

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 122 331 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.03.2003 Patentblatt 2003/13

(51) Int Cl.7: **C23C 8/34**, C21D 1/613,
C21D 6/00

(21) Anmeldenummer: **00102359.7**

(22) Anmeldetag: **04.02.2000**

(54) **Verfahren zum Nitrieren und/oder Nitrocarburieren von höher legierten Stählen**

Process of nitriding and/or carbonitriding of high-alloyed steel

Procédé pour la nitruration et/ou carbonituration d' acier fortement allié

(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:
EP-A- 0 655 512 **DD-A- 119 822**
GB-A- 2 153 855 **US-A- 4 131 492**
US-A- 4 496 401

EP 1 122 331 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 zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke, insbesondere zum Nitrieren oder Nitrocarburieren von legierten Eisenwerkstoffen, wie höher legierten Stählen. Die Erfindung bezieht sich ferner auf die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

[0002] Zum Erzeugen von definierten Werkstückseigenschaften, wie etwa einer hohen Verschleißfestigkeit oder ausreichender Korrosionsbeständigkeit, werden metallische Werkstücke einer thermochemischen Wärmebehandlung unterzogen. 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 im Allgemeinen die Randschicht, die neben hexagonalem ϵ -Nitrid ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) auch kubisch-flächenzentriertes γ -Nitrid (Fe_4N) und darüber hinaus Nitride von nitridbildenden Legierungselementen, wie zum Beispiel Chrom-, Molybdän-, Mangan-, Titan-, Niob- Wolfram-, Vanadium- oder Aluminiumnitrid, aufweisen kann.

[0005] Vor allem bei chrom- und/oder nickellegierten Eisenwerkstoffen treten mit zunehmendem Gehalt der Legierungselemente verstärkt Passivierungserscheinungen auf, die sich zum Beispiel in einer lokal unterschiedlichen Härteannahme, der sogenannten Weichfleckigkeit, zeigen. Die Passivierung erschwert den zuvor geschilderten Stickstoffübergang aus der Gasphase in den Werkstoff mit der Folge, dass das Nitrier- bzw. Nitrocarburierungsergebnis nachhaltig beeinträchtigt wird.

[0006] Im Stand der Technik sind daher eine Reihe von Verfahrensweisen bekannt, um den Oberflächenzustand von Werkstücken im Hinblick auf ein verbessertes Nitrier- bzw. Nitrocarburierungsergebnis zu beeinflussen. So wird beispielsweise schon in einer Artikelserie von Si-

dan, H: Nitrieren von rost- und säurebeständigen Stählen, Technische Rundschau (1966) 24 S. 913 ff., Technische Rundschau (1966) 28 S. 3 - 7, Technische Rundschau (1966) 42 S. 33- 37 und 45 aufgezeigt, dass eine zufriedenstellende Nitrierung höherlegierter und damit zur Passivierung neigender Eisenwerkstoffe eine Zerstörung der Passivschicht voraussetzt. Weitere bekannte Maßnahmen sind zum Beispiel die Voroxidation oder das Oxinitrieren. Bei letzterem wird einem Reaktionsgas ein Sauerstoffträger zugesetzt, wodurch sich eine äußere Oxidation der behandelten Werkstücke ergibt. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des verwendeten Reaktionsgases bilden sich dabei im weiteren Verlauf des Nitrierens Fe_3O_4 -Schichten, die für Stickstoff durchlässig sind und zu einer Zerstörung etwaiger Passivschichten führen. Die Nutzung der aktivierenden Wirkung oxidierender Gase auf die Stickstoffaufnahme höherlegierter Eisenwerkstoffe, wie etwa nichtrostende Stähle, schildern zum Beispiel Spies et al. in ihrem Artikel: Gasoxinitrieren hochlegierter Stähle, HTM 52 (1997) 6, S. 342 - 349. Dagegen schlagen Stiles et al. in ihrem Aufsatz: Beschleunigung des Gasnitrierprozesses durch eine Vorbehandlung in der reaktiven Gasphase, HTM 53 (1998) 4, S. 211 bis 219 vor, hochchromhaltige Stähle unter Sauerstoffausschluss in einer reduzierenden Atmosphäre aufzuheizen.

[0007] Nachteilig bei all diesen Maßnahmen ist allerdings, dass entweder die durch Nitrieren oder Nitrocarburieren erzeugte Nitrierschicht sich als nicht oder zumindest nicht ausreichend gleichmäßig erweist oder dass Bedingungen zur Bildung der Nitrierschicht erforderlich sind, die in technischer Hinsicht nicht oder nur mit hohem Aufwand zu realisieren sind.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke zu schaffen, bei dem sich auch bei aus höherlegierten Eisenwerkstoffen bestehenden Werkstücken eine weitgehend gleichmäßige Nitrierschicht erzielen lässt.

[0009] Diese Aufgabe ist bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch folgende Verfahrensschritte gelöst :

- a) Erwärmen der Werkstücke in einem Nitrierofen auf eine Temperatur zwischen 400 °C und 500 °C in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre;
- b) fortgesetztes Erwärmen der Werkstücke auf eine Temperatur zwischen 500 °C und 700 °C in einer Ammoniak und ein zugesetztes Oxidationsmittel enthaltenden Gasatmosphäre;
- c) Halten der Werkstücke bei dieser Temperatur und in dieser Gasatmosphäre für eine Zeitdauer zwischen 0,1 h und 5 h;
- d) fortgesetztes Halten der Werkstücke bei dieser Temperatur für eine Zeitdauer zwischen 1 h und 100 h in einer Ammoniak oder Ammoniak und einen kohlenstoffabgebenden Stoff enthaltenden Gasatmosphäre und

e) Abkühlen der Werkstücke auf Raumtemperatur.

[0010] Ein solches Verfahren macht sich die überraschende Erkenntnis zu Eigen, dass sich eine weitgehend gleichmäßige Nitrierschicht dann erreichen lässt, wenn die Werkstücke vor der eigentlichen Wärmebehandlung im Verfahrensschritt d, beispielshalber Nitrieren oder Nitrocarburieren, zunächst nur in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre angewärmt und dann in einer zusätzlich ein Oxidationsmittel enthaltenden Gasatmosphäre auf die Behandlungstemperatur, beispielsweise die Nitriertemperatur, erwärmt und anschließend für eine gewisse Dauer bei dieser Temperatur gehalten werden mit der Folge, dass möglicherweise bei hochlegierten Werkstoffen vorhandene Passivschichten beseitigt oder so umgewandelt werden, dass eine gleichmäßige Diffusion des Stickstoffs in den Werkstoff begünstigt wird. Die Temperatur, auf die in den jeweiligen Verfahrensschritten erwärmt wird, und die Zeitdauer für die die Werkstücke in den jeweiligen Gasatmosphären gehalten werden, richten sich dabei nach der Zusammensetzung des Reaktionsgases und dem Werkstoff der zu behandelnden Werkstücke sowie dem angestrebten Behandlungserfolg.

[0011] Als besonderes vorteilhaft hat sich herausgestellt, als Oxidationsmittel Luft, Kohlendioxid (CO_2), Wasserdampf (H_2O) oder Distickstoffoxid (N_2O) zuzusetzen. Zweckmäßigerweise beträgt dabei das Verhältnis der Mengen von Ammoniak und dem Oxidationsmittel in der Gasatmosphäre zwischen 1 : 1 und 5 : 1, wenn Luft als Oxidationsmittel eingesetzt wird, und zwischen 1 : 0,1 und 1 : 1, wenn Kohlendioxid, Wasserdampf oder Distickstoffoxid als Oxidationsmittel eingesetzt werden.

[0012] Eine besonders vorteilhafte Verfahrensführung ist ferner dann gegeben, wenn die Zeitdauer beim fortgesetzten Halten der Werkstücke in einer Ammoniak bzw. Ammoniak und den kohlenstoffabgebenden Stoff enthaltenden Gasatmosphäre in Abhängigkeit von der angestrebten Dicke der anzureichernden Randschicht gewählt wird.

[0013] Im Hinblick auf eine den geforderten Werkstückeigenschaften entsprechende Verfahrensführung kann es außerdem zweckdienlich sein, dass als kohlenstoffabgebender Stoff Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffe einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Mit der Erfindung wird außerdem vorgeschlagen, dass die Werkstücke in einer reduzierenden oder neutralen Gasatmosphäre, beispielsweise aus einem Endogas oder Stickstoff bestehend, oder in einem flüssigen Abschreckmedium auf Raumtemperatur abgekühlt werden, um eine in wirtschaftlicher Hinsicht günstige Verfahrensweise sicherzustellen.

[0014] Schließlich wird die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens vorgeschlagen, die aus einem Wärmebehandlungsofen mit einem beheizbaren, gasdichten Innenraum zum Nitrieren oder Nitrocarburieren von metallischen Werkstücken und mit einer Einrichtung zum dosierten Zugeben

von Ammoniak, einem kohlenstoffabgebenden Stoff und einem Oxidationsmittel besteht.

[0015] Einzelheiten und weitere Vorteile der Gegenstände der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels. In der zugehörigen Zeichnung veranschaulichen im Einzelnen:

Fig. 1 ein das Gefüge einer Werkstückprobe nach einer konventionellen Nitrierbehandlung zeigendes Schliffbild und

Fig. 2 ein Fig. 1 entsprechendes Schliffbild einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Werkstückprobe.

[0016] In den Fig. 1 und 2 ist das sich nach metallographischer Prüfung bei 200facher Vergrößerung ergebende Ergebnis zweier nitrierter Werkstückproben dargestellt. Zur vergleichenden Analyse der Gleichmäßigkeit der erzeugten Nitrierschichten wurden die beiden identischen Werkstückproben der Stahlsorte X 30 Cr 13 (Werkstoff-Nr. 1.4028) in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre eines Kammerofens, dessen Ofenraum zuvor bei Raumtemperatur mit einem Endogas gespült wurde, bei einer Nitriertemperatur von ca. 580 °C nitriert.

[0017] Die in Fig. 1 gezeigte erste Werkstückprobe wurde hierbei zunächst in einer endogashaltigen Gasatmosphäre auf eine Temperatur von ca. 450 °C vorgewärmt und anschließend in einem aus 50 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 50 Vol.-% Endogas bestehenden Reaktionsgas auf die Nitriertemperatur von ca. 580 °C erwärmt. Nach ca. 240 min, während denen die Werkstückprobe bei dieser Temperatur der Gasatmosphäre ausgesetzt war, wurde die Werkstückprobe in einer endogashaltigen Gasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0018] Im Vergleich hierzu wurde die in Fig. 2 dargestellte zweite Werkstückprobe zunächst in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre auf eine Temperatur von ca. 450 °C vorgewärmt und anschließend in einem ammoniakhaltigen Reaktionsgas, dem Luft als Oxidationsmittel im Verhältnis 3,5 (Ammoniak) : 1 (Luft) zugesetzt war, auf die Nitriertemperatur von ca. 580 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur und in dieser Gasatmosphäre wurde die Werkstückprobe sodann für eine Dauer von ca. 1,5 h gehalten. Danach wurde die Gasatmosphäre ausgetauscht und die Werkstückprobe bei 580 °C einem Reaktionsgas mit der Zusammensetzung 50 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 50 Vol.-% Endogas für ca. 4 h ausgesetzt, um die angestrebte Nitriertiefe von ca. 80 µm zu erreichen. Zum Schluss wurde die zweite Werkstückprobe dann ebenfalls in einer endogashaltigen Gasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0019] Die Gegenüberstellung der in der Zeichnung gezeigten Schliffbilder zeigt, dass das in Fig. 1 dargestellte, durch herkömmliches Nitrieren erzeugte Gefüge

der ersten Werkstückprobe im Bereich von 0 µm bis 40 µm Abstand vom Rand eine ungleichmäßige Nitrierschicht aufweist, während die nach der letztgeschilderten Verfahrensweise erzeugte Nitrierschicht der zweiten Werkstückprobe weitgehend gleichmäßig ausgebildet ist.

[0020] Mithin lassen sich im zuletzt dargestellten Fall bei höherlegierten Eisenwerkstoffen, etwa nichtrostende Stähle, deren hohe Korrosionsbeständigkeit untrennbar mit einer Oberflächenpassivierung verbunden ist, auf verhältnismäßig einfache Art und Weise bessere Behandlungsergebnisse erzielen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke, insbesondere zum Nitrieren oder Nitrocarburieren von legierten Eisenwerkstoffen, bestehend aus folgenden Verfahrensschritten:

- a) Erwärmen der Werkstücke in einem Nitrierofen auf eine Temperatur zwischen 400 °C und 500 °C in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre;
- b) fortgesetztes Erwärmen der Werkstücke auf eine Temperatur zwischen 500 °C und 700 °C in einer Ammoniak und ein zugesetztes Oxidationsmittel enthaltenden Gasatmosphäre;
- c) Halten der Werkstücke bei dieser Temperatur und in dieser Gasatmosphäre für eine Zeitdauer zwischen 0,1 h und 5 h;
- d) fortgesetztes Halten der Werkstücke bei dieser Temperatur für eine Zeitdauer zwischen 1 h und 100 h in einer Ammoniak oder Ammoniak und einen kohlenstoffabgebenden Stoff enthaltenden Gasatmosphäre und
- e) Abkühlen der Werkstücke auf Raumtemperatur.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Oxidationsmittel Luft, Kohlendioxid (CO₂), Wasserdampf (H₂O)_D oder Distickstoffoxid (N₂O) zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** ein Verhältnis der Mengen von Ammoniak und dem Oxidationsmittel in der Gasatmosphäre zwischen 1 : 1 und 5 : 1, wenn Luft als Oxidationsmittel eingesetzt wird, und zwischen 1 : 0,1 und 1 : 1, wenn Kohlendioxid, Wasserdampf oder Distickstoffoxid als Oxidationsmittel eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeitdauer beim fortgesetzten Halten der Werkstücke in einer Ammoniak bzw. Ammoniak und den kohlenstoffabgebenden Stoff enthaltenden Gasatmosphäre in Ab-

hängigkeit von der angestrebten Dicke der anzureichernden Randschicht gewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als kohlenstoffabgebender Stoff Kohlendioxid, Kohlenmonooxid oder Kohlenwasserstoffe einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke in einer reduzierenden oder neutralen Gasatmosphäre, beispielsweise aus einem Endogas oder Stickstoff bestehend, oder in einem flüssigen Abschreckmedium auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

7. Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bestehend aus einem Wärmebehandlungsofen mit einem beheizbaren, gasdichten Innenraum zum Nitrieren oder Nitrocarburieren von metallischen Werkstücken und mit einer Einrichtung zum dosierten Zugeben von Ammoniak, einem kohlenstoffabgebenden Stoff und einem Oxidationsmittel.

Claims

1. Process for the thermal treatment of metallic workpieces, in particular for nitriding or nitrocarburizing alloyed ferrous materials, consisting of the following process steps:

- a) heating the workpieces in a nitriding furnace to a temperature between 400°C and 500°C in an ammoniacal gas atmosphere;
- b) continuing heating the workpieces to a temperature between 500°C and 700°C in a gas atmosphere containing ammonia and an added oxidizing agent;
- c) maintaining the workpieces at this temperature and in this gas atmosphere for a duration of between 0.1 hour and 5 hours;
- d) continuing maintaining the workpieces at this temperature for a duration of between 1 hour and 100 hours in a gas atmosphere containing ammonia or ammonia and a carbon-releasing substance, and
- e) cooling the workpieces to ambient temperature.

2. Process according to Claim 1, **characterised in that** air, carbon dioxide (CO₂), water vapour (H₂O)_D or dinitrogen monoxide (N₂O) are added as oxidizing agent.

3. Process according to Claim 2, **characterised by a**

ratio of the quantities of ammonia and the oxidizing agent in the gas atmosphere of between 1 : 1 and 5 : 1 when air is used as oxidizing agent, and between 1 : 0.1 and 1 : 1 when carbon dioxide, water vapour or dinitrogen monoxide are used as oxidizing agent.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the duration when continuing to maintain the workpieces in a gas atmosphere containing ammonia or ammonia and the carbon-releasing substance is selected in accordance with the desired thickness of the case which is to be enriched.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, **characterised in that** carbon dioxide, carbon monoxide or hydrocarbons are used individually or in a mixture as carbon-releasing substance.
6. Process according to any one of the preceding Claims, **characterised in that** the workpieces are cooled to ambient temperature in a reducing or neutral gas atmosphere consisting, for example, of an endogas or nitrogen, or in a liquid quenching medium.
7. Use of a device for carrying out the process according to any one of Claims 1 to 6, consisting of a thermal treatment furnace with a heatable, gas-tight interior space for nitriding or nitrocarburizing metallic workpieces, and with a device for the metered addition of ammonia, a carbon-releasing substance and an oxidizing agent.

Revendications

1. Procédé pour le traitement thermique de pièces à usiner métalliques, notamment pour la nitruration ou la carbonituration de produits ferreux alliés, constitué des étapes de procédé suivantes :
 - f) chauffage des pièces à usiner dans un four de nitruration à une température comprise entre 400°C et 500°C dans une atmosphère gazeuse ammoniacale,
 - g) chauffage continu des pièces à usiner à une température comprise entre 500°C et 700°C dans une atmosphère gazeuse ammoniacale et contenant un oxydant ajouté,
 - h) maintien des pièces à usiner à cette température et dans cette atmosphère pendant une durée comprise entre 0,1h et 5h,
 - i) maintien continu des pièces à usiner à cette température pendant une durée comprise entre 1h et 100h dans une atmosphère gazeuse ammoniacale ou dans une atmosphère gazeuse

ammoniacale et contenant une substance cédant du carbone, et
j) refroidissement des pièces à usiner à température ambiante.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** de l'air, du dioxyde de carbone (CO₂), de la vapeur d'eau (H₂O) ou du protoxyde d'azote (N₂O) ont été ajoutés comme oxydant.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé par** un rapport des volumes d'ammoniacale et d'oxydant dans l'atmosphère gazeuse entre 1/1 et 5/1 lorsque l'air est utilisé comme oxydant, et entre 1/0,1 et 1/1 lorsqu'on utilise du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau ou du protoxyde d'azote comme oxydant.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la durée, lors du maintien continu des pièces à usiner dans une atmosphère gazeuse ammoniacale ou dans une atmosphère gazeuse ammoniacale et contenant une substance cédant du carbone, est sélectionnée en fonction de l'épaisseur recherchée de la couche superficielle à enrichir.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone ou des hydrocarbures sont utilisés individuellement ou mélangés comme substance cédant du carbone.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les pièces à usiner sont refroidies à température ambiante dans une atmosphère gazeuse réductrice ou neutre, par exemple composée d'un gaz endothermique ou d'azote ou dans un liquide de trempe.
7. Utilisation d'un dispositif pour la réalisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, consistant en un four de traitement thermique avec un espace intérieur pouvant être chauffé et étanche aux gaz pour la nitruration ou la carbonituration de pièces à usiner métalliques et en un dispositif pour l'adjonction dosée d'ammoniacale, d'une substance cédant du carbone et d'un oxydant.

Fig.1

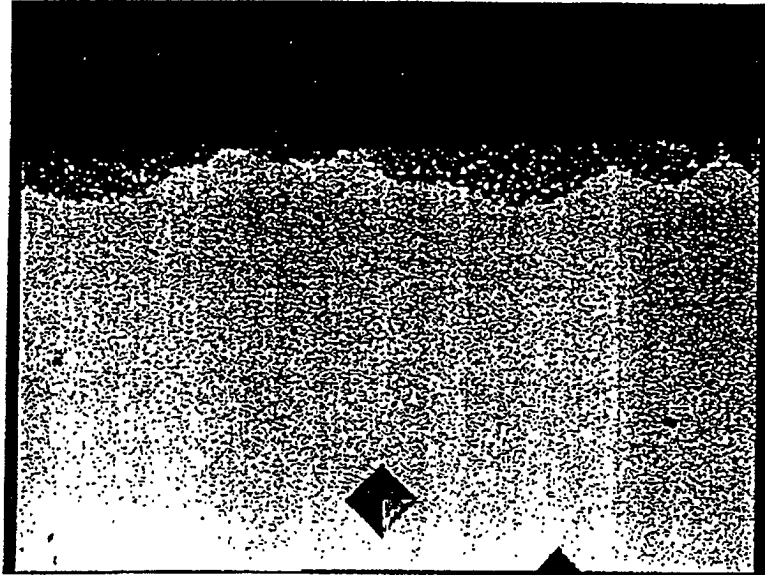


Fig.2

