ist kleiner als 2%, bevorzugt 0% und / oder der Wasserstoffanteil ist zwischen 0% und 10%, bevorzugt bei 5%.

[0032] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das Werkstück nach dem Gasnitrieren mit einer Oberflächenschicht mittels eines PVD-Verfahrens versehen.

[0033] Wie bereits erwähnt betrifft die Erfindung weiter ein Werkstück, das unter anderem eine Feder, eine Welle, eine Schmiedegesenk, bevorzugt ein SiCrV-legiertes Werkstück, im Speziellen eine Ventillfeder aus Ventillfederstahl mit 0.5% bis 1 % Chrom sein kann und das gemäss einem oben beschriebenen erfindungsgemässen Verfahren gasnitriert ist.

[0034] Das Werkstück hat dabei eine Verbindungsschicht deren Dicke kleiner als 3 µm, bevorzugt kleiner als 1 µm ist und / oder eine Nitrierhärte von grösser als 0.04 mm aufweist.

[0035] Bevorzugt ist die Oberflächenhärte des Werkstücks grösser als 600 HV0.5, bevorzugt grösser als 800 HV0.5 ist und / oder weist in 0.05 mm Tiefe eine Härte von grösser als 400 HV0.5, bevorzugt grösser als 600 HV0.5 auf und / oder hat eine Kernhärte nach dem Gasnitrieren von mindesten 400 HV10, bevorzugt von mindestens 520 HV10.

[0036] Es versteht sich von selbst, dass die Erfindung nicht auf die in dieser Anmeldung exemplarisch beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt ist und insbesondere alle geeigneten Kombinationen der geschilderten Ausführungsformen von der Erfindung umfasst sind.

[0037] Im Folgenden wird die Erfindung an Hand der schematischen Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 ein Zeit-Temperatur Schema eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemässen Verfahrens;

[0038] In Fig. 1 ist schematisch ein für die Praxis besonders wichtiges Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt, wie es zum Beispiel, aber nicht nur, zum Nitrieren von Ventillfedern, wie sie beispielsweise bei Ein- und / oder Auslassventilen von Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen, besonders vorteilhaft angewendet werden kann.

[0039] Die Federn werden zunächst in eine Prozesskammer einer Gasnitrieranlage eingebracht, wobei die Gasnitrieranlage an sich in vielfältigen Ausführungsformen dem Fachmann wohl bekannt ist und daher im Rahmen dieser Anmeldung nicht weiter im Detail beschrieben werden muss.

[0040] Nachdem die Federn in die Prozesskammer eingebracht sind, wird in der Prozesskammer eine Gasatmosphäre aus einem ersten Prozessgas 1 umfassend ca. 30% Luft und ca. 70% Stickstoff hergestellt, und das Werkstück, hier also die Federn, während einer Aufheizphase A in der Gasatmosphäre auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur GT aufgeheizt, die im vorliegenden Beispiel 350°C beträgt.

[0041] Die Federn werden sodann während einer Gleichgewichtsphase G in einem zweiten Prozessgas 2, das im vorliegenden speziellen Ausführungsbeispiel der Fig. 1 identisch zum ersten Prozessgas 1 ist, bei der Gleichgewichtstemperatur GT von 350°C gehalten.

[0042] Danach wird in der Prozesskammer eine Gasatmosphäre mit einem dritten Prozessgas 3 hergestellt, und die Temperatur während einer zweiten Aufheizphase A2 auf eine vorgegebene Prozessstemperatur PT erhöht. Die Prozes-

stemperatur PT ist im vorliegenden speziellen Ausführungsbeispiel gleich der Nitriertemperatur NT, die hier 440°C beträgt. Das dritte Prozessgas 3 besteht dabei im wesentlichen, das heisst abgesehen von für den Prozess irrelevanten Verunreinigungen, zu 100% aus Stickstoff.

[0043] Bei Erreichen der Prozesstemperatur PT wird das Werkstück, also hier die Federn, während einer Annitrierphase AP für eine relativ kurze Zeitspanne, z.B. für 15 min in einer Gasatmosphäre mit einem vierten Prozessgas 4, umfassend ca. 80% Ammoniak und ca. 20% Stickstoff zur Erzeugung einer Diffusionsschicht gasnitriert. In den drei darauf folgenden Nitrierphasen N1, N2 und N3 wird die Diffusionszone in die Tiefe des Werkstücks aufgebaut, wobei die Prozessgase nach einem vorgegebenen Schema, wie exemplarisch in Tabelle 1 aufgelistet, variiert werden.

Tabelle 1: Schema zum Abmagern der Ammoniakkonzentration während der Nitrierphasen N1, N2, N3 für das spezielle Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 1.

	Nitrierphase N1	Nitrierphase N2	Nitrierphase N3
Dauer	360 min	240 min	30 min
Ammoniak	85%	50%	40%
Stickstoff	9%	44.5%	55%
Kohlendioxid	1%	0.5%	0%
Wasserstoff	5%	5%	5%

[0044] Wesentlich ist dabei, dass die Konzentration an Ammoniak über die gesamte Nitrierzeit in den drei Nitrierphasen N1, N2, N3 stufenweise und / oder stetig abnimmt. Im vorliegenden speziellen Beispiel der Fig. 1 beträgt die Nitriertemperatur NT in allen drei Nitrierschritten N1, N2, N3 ca. 440°C. Die Haltezeiten, also die Dauer der Nitrierphasen N1, N2, N3 sowie die Zusammensetzung der Prozessgase 5, 6, 7 in den Nitrierphasen sind ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen.

[0045] Nach dem Abschluss der letzten Nitrierphase N3 wird das Werkstück in der Prozesskammer unter Zufuhr von Stickstoff in der Abkühlphase K abgekühlt.

[0046] Mit dem in Fig. 1 exemplarisch und oben detailliert beschriebenen speziellen Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich zum Beispiel an vergüteten SiCrV-legierten Ventildfederstählen mit 0.5% bis 1.5%, im speziellen 0.5% bis 5.5% Chrom (z.B. 55SiCr7) folgende Nitrierkennwerte erzielen:

- Verbindungsschicht kleiner als 1µm
- Oberflächenhärte grösser als 800 HV0.5
- Nitrierhärte tiefe grösser als 0.04 mm
- Härte in 0.05mm Tiefe grösser als 600 HV0.5
- Kernhärte vor der Behandlung min 560 HV10
- Kernhärte nach der Behandlung min 520 HV10.

Patentansprüche

1. Verfahren zum verbindungs-schichtfreien Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks in einer Gasatmosphäre, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

- Einbringen des Werkstücks in eine Prozesskammer, wobei die Prozesskammer zum Herstellen und Aufrechterhalten der Gasatmosphäre Gaszuführungsmittel zur Zuführung von Fluiden, insbesondere zur Zuführung von Wasser und Gasen in die Prozesskammer, umfasst;
- Aufheizen des Werkstücks in einer Stickstoff und / oder Sauerstoff Gasatmosphäre, insbesondere in einer Stickstoff Gasatmosphäre;
- Nitrieren des Werkstücks während einer ersten Nitrierphase (N1);
- Fortsetzung des Nitrierens in einer auf die erste Nitrierphase (N1) folgenden zweiten Nitrierphase (N2);

dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Nitrierphase (N1) und / oder zweiten Nitrierphase (N2) ein Ammoniakgehalt der Gasatmosphäre reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in einer auf die zweite Nitrierphase (N2) folgenden dritten Nitrierphase (N3) der Ammoniakgehalt weiter reduziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, umfassend die Verfahrensschritte:

- Einbringen des Werkstücks in die Prozesskammer und Herstellung der Gasatmosphäre durch Zuführung eines ersten Prozessgases (1);
- Aufheizen des Werkstücks in der Gasatmosphäre während einer Aufheizphase (A) auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur (GT);
- Halten des Werkstücks bei der Gleichgewichtstemperatur (GT) während einer Gleichgewichtsphase (G);
- weiteres Aufheizen des Werkstücks auf eine Prozesstemperatur (PT) während einer zweiten Aufheizphase (A2) unter Zugabe eines zweiten Prozessgases (2) in die Gasatmosphäre der Prozesskammer, insbesondere unter Zugabe von Stickstoff und / oder Wasserstoff und / oder Ammoniak und / oder eines anderen zweiten Prozessgases (2);
- Halten des Werkstücks auf der Prozesstemperatur (PT) während einer Anitrierphase (AP);
- Nitrieren des Werkstücks bei einer ersten Nitriertemperatur (NT1) während der ersten Nitrierphase (N1) und Reduzierung des Ammoniakgehaltes in der Gasatmosphäre durch Zugabe eines Zusatzgases;
- Nitrieren des Werkstücks bei einer zweiten Nitriertemperatur (NT2) während der zweiten Nitrierphase (N2) und weitere Reduzierung des Ammoniakgehaltes in der Gasatmosphäre durch Reduzierung des Ammoniakanteils in Bezug auf das Zusatzgas;
- Nitrieren des Werkstücks bei einer dritten Nitriertemperatur (NT3) während der dritten Nitrierphase (N3) und weitere Reduzierung des Ammoniakgehaltes in der Gasatmosphäre durch Reduzierung des Ammoniakanteils in Bezug auf das Zusatzgas;
- Abkühlen des Werkstücks unter Stickstoffatmosphäre während einer Abkühlphase (K).

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Zusatzgas Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid oder ein anderes Zusatzgas ist.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das erste Prozessgas (1) und / oder das zweite Prozessgas (2) Luft und / oder Stickstoff, bevorzugt 30 % Luft und 70 % Stickstoff umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Gasatmosphäre in der zweiten Aufheizphase (A2) 70%, bevorzugt 90%, im Speziellen 100% Stickstoff umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Gastatmosphäre in der Anitrierphase (AN) Ammoniak und Stickstoff, bevorzugt 60% bis 90 % Ammoniak und / oder 10% bis 40% Ammoniak umfasst, im Speziellen 80% Ammoniak und 20% Stickstoff umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Gleichgewichtstemperatur (GT) zwischen 250°C und 400°C, insbesondere zwischen 300°C und 380°C, im speziellen bei 350°C liegt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Erste Nitriertemperatur (NT1) gleich der zweiten Nitriertemperatur und / oder die zweite Nitriertemperatur (NT2) gleich der dritten Nitriertemperatur (NT3) und / oder die erste Nitriertemperatur (NT1) und / oder die zweite Nitriertemperatur (NT2) und / oder die dritte Nitriertemperatur (NT3) gleich der Prozesstemperatur (PT) ist

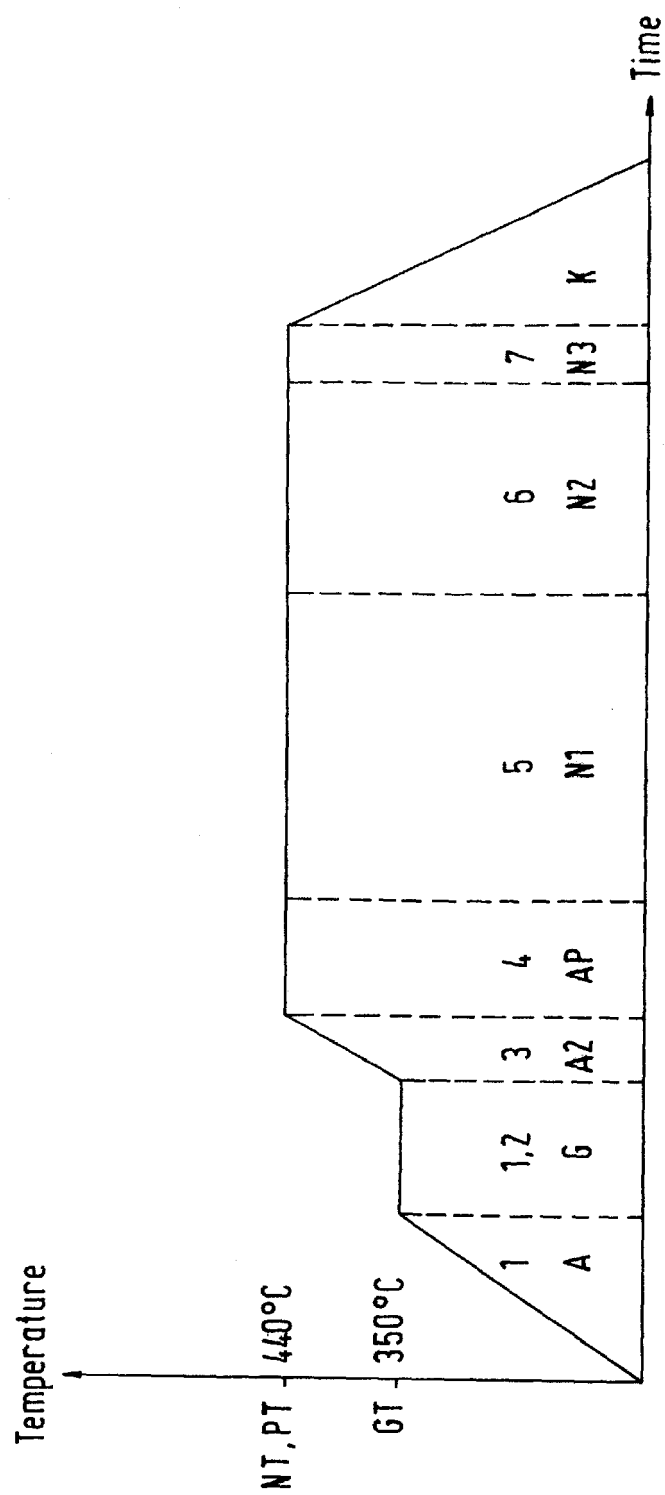
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die erste Nitriertemperatur (NT1) und / oder die zweite Nitriertemperatur (NT2) und / oder die dritte Nitriertemperatur (NT3) und / oder die Prozesstemperatur (PT) zwischen 300°C und 600°C, insbesondere zwischen 400°C und 500°C, im speziellen bei 440°C liegt.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Dauer der ersten Nitrierphase (N1) grösser als die Dauer der zweiten Nitrierphase (N2) ist und / oder die Dauer der zweiten Nitrierphase (N2) grösser als die Dauer der dritten Nitrierphase (N3) ist.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Dauer der ersten Nitrierphase (N1) zwischen 200 min und 500 min, bevorzugt zwischen 300 min und 400 min, im Speziellen bei 360 min liegt und / oder der Ammoniakanteil in der ersten Nitrierphase (N1) zwischen 70% und 95%, bevorzugt bei 85% liegt und / oder der Stickstoffanteil in der ersten Nitrierphase (N1) zwischen 5% und 15%, bevorzugt bei 9% liegt und / oder der Kohlendioxidanteil in der ersten Nitrierphase (N1) kleiner als 5%, bevorzugt 1 % ist und / oder der Wasserstoffanteil zwischen 0% und 10%, bevorzugt bei 5% liegt.

- 5 **13.** Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Dauer der zweiten Nitrierphase (N2) zwischen 100 min und 400 min, bevorzugt zwischen 200 min und 300 min, im Speziellen bei 240 min liegt und / oder der Ammoniakanteil in der zweiten Nitrierphase (N2) zwischen 30% und 70%, bevorzugt bei 50% liegt und / oder der Stickstoffanteil in der zweiten Nitrierphase (N2) zwischen 20 % und 60%, bevorzugt bei 44.5% liegt und / oder der Kohlendioxidanteil in der zweiten Nitrierphase (N2) kleiner als 3%, bevorzugt 0.5% ist und / oder der Wasserstoffanteil zwischen 0% und 10%, bevorzugt bei 5% liegt.
- 10 **14.** Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Dauer der dritten Nitrierphase (N3) zwischen 10 min und 100 min, bevorzugt zwischen 20 min und 60 min, im Speziellen bei 30 min liegt und / oder der Ammoniakanteil in der dritten Nitrierphase (N3) zwischen 20% und 60%, bevorzugt bei 40% liegt und / oder der Stickstoffanteil in der dritten Nitrierphase (N3) zwischen 30 % und 70%, bevorzugt bei 55% liegt und / oder der Kohlendioxidanteil in der dritten Nitrierphase (N3) kleiner als 2%, bevorzugt 0% ist und / oder der Wasserstoffanteil zwischen 0% und 10%, bevorzugt bei 5% liegt.
- 15 **15.** Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Werkstück nach dem Gasnitrieren mit einer Oberflächenschicht mittels eines PVD-Verfahrens versehen wird.
- 20 **16.** Werkstück, insbesondere Feder, Welle, Schmiedegesenk, bevorzugt SiCrV-legiertes Werkstück, im Speziellen Ventiltfeder aus Ventiltfederstahl mit 0.5% bis 1.5%, im speziellen 0.5% bis 5.5% Chrom gasnitriert gemäss einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15.
- 17.** Werkstück nach Anspruch 16, mit einer Verbindungsschicht deren Dicke kleiner als 3 μm , bevorzugt kleiner als 1 μm ist und / oder eine Nitrierhärte von grösser als 0.04 mm aufweist.
- 25 **18.** Werkstück nach Anspruch 16 oder 17, mit einer Oberflächenhärte die grösser als 600 HV0.5, bevorzugt grösser als 800 HV0.5 ist und / oder in 0.05 mm Tiefe eine Härte von grösser als 400 HV0.5, bevorzugt grösser als 600 HV0.5 aufweist und / oder eine Kernhärte nach dem Gasnitrieren von mindesten 400 HV10, bevorzugt von mindestens 520 HV10 aufweist.

Fig.1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 12 3344

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 03/027349 A (ROBERT BOSCH GMBH; LIPPMANN, NILS; LERCHE, WOLFGANG) 3. April 2003 (2003-04-03) * Seite 8, Zeile 17 - Seite 11, Zeile 15; Ansprüche 1,7-32 *	1-10,16	INV. C23C8/26
Y	----- DE 196 52 125 C1 (LEVERKUS, VOLKER, DIPL.-ING., 71566 ALTHÜTTE, DE) 30. April 1998 (1998-04-30) * Spalte 1, Zeilen 22-49 * * Spalte 5, Zeile 61 - Spalte 7, Zeile 7; Abbildungen 2,3 *	11-15 1,2,4-7,16 11-14	
X	----- "Ölschlußvergüteter Federstahldraht" [Online] Januar 2004 (2004-01), HALDEX GARPHYTTAN WIRE, XP002376690 Gefunden im Internet: URL: http://www.ecertdata.de/products/oelsslussverguetet.pdf [gefunden am 2006-04-11] Seiten 1 - 14 * Seiten 6,7; Abbildung 1 *	16-18	
Y	----- DE 199 11 962 A1 (NIPPON PISTON RING CO., LTD) 30. September 1999 (1999-09-30) * Spalte 3, Zeilen 10-27 *	15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. März 2007	Prüfer Hoyer, Wolfgang
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 12 3344

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-03-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03027349 A	03-04-2003	BR 0206051 A	23-09-2003
		DE 10147205 C1	08-05-2003
		EP 1432841 A2	30-06-2004
		JP 2005503488 T	03-02-2005
		US 2004055670 A1	25-03-2004

DE 19652125 C1	30-04-1998	KEINE	

DE 19911962 A1	30-09-1999	JP 11264468 A	28-09-1999
		US 6213474 B1	10-04-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82