

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 485 686 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91104103.6**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 8/26**

22 Anmeldetag: **16.03.91**

30 Priorität: **15.11.90 DE 4036381**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: **Preisser, Friedrich, Dr., Dipl.-Phys.**
Am Hellerberg,
W-6470 Büdingen(DE)
Erfinder: **Seif, Rudolf, Dr. Dipl.-Ing.**
Im Rosenring 33
W-6454 Bruchköbel(DE)

54 **Verfahren zum Nitrieren von Werkstücken aus Stahl unter Druck.**

57 Beim Gasnitrieren unter Druck bekommt man in kurzer Zeit sehr porenarme, dicke Nitridschichten, wenn man ein Gemisch aus 5 bis 95 Vol. % Ammoniak und 95-5 Vol.% Stickstoff einsetzt und bei konstantem Druck oberhalb 0,2 MPa nitriert.

EP 0 485 686 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nitrieren von Werkstücken aus Stahl in einer atomaren Stickstoff enthaltenden Gasatmosphäre bei Temperaturen oberhalb 425° C und Drucken oberhalb 0,2 MPa.

Nitrierschichten werden nach dem heutigen Stand der Technik auf Werkstücken aus Stahllegierungen im Salzbad, durch Gasnitrieren oder durch Plasmanitrieren erzeugt. Diese Schichten verbessern die Korrosionsbeständigkeit, die Verschleißfestigkeit und die Schwingfestigkeit der Stähle. Sie bestehen in der Regel aus einer einige Mikrometer dicken sogenannten Verbindungsschicht über einer Stickstoffdiffusionsschicht, die im allgemeinen durch oben genannte Verfahren bei Prozeßzeiten in der Größenordnung von 100 Stunden entstehen.

In den letzten Jahren hat insbesondere das Gasnitrieren einen großen Aufschwung genommen, wobei die Stahlteile in einer Atmosphäre aus stickstoffabgebenden Gasen erhitzt werden, vorzugsweise in einer Ammoniakatmosphäre.

Aus der US-PS 2,779,697 ist ein Verfahren zum Nitrieren von Stählen in gasförmigem Ammoniak unter Druck bekanntgeworden.

Dabei wird ein Druckgefäß mit einer bestimmten Menge Ammoniak gefüllt und auf Temperaturen zwischen 425° C und 640° C (800-1200F) erhitzt, wodurch sich ein Ammoniakdruck von einigen bar in dem Druckgefäß aufbaut. Dabei erhält man Nitridschichten von 20 bis 40 µm innerhalb von etwa 15 Stunden, abhängig von der Ammoniakmenge, dem Druck und der Temperatur. Dieses Verfahren hat sich in der Praxis allerdings nicht durchsetzen können.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Nitrieren von Werkstücken aus Stahl in einer atomaren Stickstoff enthaltenden Gasatmosphäre oberhalb 425° C und Drucken oberhalb 0,2 MPa zu entwickeln, bei dem in kurzer Zeit porenfreie Verbindungsschichten bis zu 50 µm Stärke auf unlegierten und legierten Stählen ohne besondere Vorbehandlung erzeugt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Gasatmosphäre aus 5 bis 95 Vol. % Ammoniak und 95 bis 5 Vol. % molekularem Stickstoff besteht, und daß die Nitrierung bei konstantem Druck erfolgt.

Man verwendet als atomaren Stickstoff abgebendes Gas Ammoniak, das bei höheren Temperaturen in Wasserstoff und Stickstoff dissoziiert. Die Verwendung von reinem Ammoniak ohne Zumischung von molekularem Stickstoff führt zu eindeutig schlechteren Verbindungsschichten. Man erhält auf diese Weise in 4 bis 5 Stunden Nitrierschichten bis zu 50 µm.

Diese Verbindungsschichten sind nahezu porenfrei. Das Verhältnis der γ' - zur ϵ -Phase ist durch die Verfahrensparameter einstellbar und beträgt im günstigsten Fall 100% γ' -Phase. Austenitische und hochchromhaltige Stähle können ohne jede chemische Vorbehandlung nitriert werden. Dieses Verfahren ist dazu geeignet, Werkstücke ohne geometrische Einschränkung und in beliebiger Anzahl zu behandeln. Die Anzahl ist lediglich durch die verfügbare Ofengröße bestimmt. Ein Kammerofen kann typischerweise bei einem absoluten Innendruck von 0,2-10 MPa auf Temperaturen bis 1200° C aufgeheizt werden. Die Behandlungsparameter Temperatur, Zeit, Absolutdruck und Teildruck des stickstoffabgebenden Gases können so eingestellt werden, daß sich für jeden Werkstoff optimale Behandlungsbedingungen ergeben. Als Nitriertemperaturen haben sich hierbei Werte von 500 bis 900° C als günstig erwiesen. Außerdem ist es wichtig, daß die Nitrierung während der gesamten Nitrierzeit unter konstantem Druck durchgeführt wird. Druckschwankungen verschlechtern die guten Eigenschaften und die Reproduzierbarkeit der Verbindungsschichten. Die Behandlungszeit richtet sich nach der Stahlsorte und der gewünschten Schichtstärke.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. Ein Stahl der Zusammensetzung C 45 wird in einem druckfesten Kammerofen bei 700° C mit einem Gasgemisch aus 30 Vol. % Ammoniak und 70 Vol. % Stickstoff bei 2 MPa Überdruck nitriert. Nach einer Stunde hat sich eine Verbindungsschicht von 40 µm Dicke gebildet, die nahezu porenfrei ist.
2. Bei Schnellstählen wird bei 580° C in einer Gasatmosphäre aus 80 Vol.% Ammoniak und 20 Vol. % Stickstoff bei 1 MPa in 4 Stunden eine Diffusionszone von 100 µm Stärke erreicht.
3. Auf einem Stahl der Zusammensetzung 16MnCr5 wird bei 550 °C in einer Gasatmosphäre aus 70 Vol. % Ammoniak und 30 Vol. % Stickstoff unter einem Druck von 8 MPa in 2 Stunden eine nahezu porenfreie Verbindungsschicht von 50 µm Dicke erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nitrieren von Werkstücken aus Stahl in einer atomaren Stickstoff enthaltenden Gasatmosphäre bei Temperaturen oberhalb 425° C und Drucken oberhalb 0,2 MPa, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasatmosphäre aus 5 bis 95 Vol. % Ammoniak und 95 bis 5 Vol. % molekularem Stickstoff besteht, und daß die Nitrierung bei konstantem Druck erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 4103

Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	GB-A-1 510 158 (ROLLS-ROYCE MOTORS) * Anspruch 1 *	1	C23C8/26
A	GB-A-2 055 404 (LUCAS INDUSTRIES) * Ansprüche 1-6 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 159 (C-495)(3006) 14. Mai 1988 & JP-A-62 270 761 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND) 25. November 1987 * Zusammenfassung *	1	
A	FR-A-1 319 729 (SAPIM PRODOTTI PER L'INDUSTRIA METALLURGICA) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 7 * * Seite 2, Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 57; Anspruch 1 *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 55, 1968, Columbus, Ohio, US; abstract no. 29529Q, BELORUCHEV L. V.: 'improvements in the nitriding of steels' Seite 2767; * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C23C
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 55, 1970, Columbus, Ohio, US; abstract no. 124218H, SUMAROKOV N.V.: 'experimental use of dilute ammonia for nitriding austenitic steel' Seite 201; * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 FEBRUAR 1992	Prüfer ELSEN D. B.
KATEGORIE DER GENANNTEN 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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 4103

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 4, 24. Juli 1978, Columbus, Ohio, US; abstract no. 28897J, OGAWA KIYOICHI: 'steel nitriding under pressure' Seite 281 ; Spalte 89 ; * Zusammenfassung * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 FEBRUAR 1992	Prüfer ELSEN D. B.
KATEGORIE DER GENANNTEN 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	