

# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 1 122 331 A1** 

(12)

### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:08.08.2001 Patentblatt 2001/32

(51) Int CI.<sup>7</sup>: **C23C 8/34**, C21D 1/613, C21D 6/00

(21) Anmeldenummer: 00102359.7

(22) Anmeldetag: 04.02.2000

(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

(71) Anmelder: 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)

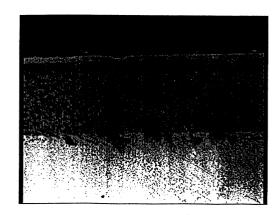
#### (54) Verfahren zum Nitrieren und/oder Nitrocarburieren von höher legierten Stählen

(57) Nachteilig bei bekannten Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werktücke ist, dass sich die durch Nitrieren oder Nitrocarburieren erzeugte Nitrierschicht auf höher legierten Stählen als nicht oder zumindest nicht ausreichend gleichmäßig erweist.

Um ein Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke zu schaffen, bei dem sich auch bei aus höherlegierten Eisenwerkstoffen bestehenden Werkstücken eine weitgehend gleichmäßige Nitrierschicht erzielen lässt, werden folgende Verfahrensschritte vorgeschlagen:

- a) Erwärmen der Werkstücke 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.

Fig. 2



#### 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 Werkstückeigenschaften, 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 (NH3) 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<sub>x</sub>N) 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 Werkstükke ist im Allgemeinen die Randschicht, die neben hexagonalem  $\epsilon$ -Nitrid (Fe<sub>2-3</sub>N) auch kubisch-flächenzentriertes  $\gamma$ '-Nitrid (Fe<sub>4</sub>N) 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. Nitrocarburierergebnis 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. Nitrocarburierergebnis 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-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

45

50

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<sub>2</sub>), Wasserdampf (H<sub>2</sub>O)<sub>D</sub> oder Stickstoffdioxid (N<sub>2</sub>O) 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 Stickstoffdioxid 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, Kohlenmonooxid 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 Werkstükken 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 Ausführungsbeispieles. 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<sub>3</sub>) 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<sub>3</sub>) und 50 Vol.-% Endogas für ca. 4 h ausgesetzt, um die angestrebte Nitriertiefe von ca. 80 um 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

15

20

der ersten Werkstückprobe im Bereich von 0  $\mu$ m bis 40  $\mu$ m 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

- 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.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Luft, Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Wasserdampf (H<sub>2</sub>O)<sub>D</sub> oder Stickstoffdioxid (N<sub>2</sub>O) 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 Stickstoffdioxid 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.

- 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.

4

45

Fig.1

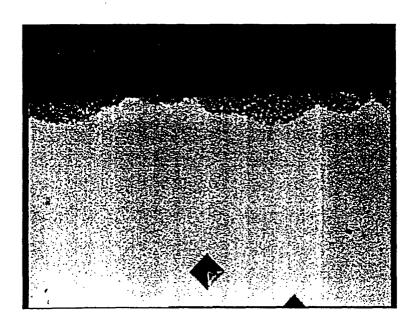
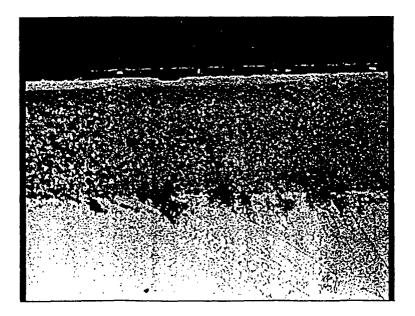


Fig.2





## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 00 10 2359

	EINSCHLÄGIGI	DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokur der maßgeblich		erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
Х	US 4 131 492 A (FUS 26. Dezember 1978 ( * Spalte 2, Zeile 4 1-3 *	(1978-12-26)		4	C23C8/34 C21D1/613 C21D6/00
Α	EP 0 655 512 A (IPS 31. Mai 1995 (1995 * Spalte 1, Zeile 1	-05-31)	) 1	,2,7	
A	DD 119 822 A (W.LEF 12. Mai 1976 (1976- * Ansprüche 1-4 *			-4	
Α	US 4 496 401 A (DAV 29. Januar 1985 (19 * Spalte 1, Zeile 3 1 *	985-01-29)		,2	
A	GB 2 153 855 A (PRC 29. August 1985 (19 * Ansprüche 1-7; Ab	85-08-29)		,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7) C23C C21D
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	,			
	Recherchenort	Abschlußdatum der			Prüfer
	BERLIN	5. Juli a	2000	Kes	ten, W
X : von Y : von ande A : tech O : nich	TEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateo nologischer Hintergrund bechriftliche Offenbarung ohenliteratur	E: &I tet ns print einer D: in porie L: au	teres Patentdokum ich dem Anmelded: der Anmeldung an is anderen Gründe	ent, das jedoc stum veröffent igeführtes Dok n angeführtes	dicht worden ist turnent

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 10 2359

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-07-2000

	lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	4131492	A	26-12-1978	JP JP JP DE GB	1011226 C 52138027 A 55004833 B 2715745 A 1522447 A	29-08-1980 17-11-1977 01-02-1980 27-10-1977 23-08-1978
EP	0655512	Α	31-05-1995	DE	4339404 A	24-05-1995
DD	119822	Α	12-05-1976	KEIN	ve	
US	4496401	A	29-01-1985	AU AU BR DE DE EP ES IN IN JP JP JP JP SU SU ZA	555300 B 8938382 A 8206004 A 3277460 D 3280464 T 0077627 A 0229325 A 516577 D 8402027 A 157874 A 167244 A 1052054 A 1982504 C 6099796 B 1046586 B 1615556 C 58126977 A 238640 A 1407404 A 4596611 A 232882 A 8207448 A	18-09-1986 21-04-1983 13-09-1983 19-11-1987 16-02-1995 24-05-1995 27-04-1983 22-07-1987 16-01-1984 01-04-1984 12-07-1986 29-09-1990 28-02-1989 25-10-1995 07-12-1994 09-10-1989 30-08-1991 28-07-1983 09-05-1983 30-06-1988 24-06-1986 20-03-1985 31-08-1983
GB	2153855	Α	29-08-1985	DE JP	3501409 A 60215756 A	08-08-1985 29-10-1985

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82