

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

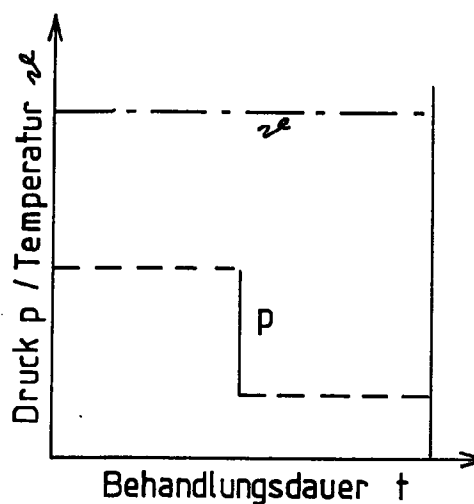
EP 0 890 656 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
13.01.1999 Patentblatt 1999/02(51) Int. Cl.⁶: **C23C 8/24**(21) Anmeldenummer: **98108307.4**(22) Anmeldetag: **07.05.1998**(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI(72) Erfinder: **Bouwman, Jan Willem**
6909 AN Babberich (NL)(74) Vertreter:
Stenger, Watzke & Ring
Patentanwälte
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)(30) Priorität: **12.07.1997 DE 19729984**(71) Anmelder:
Ipsen International GmbH
47533 Klee (DE)(54) **Verfahren zum Aufsticken der Randschicht metallischer Werkstücke**

(57) Um bei Aufsticken der Randschicht metallischer Werkstücke in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre und bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1200°C einen auf Basis des thermodynamischen Gleichgewichts berechneten Randstickstoffgehalt und eine erhöhte Eindringtiefe zu erreichen, wird der Stickstoffpartialdruck der Gasatmosphäre während des Aufstickens in einem ersten Prozeßabschnitt während einer vorgegebenen Dauer über und in einem zweiten Prozeßabschnitt während einer vorgegebenen Dauer als Diffusionsphase gleich dem zur Erzielung eines geforderten Randstickstoffgehaltes notwendigen theoretischen Gleichgewichtsdruckes für den behandelten Werkstoff eingestellt.

Fig. 1a

**EP 0 890 656 A1**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufsticken der Randschicht metallischer Werkstücke in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1200°C.

Die thermochemische Behandlung eines metallischen Werkstücks durch Anreichern der Randschicht mit Stickstoff ist in den unterschiedlichsten Ausführungsformen bekannt. Das erklärte Ziel dabei ist, durch eine Diffusionssättigung der Randschicht mit Stickstoff die Werkstoffeigenschaften wie beispielsweise Härte, Verschleißwiderstand, Dauerfestigkeit oder Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. So wird beim Nitrieren in einem Temperaturbereich von < 600° C die Randschicht durch Ausscheiden von Nitriden gehärtet. Beim Aufsticken in einem Temperaturbereich > 1000°C kommt es hingegen zur interstitiellen Lösung des Stickstoffs im austenitischen Gefüge, welches in Abhängigkeit des verwendeten Werkstoffs bei anschließendem Abschrecken zu einer harten, martensitischen Randschicht, welche korrosionsbeständig ist und in der sich Druckeigenspannungen ausbilden, umgewandelt wird oder stabil austenitisch bleibt, so daß eine zähe korrosionsbeständige austenitische Randschicht mit hoher Mischkristallverfestigung entsteht.

Die Wärmebehandlungsparameter für den Aufstickungsprozeß hängen von der Legierungszusammensetzung des Grundwerkstoffes ab. Sie müssen so gewählt werden, daß es zu der gewünschten Stickstoffanreicherung in der Randschicht kommt, ohne daß die Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs überschritten wird. Als Prozeßparameter zählen hauptsächlich die Temperatur, die Zusammensetzung und der Druck der Gasatmosphäre, die den Stickstoff enthält, sowie die Behandlungsdauer für die geforderte Aufstickungstiefe. Als stickstoffabgebendes Medium wird häufig Ammoniak verwendet, da die NH₃-Moleküle in einem Temperaturbereich oberhalb von 1000°C sofort zerfallen.

Aus der EP 0 652 300 A1 ist ein Verfahren zur Wärmebehandlung von endformnahen Teilen aus nicht rostendem Stahl bekannt, bei dem durch Aufsticken bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1200°C in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre und einer nachfolgenden Abkühlung eine austenitische Randschicht mit mehr als 0,3 Gew.-% an gelöstem Stickstoff gebildet wird. Die Obergrenze für den Stickstoffgehalt ist hierbei durch die beginnende Nitridausscheidung festgelegt. Die anschließende Abkühlung erfolgt so rasch, daß auch in diesem Zeitraum keine Nitridausscheidung auftritt. Durch das bekannte Verfahren wird eine hochfeste und zähe austenitische Randschicht über einem duktilen Kern geschaffen, wobei durch die Eindiffusion von Stickstoff zudem das austenitische Gefüge in der Randschicht stabilisiert wird, so daß martensitische oder ferritische Gefügeanteile in der Randzone auch zu Austenit umgewandelt werden, was zu einer Erhöhung des Verschleißwiderstandes führt.

Als Nachteil dieses Verfahrens erweist sich, daß der in der Randschicht des behandelten Werkstücks gemessene Stickstoffgehalt weitaus niedriger ausfällt als mit anerkannten Berechnungsmodellen vorausgesagt wird. Ein den derzeitigen Kenntnisstand darlegendes Modell, das die zu einem geforderten Randstickstoffgehalt benötigten thermodynamischen Gleichgewichtsparameter Stickstoffpartialdruck und Temperatur in Abhängigkeit von der Werkstoffzusammensetzung ermittelt, stammt von Zheng (Zheng X.: Nitrogen Solubility in Iron-Base Alloys and Powder Metallurgy of High Nitrogen Stainless Steels, Dissertation ETH Zürich Nr. 9488, Zürich, 1991). Die sich für die Praxis daraus ergebenden Konsequenzen sind, daß zum Erhalt des geforderten Stickstoffgehaltes in der Randschicht nicht auf die durch das Modell vorgegebenen Prozeßgrößen zurückgegriffen werden kann, sondern in zeitaufwendiger Weise mittels Empirie die Prozeßparameter eingestellt werden müssen. Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens besteht darin, daß der Konzentrationsunterschied im Stickstoffgehalt zwischen Rand- und Kernbereich äußerst gering ist, so daß eine lange Behandlungsdauer notwendig ist, um eine vorgegebene Nitriertiefe zu erreichen. Nachteilig bei dem bekannten Verfahren ist weiterhin die schlechte Reproduzierbarkeit eines gleichen Stickstoffgehaltes sowie die sich herausstellende große Streuung der Stickstoffaufnahme innerhalb einer Werkstückcharge.

Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, daß unter Vermeidung der beschriebenen Nachteile ein den rechnerischen Vorgaben entsprechender Stickstoffgehalt bei gleichzeitig reduzierter Behandlungsdauer erreicht wird.

Die **Lösung** dieser Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffpartialdruck der Gasatmosphäre während des Aufstickens in einem ersten Prozeßabschnitt während einer vorgegebenen Dauer über und in einem zweiten Prozeßabschnitt während einer vorgegebenen Dauer als Diffusionsphase gleich dem zur Erzielung eines geforderten Randstickstoffgehaltes notwendigen theoretischen Gleichgewichtsdruckes für den behandelten Werkstoff eingestellt wird.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß sich ein mit dem den derzeitigen Kenntnisstand bildenden Vorhersagemodell nach Zheng (Zheng X.: Nitrogen Solubility in Iron-Base Alloys and Powder Metallurgy of High Nitrogen Stainless Steels, Dissertation ETH Zürich Nr. 9488, Zürich, 1991) errechneten Gleichgewichtsvorgaben entsprechender Stickstoffgehalt erzielen läßt, wenn der Partialdruck des Stickstoffs anfänglich über dem notwendigen Gleichgewichtsdruck eingestellt wird und erst in einer zweiten Stufe dem für den geforderten Stickstoffgehalt des vorhandenen Werkstückmaterials notwendigen Gleichgewichtsdruck entspricht. Obwohl die einschlägige Fachwelt bisher davon ausging, daß ein Stickstoffparti-

alldruck, der höher ist als der für die vorliegenden Prozeßbedingungen notwendige Gleichgewichtsdruck, auf die Löslichkeit des Stickstoffs keinen Einfluß hat und vielmehr zu unerwünschten Nitridbildungen im Gefüge führt, die den Korrosionswiderstand reduzieren, kommt es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren neben einer Erhöhung des Stickstoffgehaltes in der Randschicht des Werkstückes auch zu einer wesentlich konstanteren Stickstoffaufnahme und deutlich höheren Eindringtiefe. Ursächlich hierfür ist, daß während des ersten Prozeßabschnittes ein überhöhtes Stickstoffpotential in der Atmosphäre vorliegt, welches eine Übersättigung der Randschicht zur Folge hat, so daß während des zweiten Prozeßabschnitts bei verringertem Stickstoffpotential der Gasatmosphäre eine Diffusion des Stickstoffs aus der übersättigten Randzone in die Tiefe hinein erzwungen wird.

Zweckmäßigerweise werden die Dauer des ersten und zweiten Prozeßabschnitts in Abhängigkeit von dem verwendeten Werkstückmaterial und dem geforderten Stickstoffgehalt des Randes gewählt, um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erzielen. Als besonders vorteilhaft hat es sich dabei herausgestellt, die Werkstücke während des ersten und zweiten Prozeßabschnitts einer gleichen Behandlungsdauer auszusetzen.

Gemäß einem vorteilhaften Merkmal der Erfindung werden die Werkstücke vor dem eigentlichen Aufsticken unter Vakuum auf die Aufstickungstemperatur erwärmt, um die Bildung von Nitriden an der Oberfläche der Werkstücke bei niedrigeren Temperaturen zu vermeiden.

Mit der Erfindung wird weiterhin vorgeschlagen, daß die Werkstücke im Anschluß an das Aufsticken abgeschreckt werden, so daß je nach verwendetem Werkstückmaterial eine korrosionsbeständige Randschicht aus einem voll-austenitischen oder in Martensit umgewandelten Gefüge entsteht. Zu diesem Zweck wird weiterhin vorgeschlagen, daß die Abkühlgeschwindigkeit unter Vermeidung einer Nitridausscheidung gewählt wird. Vorteilhafterweise wird zum Abschrecken Gas verwendet, so daß ein Aufkochen der Randschicht im Vergleich beispielsweise zu einer Ölabschreckung auszuschließen ist. Um Nitridausscheidungen während des Abschreckens zu vermeiden, wird ferner vorgeschlagen, daß das Gas mit einem Überdruck beaufschlagt wird.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung werden Werkstücke aus nicht rostendem austenitischen, martensitischen, ferritischen, ferritisch-austenitischen oder ferritisch-martensitischen Stahl verwendet, so daß Stickstoff als weiteres Legierungselement zu einer Festigkeitssteigerung der Randschicht und zu einer Erhöhung des Korrosionswiderstandes führt.

Gemäß einem weiteren Vorteil der Erfindung wird vorgeschlagen, daß als Gasatmosphäre reiner Stickstoff verwendet wird, so daß auf einfachste Art und Weise eine Veränderung des Stickstoffdruckes während der Prozeßabschnitte ermöglicht wird.

Schließlich wird vorgeschlagen, daß zur Durchführung des Verfahrens ein Vakuumofen eingesetzt wird, um variable Veränderungen der Prozeßparameter und der Behandlungsart zu ermöglichen.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der Zeichnung erläutert, auf der ein Vergleich mit dem Stand der Technik dargestellt ist, und zwar zeigen darin:

Fig. 1 die Prozeßparameter und den Prozeßverlauf eines dem bisherigen Kenntnisstand entsprechenden Aufstickungsverfahrens;

Fig. 1a die Prozeßparameter und den Prozeßverlauf des erfindungsgemäßen Aufstickungsverfahrens;

Fig. 2 eine qualitative Verteilung des Stickstoffgehaltes in der Randschicht nach dem bekannten Aufstickungsverfahren im Vergleich zu den auf Basis des thermodynamischen Gleichgewichts berechneten Werten;

Fig. 2a die qualitative Verteilung des Stickstoffgehaltes in der Randschicht nach dem erfindungsgemäßen Aufstickungsverfahren im Vergleich zu den auf Basis des thermodynamischen Gleichgewichts berechneten Werten und

Fig. 2b einen Vergleich des Stickstoffprofils in der Randschicht nach dem erfindungsgemäßen Aufstickungsverfahren mit dem des bekannten Aufstickungsverfahrens.

Wie Fig. 1 zu entnehmen ist, wird bei einem dem bisherigen Kenntnisstand entsprechenden Aufstickungsverfahren die Temperatur und der Druck des Stickstoffs über die Behandlungsdauer konstant gehalten. Dabei werden Druck und Temperatur in Abhängigkeit des gewünschten Stickstoffgehaltes eingestellt, der durch die Wahl der Legierungszusammensetzung des verwendeten Werkstücks und des sich diesbezüglich einstellenden thermodynamischen Gleichgewichts vorgegeben ist. Eine den derzeitigen Kenntnisstand darlegende Methode zur Berechnung der Prozeßparameter Temperatur und Stickstoffpartialdruck stammt von Zheng (Zheng X.: Nitrogen Solubility in Iron-Base Alloys and Powder Metallurgy of High Nitrogen Stainless Steels, Dissertation ETH Zürich Nr. 9488, Zürich, 1991). Der mit der Stickstoffatmosphäre im Gleichgewicht stehende Stickstoffgehalt an der Werkstückoberfläche nimmt gemäß dem zweiten Fickschen Diffusionsgesetz ab, wie in den Fig. 2 und 2a schematisch veranschaulicht ist. Bei an der Werkstückoberfläche sich im Gleichgewicht befindenden, konstanten Prozeßgrößen hängt die Eindringtiefe des Stickstoffes im wesentlichen von der Länge der Behandlungsdauer ab.

In Fig. 2b sind die bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu erzielenden Werte an Stickstoffgehalt in der Randschicht eines Werkstücks denen bei Anwendung des bekannten Verfahrens beispielhaft gegenübergestellt. Der im vorliegenden Beispiel verwendete Werkstoff ist ein nicht rostender Stahl der Werkstoffnummer 1.4462, der als Werkstückcharge in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von 1150°C aufgestickt wurde. Zum Erreichen der Aufstickungstemperatur wurde der mit der Werkstückcharge beladene Vakuumofen mit einem Restdruck von weniger als 0.1 mbar evakuiert und anschließend unter Zwischenspülen erwärmt. Nach dem herkömmlichen Verfahren erfolgte daraufhin ein 15stündiges Aufsticken in einer reinen Stickstoffatmosphäre mit einem Druck von konstant 220 mbar, der bei der vorgegebenen Temperatur von 1150°C und dem verwendeten Werkstoff dem Gleichgewichtsdruck an der Werkstückoberfläche entspricht. Beim erfindungsgemäßen Verfahren hingegen befand sich der Stickstoffdruck während der ersten sieben Stunden auf konstant 660 mbar und damit weit über dem notwendigen Gleichgewichtsdruck von 220 mbar. Nach einer Behandlungsdauer von 15 Stunden wurden sowohl die nach herkömmlichem Verfahren als auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgestickten Werkstückchargen einer Abschreckung mit reinem Stickstoff bei einem Druck von ca. 6 bar unterzogen.

Wie in Fig. 2b zu erkennen ist, wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Stickstoffgehalt von ca. 0,67 Gew.-% an der Werkstückoberfläche erzielt, während nach dem herkömmlichen Verfahren lediglich ein Wert von ca. 0,42 Gew.-% zu erreichen war. Dieser Unterschied setzt sich auch im Inneren des Werkstücks fort, wobei bei einer Eindringtiefe von 2 mm der Stickstoffgehalt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren immer noch fast doppelt so hoch war, wie der nach dem herkömmlichen Verfahren und zudem - wie Fig. 2a zu entnehmen ist - nahezu dem berechneten Verlauf entspricht. Darüber hinaus ist festzustellen, daß sich durch das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur der Stickstoffgehalt erhöht, sondern zugleich auch die Eindringtiefe bei gleichbleibender Behandlungsdauer von 15 Stunden gesteigert wurde.

Die sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem verwendeten Werkstoff der Werkstoffnummer 1.4462 ergebende austenitische Randschicht konnte in Folgeversuchen bestätigt werden, so daß insgesamt eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Weiterhin zeigte sich, daß die Streuung der Stickstoffaufnahme innerhalb einer Werkstückcharge nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weitaus geringer ausfällt, als bei dem herkömmlichen Verfahren. Mit dem voranstehend dargestellten Verfahren ist es daher möglich, deutlich bessere Ergebnisse hinsichtlich den Verschleiß- und Gleiteigenschaften eines metallischen Werkstoffes zu erzielen, als bei den bisher bekannten Aufstickungsverfahren.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufsticken der Randschicht metallischer Werkstücke in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1200°C,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stickstoffpartialdruck der Gasatmosphäre während des Aufstickens in einem ersten Prozeßabschnitt während einer vorgegebenen Dauer über und in einem zweiten Prozeßabschnitt während einer vorgegebenen Dauer als Diffusionsphase gleich dem zur Erzielung eines geforderten Randstickstoffgehaltes notwendigen theoretischen Gleichgewichtsdruckes für den behandelten Werkstoff eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des ersten und zweiten Prozeßabschnitts in Abhängigkeit von dem verwendeten Werkstückmaterial und dem geforderten Stickstoffgehalt des Randes gewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke während des ersten und zweiten Prozeßabschnitts einer gleichen Behandlungsdauer ausgesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke vor dem eigentlichen Aufsticken unter Vakuum auf die Aufstickungstemperatur erwärmt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke im Anschluß an das Aufsticken abgeschreckt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschreckgeschwindigkeit unter Vermeidung einer Nitridausscheidung gewählt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abschrecken Gas verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas mit einem Überdruck beaufschlagt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Werkstücke aus nicht rostendem austenitischen, martensitischen, ferritischen, ferritisch-austenitischen oder ferritisch-martensitischen Stahl verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Gasatmosphäre reiner Stickstoff verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung des Verfahrens ein Vakuumofen eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1 (Prior Art)

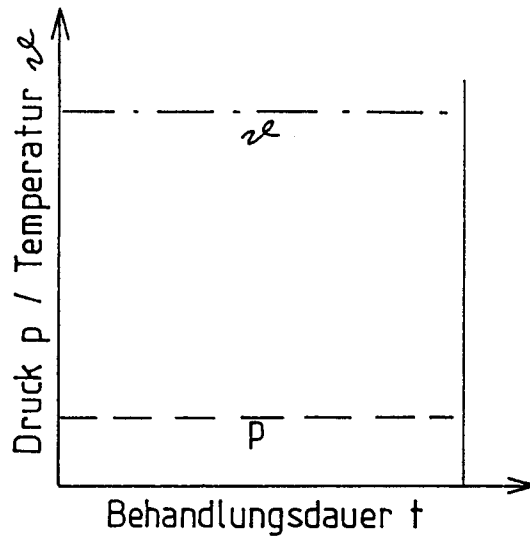


Fig. 1a

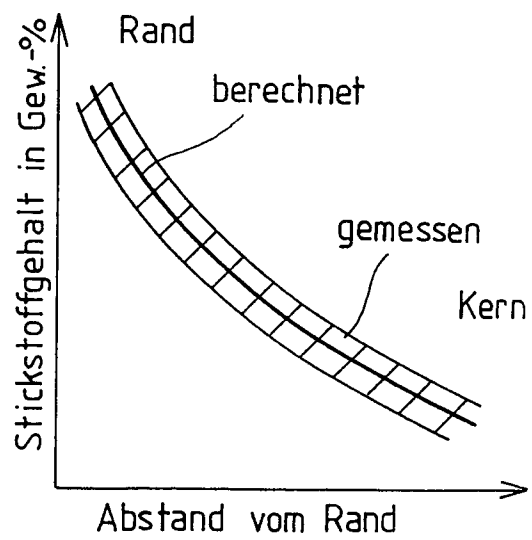
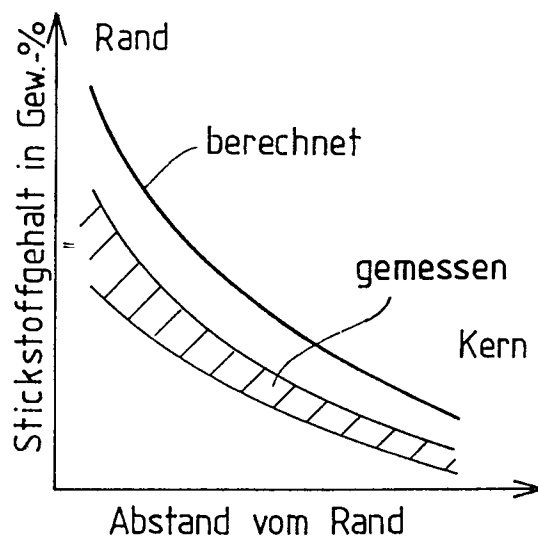
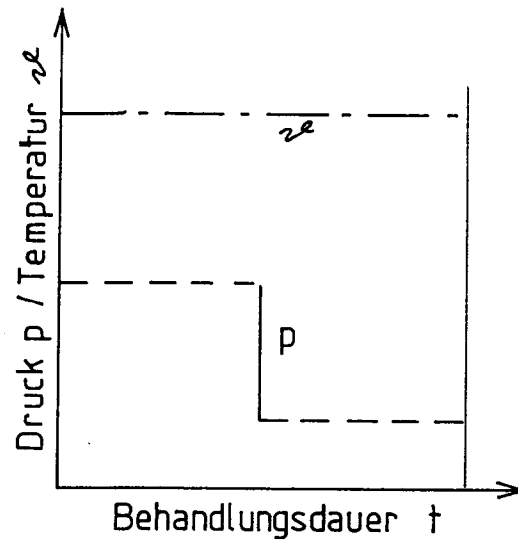
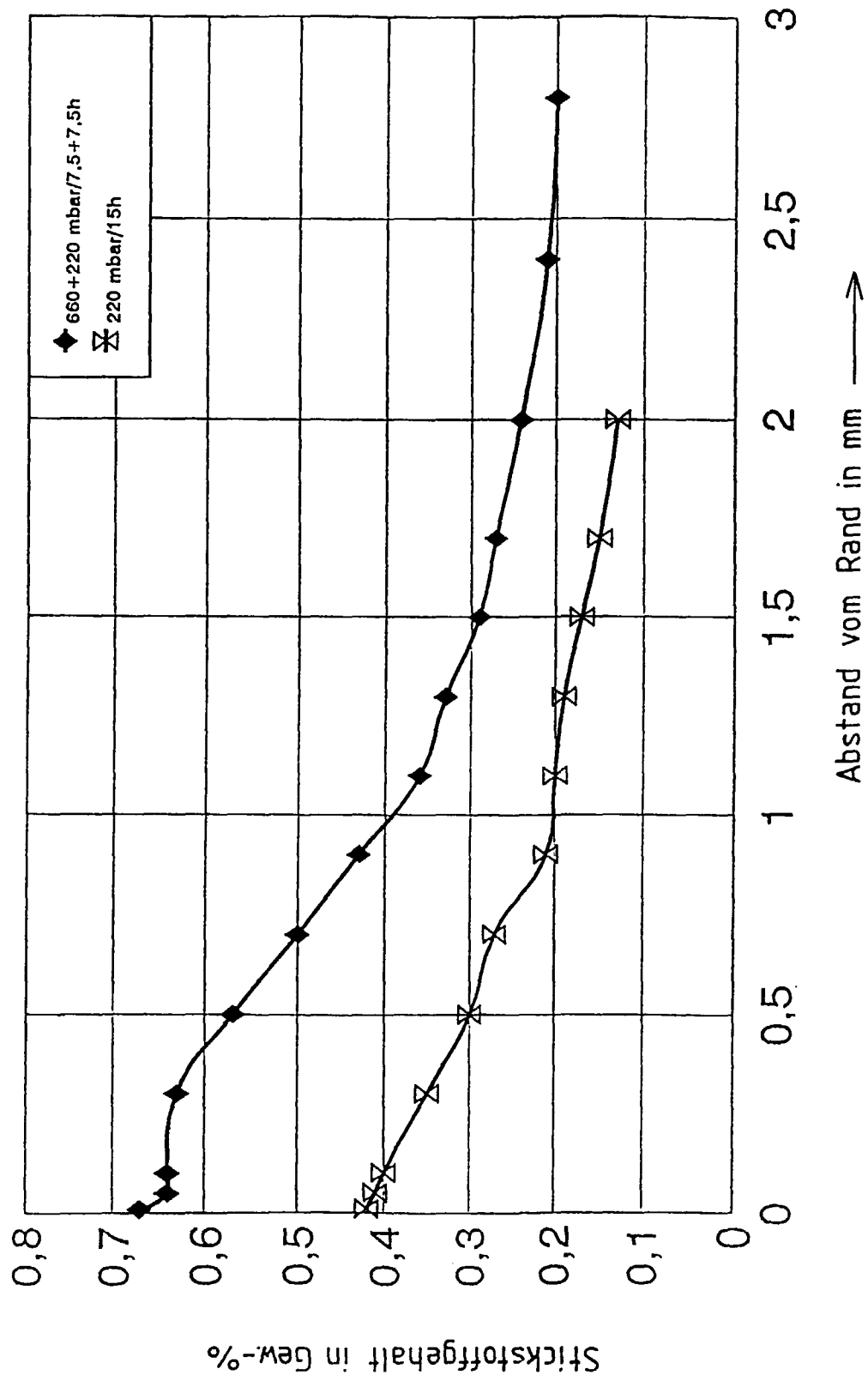


Fig. 2 (Prior Art)

Fig. 2a

Fig. 2b





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 8307

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	EP 0 652 300 A (BERNS HANS PROF DR ING) 10. Mai 1995 * Anspruch 1 * -----	1	C23C8/24
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3. August 1998	Prüfer Flink, E
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)