

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 512 254 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92105758.4**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 8/26, C23C 8/22**

22 Anmeldetag: **03.04.92**

30 Priorität: **08.05.91 DE 4115135**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

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

71 Anmelder: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt (Main)(DE)

72 Erfinder: **Preisner, Friedrich, Dr. Dipl.-Phys.**
Am Hellerberg 4
W-6467 Büdingen(DE)

54 **Verfahren zur gleichmässigen thermochemischen Behandlung von Bauteilen aus Stahl, die schwer zugängliche Flächen aufweisen.**

57 Zur gleichmäßigen thermochemischen Behandlung von Bauteilen aus Stahl mit von außen schwer zugänglichen Flächen verwendet man Reaktivgase bei Temperaturen oberhalb 450° C und Drucken oberhalb 0,2 MPa.

EP 0 512 254 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichmäßigen thermochemischen Behandlung von Hohlkörpern und Bohrungen oder von außen schwer zugänglichen Flächen aufweisenden Bauteilen aus Stahl mit Reaktivgasen bei Temperaturen oberhalb 450° C.

Die thermochemische Behandlung von metallischen Bauteilen zur Herstellung von verschleiß- und korrosionsbeständigen Randschichten ist im Maschinen- und Getriebebau weit verbreitet. Als thermochemische Verfahren kommen beispielsweise Nitrieren, Nitrocarburieren, Carbonitrieren und Carburieren für Stähle zur Anwendung. Bevorzugte Prozeßmedien sind Reaktivgasgemische, die die diffusionsfähigen bzw. verbindungsbildenden Substanzen an die Werkstückoberfläche bei den gewählten Behandlungstemperaturen abgeben. Neben Temperaturen, Gaszusammensetzungen und Stahlarten sind die Behandlungsergebnisse auch von der Form der Bauteile und von der Art der Chargierung innerhalb der Wärmebehandlungsanlage und der Durchströmung der Charge mit Reaktivgas abhängig.

Trotz langjähriger Erfahrungen und zahlreicher Verfahrensmodifikationen ist es technisch und wirtschaftlich nur bedingt möglich, in Reaktivgasgemischen kompliziert geformte Bauteile an von außen schwer zugänglichen Innenflächen zu nitrieren oder aufzukohlen. Darunter werden z.B. Stahlteile mit Hinterschneidungen, Innenbohrungen oder Sacklöchern, beziehungsweise Rohre, Kugelkäfige oder Düsenkörper mit zu härtenden Innenflächen verstanden. Die mangelnde Gleichmäßigkeit zwischen Innen- und Außenflächen ist mit der mangelnden Verfügbarkeit des Reaktivgases innerhalb der Hohlkörper zu begründen. Das Reaktivgas füllt zwar den Hohlraum, jedoch verarmt dieses Prozeßgas an nitrier/kohlungsfähigem Material, da der Gasaustausch mit der Umgebung nicht erfolgt, weil innerhalb des Hohlkörpers die Strömungsgeschwindigkeit des Gases nahe Null ist. Üblicherweise wird mit Reaktivgasdrücken von 0,1 MPa absolut gearbeitet, das heißt unter Normaldruck.

Auch ein periodischer Druckwechsel im Unterdruckbereich, wie er z.B. in der US-PS 4,160,680 beschrieben ist, verbessert die Nitrier- oder Kohlungsschichten an schwer zugänglichen Flächen nur unwesentlich.

In der DE-OS 19 01 607 wird ein Verfahren zum Nitrieren der Innenflächen von Rohren geoffenbart, bei denen das Verhältnis von Länge zu Durchmesser größer als 50 ist. Dabei werden die Innenflächen mit einem Aktivator in Berührung gebracht und aktives Ammoniakgas bei 450 bis 650° C durch die Rohre geführt, wobei die Strömungsrichtung des Ammoniaks in regelmäßigen Abständen gewechselt werden muß.

Auch hier erhält man keine gleichmäßige Nitrierschicht, da das Reaktivgas in der Rohrmitte an aktiven Bestandteilen verarmt. Außerdem ist dieses Verfahren nur bei Rohren anwendbar.

Weiterhin ist aus der DE-OS 28 51 983 ein Verfahren zum gleichmäßigen Aufkohlen von mit Bohrungen versehenen und unterschiedliche Wandstärken aufweisenden Hohlkörpern bekannt, bei dem Teile des Hohlkörpers abgedeckt bzw. einer geringeren Kohlungsaktivität ausgesetzt werden. Dieses Verfahren ist jedoch sehr zeitaufwendig und bedienungsunfreundlich.

Bekannt sind auch Verfahren (US-PS 2,779,697), bei denen Stähle in gasförmigem Ammoniak unter Druck in einem Druckgefäß nitriert werden. Diese Verfahren fanden jedoch keine Anwendung auf Bauteile aus Stahl, die mit von außen schwer zugänglichen Flächen oder Hohlräumen versehen sind.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur gleichmäßigen thermochemischen Behandlung von Hohlkörpern und Bohrungen oder von außen schwer zugängliche Flächen aufweisenden Bauteilen aus Stahl mit Reaktivgasen bei Temperaturen oberhalb 450° C zu entwickeln, das einfach durchzuführen ist und gleichmäßige Behandlungsschichten auch an den von außen schwer zugänglichen Flächen liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Behandlung bei Drücken oberhalb 0,2 MPa stattfindet.

Vorzugsweise verwendet man zum Nitrieren als Reaktivgas Ammoniak, wobei es sich bewährt hat, dem Ammoniak 5 bis 95 Vol.% molekularen Stickstoff zuzumischen.

Zum Karburieren verwendet man als Reaktivgas ein kohlenstoffabgebendes Gas, vorzugsweise Methan oder Methangemische bei 870 bis 1000° C. Außerdem ist es vorteilhaft, die Behandlung mit dem Reaktivgas unter konstantem Druck durchzuführen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß bei einer Verdichtung des Reaktivgases während der Behandlungsphase auf Drücke größer als 0,2 MPa die genannten Schwierigkeiten nicht auftreten. Der höhere Druck des Reaktivgases innerhalb eines Hohlkörpers bewirkt eine schnelle und vollständige Ausbildung von Randschichten. Die im Reaktivgas gespeicherte Menge des reaktiven Stoffes ist ausreichend, die typischerweise erforderlichen Einhärtetiefen bzw. Verbindungsschichtdicken zu erzeugen. Eine Verarmung innerhalb des Hohlraumes an reaktiven Stoffen tritt zwar ein, jedoch nicht bis auf diejenige Konzentration, in der z.B. das Wachstum von Verbindungsschichten gestört ist. Die Konzentration des Reaktivgases ist innen und außen jeweils so hoch, daß die Abgabe von z.B. N, C, oder B an das Behandlungsgut die insgesamt verfügbare Konzentration weniger vermindert als bei Behandlung unter

Normaldruck oder Unterdruck. Je weiter der Behandlungsdruck oberhalb 0,2 MPa liegt, desto geringer wird die prozentuale Änderung der Zusammensetzung des Prozeßgases durch Diffusion ins bzw. Reaktion mit dem Werkstück. Dadurch werden auch die bislang bekannten unerwünschten Unterschiede zwischen Innen- und Außenflächen von zu behandelnden Hohlkörpern eliminiert.

Dies bedeutet, daß Unterschiede zwischen Innen- und Außenflächen sehr klein werden. Zusätzliche Gaseindüsung oder Gasumwälzung im Innenraum ist daher nicht erforderlich.

Als Reaktivgase finden beispielsweise Ammoniak, Kohlenwasserstoffe, wie Methan, oder borabgebende Gase, wie Bortrifluorid Verwendung. Die Drucke bewegen sich im allgemeinen zwischen 0,2 und 10 MPa, wobei die obere Druckgrenze abhängig ist von dem zur Verfügung stehenden Ofen.

Folgendes Beispiel soll die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens verdeutlichen:

Eine Einspritzdüse gemäß Abbildung aus einem Werkstoff 16MnCr5 wird in einem druckfesten Ofen in einem Gasgemisch aus 50 Vol. % Ammoniak und 50 Vol. % Stickstoff bei 0,5 MPa während 2 Stunden bei 500° C nitriert. Die Einspritzdüsen sind dabei als Schüttgut im Chargenraum ohne besondere Anordnung oder Ausrichtung plziert. Nach Abschluß der Behandlung wird die Dicke der Verbindungsschicht außen auf der Düse und in der Innenbohrung gemessen (Positionen siehe Abbildung).

Es ergeben sich folgende Werte:

Außenfläche	Pos. a	VS = 40 µm
Innenfläche	Pos. b	VS = 35 µm
Innenfläche	Pos. c	VS = 31 µm
Düsenbohrung 0,2 mm ϕ	Pos. d	VS = 30 µm
VS = Verbindungsschicht.		

Bemerkenswert ist, daß die Austrittsbohrungen der Düse an der Düsenspitze mit einem Ausgangsdurchmesser von 0,2 mm und einer Länge von 1,5 mm in den Innenflächen durchnitriert sind. Die Schichtdicke ist gleich der Schichtdicke in der gesamten Innenbohrung der Düse.

Das gleiche Verfahren lässt sich auch als Aufkohlung mit Methan als Reaktivgas bei einem Druck von 0,8 MPa und einer Temperatur von 930° C durchführen. Man erhält hierbei ähnliche gleichmäßige Aufkohlungstiefen innen und außen wie beim Nitrieren.

Die hohe Konzentration an reaktiven Elementen im Behandlungsgas, ermöglicht eine dichte Packung der Chargeneinzelteile. Bislang müssen zur gleichmäßigen Behandlung der Einzelteile gewisse, empirisch ermittelte Abstände zwischen den Einzelteilen eingehalten werden. Diese Abstände lassen sich bei Drücken > 0,2 MPa verringern, ohne daß die Gleichmäßigkeit der Schichten darunter leidet.

Beim Nitrokarburieren verwendet man als Reaktivgas Ammoniak/Stickstoffgemische mit Zusätzen aus Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Luft, wobei der Volumenanteil dieser Zusätze im Bereich zwischen einigen und 50 Vol.% variieren kann.

Zum Aufkohlen lassen sich alle bekannten Aufkohlungsgase, wie Methan, Endogase, Stickstoff-Methanol- oder Erdgas-Luftgemische verwenden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichmäßigen thermochemischen Behandlung von Hohlkörpern und Bohrungen oder von außen schwer zugänglichen Flächen aufweisenden Bauteilen aus Stahl mit Reaktivgasen bei Temperaturen oberhalb 450° C, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Drücken oberhalb 0,2 MPa stattfindet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktivgas Ammoniak verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische aus Ammoniak mit 5 bis 95 Vol. % Stickstoff verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

EP 0 512 254 A2

dadurch gekennzeichnet,
daß als Reaktivgas ein kohlenstoffabgebendes Gas verwendet wird.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß Methan bei Temperaturen von 870 bis 1000° C verwendet wird.

- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Behandlung unter konstantem Druck stattfindet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

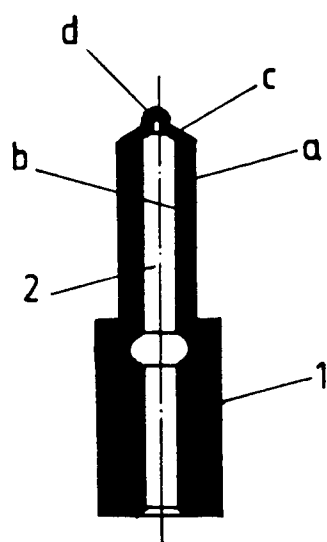


Fig.