DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **231 951 A3**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) **C 23 C 8/80**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 23 C / 257 499 4	(22)	05.12.83	(45)	15.01.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Ikier, Hendrik, Dipl.-Ing.; Heliosch, Heinz; Lange, Eckehard, Dipl.-Chem.; Pieschel, Friedemann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Reinholz, Siegfried; Strobl, Reinhard, DD

(54) Verfahren zur Nachbehandlung von nitrierten Eisenwerkstoffen

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Nachbehandlung von nitrierten Eisenwerkstoffen, insbesondere von hochlegierten Chrom- und Chromnickelstählen. Ziel ist es, den technisch-ökonomischen Aufwand zu senken, die Qualität der nitrierten Werkstücke zu verbessern, die Wirtschaftlichkeit der Nitrierverfahren zu erhöhen und das Anwendungsgebiet zu erweitern. Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, mit dem unabhängig von dem jeweiligen Nitrierverfahren die Sprödigkeit der Nitrierschicht verringert wird, ohne die Härte bzw. die Dicke der Nitrierschicht zu verändern. Als Lösung wird ein Nachbehandlungsverfahren vorgeschlagen, bei dem auf die nitridhaltige Oberflächenschicht eine diffusionshemmende Schicht aufgebracht wird. Danach wird eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur, die 80 bis 180 K über der Nitriertemperatur liegt, durchgeführt. Diese Temperatur wird über einen Zeitraum von 2 bis 120 min aufrechterhalten. Anschließend findet eine Abkühlung an ruhender Luft statt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Nachbehandlung von nitrierten Eisenwerkstoffen, insbesondere von hochlegierten Chrom- und Chromnickelstählen, die durch thermochemische Oberflächenhärteverfahren, vorzugsweise Gasnitrieren, vollständig oder teilweise mit einer nitridhaltigen Oberflächenschicht überzogen sind, **gekennzeichnet dadurch,** daß auf die nitridhaltige Oberflächenschicht eine diffusionshemmende Schicht aufgebracht wird und eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur, die 80 bis 180 K, vorzugsweise 110 bis 150 K, über der Nitriertemperatur liegt, erfolgt, wobei diese Temperatur über einen Zeitraum von 2 bis 120 min, vorzugsweise 5 bis 60 min, aufrechterhalten wird, und danach eine Abkühlung an ruhender Luft durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die diffusionshemmende Schicht aus Zinn oder einer Metalloxidschicht besteht, wobei sich die Metalloxidschicht aus den Metalloxiden des Grundwerkstoffes zusammensetzt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die diffusionshemmende Schicht aus Wasserglas besteht.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Nachbehandlung von nitrierten Eisenwerkstoffen, insbesondere von hochlegierten Chrom- und Chromnickelstählen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Von den thermochemischen Verfahren zur Oberflächenhärtung von Eisenwerkstoffen hat das Nitrieren in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der einzelnen Eisenwerkstoffe, den Abmessungen der Werkstücke und dem jeweiligen Verwendungszweck wird das anzuwendende Nitrierverfahren ausgewählt. Die wichtigsten Nitrierverfahren sind z. B. Gasnitrieren mit NH_3, Nitrieren bei Glimmentladung, Hochfrequenznitrieren und Badnitrieren.
Die nitridhaltigen Oberflächenschichten sollen den Verschleißwiderstand erhöhen, die Notlaufeigenschaften und die Dauerfestigkeit verbessern.
Die Nitrierschicht besteht bekannterweise aus einer äußeren, mit Stickstoff gesättigten Schicht von Metallnitriden, der sogenannten Verbindungszone oder „weißen Schicht" und einer darunter liegenden Diffusions- bzw. Mischkristallzone, die Stickstoff in gelöster oder ausgeschiedener Form enthält. In Abhängigkeit vom Werkstoff und dem Nitrierverfahren ist die Verbindungszone etwa 0,005 bis 0,30 mm und die Diffusionszone ca. 0,2 bis 1,0 mm dick. Für die Nitrierbehandlung sind neben den niedriglegierten, oft aluminiumhaltige Nitrierstähle, wie z. B. 30CrMoV9, 34CrAlNi7 und 34CrAlMo5 unter bestimmten Voraussetzungen auch Vergütungsstähle, wie z. B. 40Mn4 und 50Cr4 sowie auch höher legierte Cr-Mo-, Cr-Ni- und Cr-Ni-Mo-Stähle, wie z. B. X35CrMoI7, X22CrNiI7 und X8CrNi MoTiI8.11, geeignet. Diese werden im vergüteten bzw. bei austenitischen Stählen im unvergüteten Zustand eingesetzt.
Aus der DE-AS 1019671 ist ein Nitrierverfahren bekannt, bei dem die Nitrierung vor der sprunghaften Härtesteigerung abgebrochen wird und sich ein Diffusionsglühen anschließt. Dadurch soll die Sprödigkeit des Kernmaterials abgebaut werden. Nachteilig ist jedoch bei diesem Verfahren, daß ein wesentlicher Verlust der Randzonenhärte eintritt.
In der DE-AS 1229814 ist ein Verfahren zum Nitrieren von nichtrostenden Chrom- und Chromnickelstählen mit mehr als 10% Chrom bzw. austenitischen Chrommangan- und Chromnickelmanganstählen mit mehr als 4% Mangan beschrieben. Zur Verringerung der Sprödigkeit werden diese Stähle während und/oder vor der Nitrierung mit geringen Mengen von Schwefelwasserstoff behandelt. Das zur Nitrierung eingesetzte Ammoniak ist mit Stickstoff und Wasserstoff verdünnt. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, und die erzielbaren Schichtdicken sind relativ gering.
Ein weiteres bekanntes Verfahren (DE-OS 1933439) besteht darin, daß in einem ersten Verfahrensschritt die Stahloberfläche in langsam strömendem, absolut trockenen und vollständig dissoziiertem Ammoniak, in Wasserstoff oder in einem anderen trockenen reduzierenden Gas auf eine Temperatur von mindestens 1098 K aufgeheizt wird und diese Temperatur 1 bis 10 Stunden aufrechterhalten wird. In einem zweiten Verfahrensschritt wird die Temperatur auf einen Wert zwischen etwa 783 K und 923 K erniedrigt und die Ammoniakdissoziation wird auf einen Wert zwischen etwa 15% und 50% herabgesetzt. Dieses Verfahren ist ebenfalls sehr aufwendig, und die Sprödigkeit der Verbindungszone wird nur wenig beeinflußt.
Ebenfalls ein Zweistufenverfahren zur Verbesserung der Sprödigkeit ist in der DE-OS 2105549 beschrieben. Dieses Nitrierverfahren wird in gasförmigen, stickstoffabgebenden Medien durchgeführt, vorzugsweise in dissoziierendem Ammoniak, unterhalb der α-γ-Umwandlung des Systems Eisen-Stickstoff. Dabei wird nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur zuerst das Nitriergas zugegeben bzw. aufrechterhalten. Dieser erste Verfahrensschritt dauert 1 bis 6 Stunden. In dem zweiten Verfahrensschritt wird in einem Zeitraum von 1 bis 8 Stunden das Nitriergas mit einem Kohlenstoff abgebenden Medium angereichert. Dadurch soll die Dicke der Verbindungszone gering gehalten werden und die Zähigkeit dieser Zone erhöht werden. Dieses Verfahren erfordert einen hohen apparativen und regelungstechnischen Aufwand.
Ein weiteres Nitrierverfahren ist aus der DE-OS 2823926 bekannt. Nachdem das erwärmte Teil einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt wurde, wird es in erwärmtem Zustand, bei einer Temperatur von ca. 720 bis 870 K einer gegenüber dem Bauteil inerten Atmosphäre, z. B. Argon oder Stickstoff, ausgesetzt. Die Dauer dieses Vorganges beträgt mindestens 20 Stunden, wobei die stickstoffreiche Schicht reduziert oder eliminiert wird.
Dieses Nitrierverfahren ist sehr aufwendig und erfordert vor allem eine sehr lange Behandlungszeit, die andererseits auch zu unerwünschten Gefügeveränderungen im Kernmaterial führen kann. Außerdem werden durch dieses Verfahren die Gleit- und Notlaufeigenschaften der Verbindungszone verschlechtert.
Bei allen bekannten Nitrierverfahren zeigt sich in der Praxis immer wieder, daß die Nitrierschicht und besonders die bis zu 20 μm dicke, oft inhomogene Verbindungszone sehr spröde sind. Bei hohen mechanischen Beanspruchungen, vor allem an den Kanten und Werkstückübergängen, platzt diese Schicht teilweise ab.
Durch eine eventuell notwendige Nachbehandlung, z. B. durch Schleifen, kann es schnell zu Ausschuß kommen. Die in manchen Fällen bei höherer Belastung erforderliche mechanische Entfernung der Verbindungszone ist sehr aufwendig und unökonomisch.
Eine Verkürzung der Nitrierzeit führt zu einer dünneren Härteschichtdicke mit geringerer Sprödigkeit, jedoch verringert sich dadurch die Verschleißreserve erheblich.

Eine Alternative besteht in der Anwendung des Badnitrierens mit Cyanid-Cyanat-Salzschmelzen. Dieses Verfahren hat jedoch eine Vielzahl von Nachteilen. So ist es z. B. nur für unlegierte und niedriglegierte Stähle geeignet, ist verfahrensmäßig sehr aufwendig und insbesondere bei großen Werkstücken und einer hohen Losgröße unwirtschaftlich. Ein weiteres Problem ist die Giftigkeit der Cyanid-Rückstände und die dadurch notwendige Reinigung der Werkstücke und Bäder, sowie die Entgiftung der Abwässer.
Auch beim Badnitrieren erhöht sich die Versprödung und Instabilität der Härteschicht bei längerer Behandlungszeit und zunehmender Schichtdicke.
Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist kein Nitrierverfahren bekannt, das die aufgezeigten Probleme zufriedenstellend löst.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den verfahrensmäßigen technisch-ökonomischen Aufwand zu verringern, die Qualität, insbesondere die Lebensdauer, der nitrierten Werkstücke zu erhöhen, die Wirtschaftlichkeit der Nitrierverfahren zu verbessern und das Anwendungsgebiet zu erweitern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Nachbehandlung von nitrierten Eisenwerkstoffen zu schaffen, mit dem unabhängig von dem jeweiligen Nitrierverfahren die Sprödigkeit der Nitrierschicht verringert wird, ohne die Härte bzw. die Dicke der Nitrierschicht entscheidend zu verändern.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß auf die nitridhaltige Oberflächenschicht eine diffusionshemmende Schicht aufgebracht wird und eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur, die 80 bis 180 K, vorzugsweise 110 bis 150 K, über der Nitriertemperatur liegt, erfolgt. Diese Temperatur wird über einen Zeitraum von 2 bis 120 min, vorzugsweise 5 bis 60 min, aufrechterhalten. Danach findet eine Abkühlung an ruhender Luft statt. Die diffusionshemmende Schicht kann aus Zinn oder einer Metalloxidschicht bestehen, wobei sich die Metalloxidschicht aus den Metalloxiden des Grundwerkstoffes zusammensetzt. Als diffusionshemmende Schicht kann auch Wasserglas eingesetzt werden. Die Erwärmung des nachzubehandelnden Werkstückes kann z. B. indirekt in einem Ofen, durch direkte Flammbeaufschlagung oder durch induktive Beheizung erfolgen. Nach Beendigung der Wärmebehandlung wird die Abkühlung an ruhender Luft durchgeführt.
Überraschenderweise konnte durch das erfindungsgemäße Nachbehandlungsverfahren die Sprödigkeit der nitrierten Teile erheblich verringert werden, ohne daß die vom Härtetiefenverlauf der Nitrierschicht abhängigen Absolutwerte für die Härte bzw. Härtetiefe wesentlich verändert werden. Dadurch werden die Gebrauchswerteigenschaften der nachbehandelten nitrierten Teile, wie der Verschleißwiderstand, die Notlaufeigenschaften und die Dauerfestigkeit, beträchtlich verbessert.
Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens sind der geringe technisch-ökonomische Aufwand und die relativ kurze Behandlungszeit. Durch diese Nachbehandlung kann die Wirtschaftlichkeit der bekannten Nitrierverfahren verbessert werden und die Palette der für die Nitrierbehandlung geeigneten Eisenlegierungen vergrößert sich. Von großem Vorteil ist es auch, daß die erfindungsgemäße thermische Nachbehandlung zeitlich und örtlich unabhängig von der Nitrierbehandlung durchgeführt werden kann.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1

Drei Proben aus dem Werkstück X35CrMoI7 wurden einer üblichen Vergütungsbehandlung auf eine Zugfestigkeit von ca. 1 100 MPa durch Glühen bei einer Temperatur von 1 280 bis 1 300 K, einschließlich Abschrecken im Ölbad und anschließendem Anlassen auf eine Temperatur von 870 bis 890 K, unterzogen. Vor dem nachfolgenden Nitrieren wurden die Proben metallisch blank gereinigt und entfettet. Die Nitrierbehandlung wurde im Nitrierofen bei einer Temperatur von 790 bis 800 K und unter Einleitung von NH_3 über einen Zeitraum von 72 Stunden durchgeführt.
Auf die Probe 2 wurde als diffusionshemmende Schicht eine Zinnschicht aufgebracht. Die Probe wurde auf eine Temperatur von 920 K erwärmt und diese Temperatur wurde 45 min lang aufrechterhalten. Danach erfolgte die Abkühlung der Probe an ruhender Luft im Ofen von 920 auf 320 K innerhalb eines Zeitraumes von 20 Stunden.
Die nachbehandelte Probe 2 wies gegenüber der nicht nachbehandelten Probe 1 eine wesentlich geringere Sprödigkeit, insbesondere an den Kanten, auf.
In der nachstehend aufgeführten Tabelle sind die erhaltenen Werte für den Härtetiefenverlauf mit und ohne Nachbehandlung angegeben. Wie diese Ergebnisse zeigen, haben sich die Absolutwerte für die Härte bzw. Härtetiefe nur unwesentlich verändert.

Beispiel 2

Die analog dem Beispiel 1 behandelte, dritte nitrierte Probe 3 wurde bei einer Temperatur von 520 K aus dem Nitrierofen genommen und durch Abkühlen an Luft mit einer relativen Feuchte von 70 % mit einer diffusionshemmenden Metalloxidschicht versehen. Die Metalloxidschicht setzte sich aus Oxiden der Bestandteile des Grundwerkstoffes zusammen. Danach erfolgte eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 920 K über einen Zeitraum von 45 min. Anschließend wurde die Probe 3 an ruhender Luft im Ofen innerhalb von 20 Stunden von 920 auf 320 K abgekühlt.
Die nachbehandelte Nitrierschicht wies eine wesentlich verringerte Sprödigkeit auf. Die Werte für den Härtetiefenverlauf für diese Probe 3 sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Vergleich des Härtetiefenverlaufs für die Proben ohne und mit thermischer Nachbehandlung

Härtetiefe bzw. Randabstand in [μm]	Härte nach Vickers $HV_{0,1}$ in [kp/mm^2]		
	ohne Nachbehandlung Probe 1	mit Nachbehandlung Beispiel 1 Probe 2	Beispiel 2 Probe 3
20	1 520	1 280	1 280
40	1 520	1 280	1 280
60	1 520	1 230	1 280
80	1 400	1 000	1 280
100	550	680	1 280
120	380	430	1 220
140	320	330	890
160	290	290	540
180	290	290	400
200	290	290	320
220	290	290	290
240	290	290	290
260	290	290	290