



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int Cl.7: **C23C 8/32, C23C 8/34**

(21) Anmeldenummer: **02006249.3**

(22) Anmeldetag: **20.03.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Altena, Herwig
A-1210 Wien (AT)**
• **Schrank, Franz
A-2482 Münchendorf (AT)**

(30) Priorität: **04.04.2001 DE 10118494**

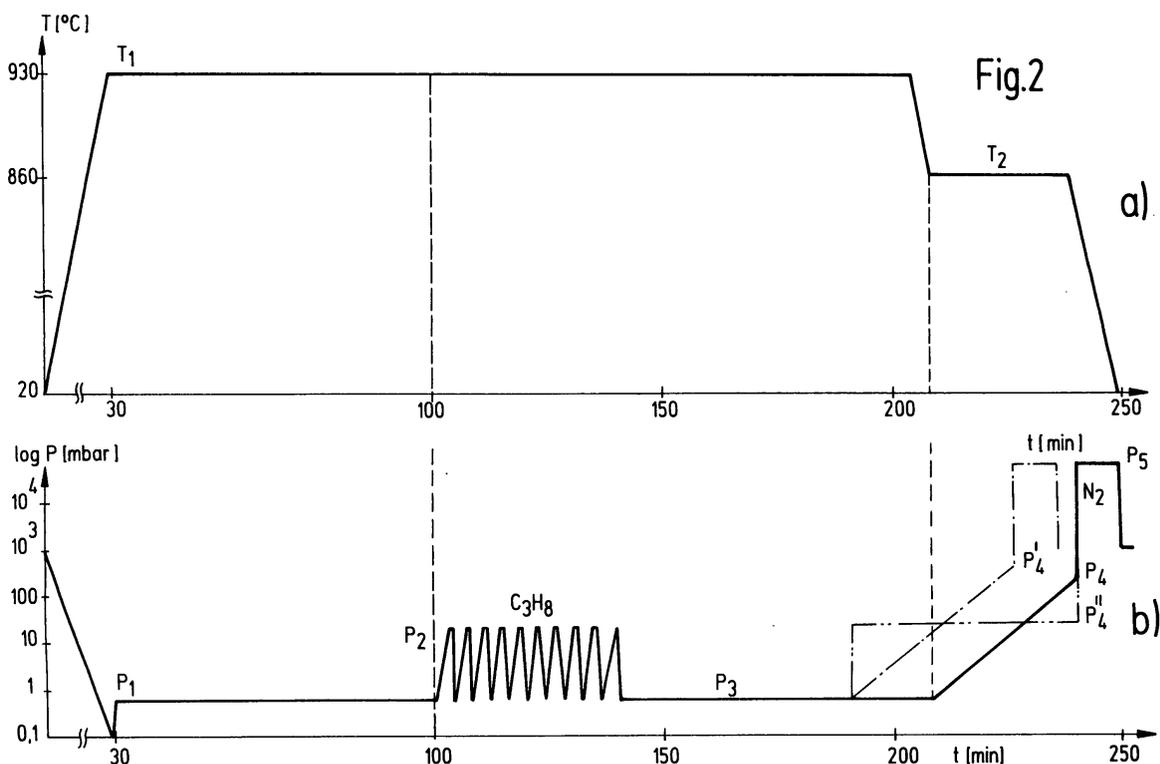
(74) Vertreter: **Gahlert, Stefan, Dr.-Ing. et al
Witte, Weller & Partner,
Patentanwälte,
Postfach 105462
70047 Stuttgart (DE)**

(71) Anmelder: **Aichelin Industrieofenbau Ges.m.b.H.
A-2340 Mödling/Wien (AT)**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Niederdruck-Carbonitrierung von Stahlteilen**

(57) Es wird ein Verfahren zur Niederdruck-Carbonitrierung von Stahlteilen angegeben, bei dem die Teile (24) in einem Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 1050 °C mit einem Kohlenstoffspendegas bei einem Druck unterhalb von 500 mbar aufgekühlt werden und anschließend mit einem Stickstoffspendegas aufge-

stickt werden, wobei zum Ende der Aufkühlungsphase oder nach einer Abkühlung auf einen Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 950 °C ein Stickstoffspendegas, das Ammoniak enthält, ausgehend von einem Unterdruck bis zu einem Druck von weniger als 1000 mbar in die Behandlungskammer (12) eingelassen wird, um die Teile (24) aufzusticken (Fig. 2).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Niederdruck-Carbonitrierung von Stahlteilen, bei dem die Teile in einem Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 1050 °C mit einem Kohlenstoffspendergas bei einem Druck unterhalb von 500 mbar aufgekühlt werden und anschließend mit einem Stickstoffspendergas aufgestickt werden.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Behandlung von Stahlteilen, mit der ein solches Verfahren durchgeführt werden kann, mit mindestens einer Behandlungskammer, die mit einer Vakuumpumpe koppelbar ist und mindestens einen Einlaß für ein Kohlenstoffspendergas und für ein Stickstoffspendergas aufweist, mit einer Heizeinrichtung zur Beheizung der mindestens einen Behandlungskammer, und mit einer Steuerung zur Steuerung der Temperatur und der Atmosphäre innerhalb der mindestens einen Behandlungskammer.

[0003] Ein derartiges Verfahren und eine derartige Vorrichtung sind aus der DE 199 09 694 A1 bekannt.

[0004] Danach ist ein Verfahren zum Carbonitrieren bei Unterdruckprozessen bekannt, wonach zunächst eine Unterdruckaufkühlung durchgeführt wird und anschließend bei Verwendung von molekularem Stickstoff als Spendergas oder von Ammoniak bei höherem Druck von bis zu einigen bar eine Aufstickung durchgeführt wird. Das bekannte Verfahren stellt demnach eine Kombination eines Unterdruck-Aufkühlens mit einem anschließenden Aufsticken bei Überdruck dar.

[0005] Wie das Verfahren jedoch im einzelnen ausgeführt werden soll, um günstige Behandlungsergebnisse zu erzielen, bleibt völlig offen.

[0006] Abgesehen von der' vorgenannten Veröffentlichung, die dem Fachmann keinen Hinweis dafür liefert, wie denn ein solcher Carbonitrierprozeß in der Praxis tatsächlich durchgeführt werden kann, wird es in der Fachwelt bislang als nicht möglich angesehen, ein Unterdruck-Carbonitrieren ohne eine Plasmaanregung durchzuführen, womit ausreichende Stickstoffgehalte und Kohlenstoffgehalte in der Randzone der behandelten Teile erzielt werden. Begründet wird dies durch das sogenannte Sievertsche Gesetz, das besagt, daß mit abnehmendem Stickstoffpartialdruck der Atmosphäre die Stickstofflöslichkeit im Bauteil sinkt und Stickstoff aus dem Bauteil herausdiffundiert.

[0007] Die aus der DE 199 09 694 A1 bekannte Lösung, die Aufstickung im Überdruckbereich durchzuführen, erfordert eine aufwendige Anlagentechnik einer als Druckbehälter ausgeführten Heizkammer sowie einen erheblichen Gasverbrauch, der zum Befüllen derselben erforderlich ist.

[0008] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur thermochemischen Behandlung von Stahlteilen anzugeben, durch die bei Unterdruck eine Aufkühlung und eine Aufstickung auf die gewünschten Werte in der Randzone der

Teile auf möglichst einfache und kostengünstige Weise erzielbar sind. Ferner soll bei einer anschließenden Härtung der Teile eine ausreichende Einsatzhärtetiefe über einen gewünschten Bereich erzielbar sein.

[0009] Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren gemäß der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß zum Ende der Aufkühlungsphase oder nach einer Abkühlung auf einen Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 950 °C ein Stickstoffspendergas, das Ammoniak enthält, ausgehend von einem Unterdruck bis zu einem Druck von weniger als 1000 mbar, in die mindestens eine Behandlungskammer eingelassen wird, um die Teile aufzusticken.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung wird auf diese Weise vollkommen gelöst.

[0011] Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei Einlaß eines Stickstoffspendergases, das zumindest Ammoniak enthält und überwiegend aus Ammoniak besteht, bei Unterdruck in die mindestens eine Behandlungskammer und bei anschließendem Druckanstieg des Stickstoffspendergases auf einen Partialdruck von weniger als 1000 mbar in einem Temperaturbereich von etwa 780 °C bis etwa 950 °C gute Behandlungsergebnisse erzielbar sind.

[0012] Hierbei erfolgt die Aufkühlung in vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung bei etwa 850 °C bis etwa 1000 °C, vorzugsweise bei etwa 850 °C bis 950 °C, wobei vorzugsweise ein Druck von weniger als 200 mbar, vorzugsweise von weniger als 50 mbar, eingehalten wird.

[0013] Die Aufkühlungsphase kann hierbei in bevorzugter Weiterbildung der Erfindung eine Mehrzahl von Begasungszyklen umfassen, während derer Kohlenstoffspendergas in die mindestens eine Behandlungskammer eingelassen wird, und wobei eine Mehrzahl von Diffusionszyklen verwendet wird, während derer kein Kohlenstoffspendergas zugeführt wird.

[0014] Hierbei wird vorzugsweise als Kohlenstoffspendergas Propan, Acetylen oder Ethylen verwendet.

[0015] In weiter vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird die Temperatur vor oder während der Aufstickung auf etwa 780 °C bis 900 °C, vorzugsweise auf etwa 830 °C bis 870 °C, abgesenkt.

[0016] Zur Behandlung des Stahles Ck45 und des Stahles 16MnCr5 hat es sich hierbei als vorteilhaft erwiesen, wenn die Aufkühlung in einem Temperaturbereich von etwa 850 °C bis 950 °C mit einer Mehrzahl von Begasungszyklen bei einem Teildruck von weniger als 50 mbar und einer Gesamtdauer von etwa 10 bis 90 min, mit anschließenden Diffusionszyklen bei Teildruck durchgeführt wird, wobei sich an den letzten Begasungszyklus ein längerer Diffusionszyklus von mindestens 5 min bei einem verringerten Teildruck von weniger als 10 mbar anschließt.

[0017] Mit einer derartigen Verfahrensführung läßt sich für die beiden zuvor genannten Stähle und für Stähle mit ähnlichen Eigenschaften eine ausreichende Auf-

kohlung der Randzone gewährleisten.

[0018] Die Aufstickung wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von etwa 820 °C bis 950 °C durchgeführt. Je nach der Art des verwendeten Ausgangsmaterials, insbesondere dessen Affinität zu Stickstoff, die durch die Legierungselemente beeinflusst wird, je nach erforderlicher Einsatzhärtetiefe und der verwendeten Temperatur wird die Zeitdauer entsprechend angepaßt. Hierbei ergeben sich meistens mit einer Behandlungsdauer von etwa 15 bis 60 min gute Ergebnisse.

[0019] In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung wird bereits während des letzten Diffusionszyklus der Aufkohlungsphase mit einem Einlaß des Stickstoffspendergases in die mindestens eine Behandlungskammer begonnen, bevor mit der Abkühlung bis auf die Temperatur der Aufstickungsphase begonnen wird.

[0020] Auf diese Weise kann eine besonders zeit- und damit kostensparende Behandlung der Teile erzielt werden.

[0021] Vorzugsweise wird das Stickstoffspendergas während der Aufstickungsphase beginnend von einem Teildruck von höchstens 500 mbar, vorzugsweise von höchstens 50 mbar, bis zum Erreichen des Maximaldrucks von weniger als 1000 mbar ständig zugeführt.

[0022] Hierbei kann das Stickstoffspendergas über die gesamte Dauer der Aufstickungsphase zugeführt werden oder aber der Druck nach Erreichen des Maximaldrucks konstant gehalten werden.

[0023] Es hat sich gezeigt, daß sich besonders dann, wenn der Druck des Stickstoffspendergases während der gesamten Dauer der Aufstickungsphase durch ständigen Gaszutritt bei ansonsten geschlossener Behandlungskammer ständig erhöht wird, bevorzugte Stickstoffgehalte von ca. 0,2 - 0,4 Gew.-% in den Randzonen erzielen lassen.

[0024] Gleichwohl ist eine sinnvolle Behandlung auch dann möglich, wenn der Druck bei Erreichen des Maximaldrucks von weniger als 1000 mbar konstant gehalten wird. Dabei wird als Stickstoffspendergas vorzugsweise ein Gas verwendet, das überwiegend Ammoniak enthält. Dabei kann gegebenenfalls noch molekularer Stickstoff mit einem geringen Teildruck enthalten sein.

[0025] Die Aufstickung kann vorteilhaft in derselben Behandlungskammer wie die Aufkohlung durchgeführt werden.

[0026] Jedoch ist es bei größeren Anlagen auch möglich, verschiedene Behandlungskammern für die Aufstickung und die Aufkohlung zu verwenden.

[0027] Die Teile werden vorzugsweise nach Beendigung der Aufstickung abgeschreckt, was bevorzugt bei Hochdruck durch Gasabschreckung erfolgt.

[0028] Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn eine separate Abschreckkammer verwendet wird. Dadurch ist es möglich, durch eine kalte Abschreckkammer sehr hohe Abschreckraten zu erreichen, was für niedrig legierte und unlegierte C-Stähle besonders günstig ist, die für Carbontrierprozesse bevorzugt verwendet werden.

[0029] Bei einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor der Aufkohlung eine teilweise Aufstickung (Voraufstickung) mit einem Stickstoffspendergas durchgeführt, das Ammoniak enthält.

[0030] Dies kann beispielsweise während der ersten Haltephase im Temperaturbereich von etwa 780 bis 1050 °C durchgeführt werden, vorzugsweise bei einem Partialdruck von weniger als 1000 mbar, etwa indem ausgehend von einem niedrigen Partialdruck wie etwa 50 mbar oder darunter über einen gewissen Zeitraum (z.B. 10 Minuten) Stickstoffspendergas mit z.B. 3 m³/h zugeführt wird.

[0031] Es hat sich gezeigt, daß durch diese Voraufstickung in kurzer Zeit eine deutliche Stickstoffanreicherung in der Randschicht auftritt. Dieser Stickstoff diffundiert während der anschließenden Aufkohlung teilweise in den Werkstoff, effundiert jedoch auch teilweise aufgrund des niedrigen Prozeßdruckes (Partialdruckes). Die im Werkstoff verbleibende Stickstoffkonzentration reicht jedoch aus, um während der anschließenden Aufkohlung die Kohlenstoffaufnahme zu verbessern und die Diffusionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Somit können in kürzeren Zeiten größere Aufkohlungstiefen erzielt werden. Auf diese Weise kann die Prozeßführung weiter verbessert werden.

[0032] Die Aufkohlung wird vorzugsweise so gesteuert, daß sich in den oberflächennahen Schichten ein Kohlenstoffgehalt von etwa 0,5 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,7 bis 0,9 Gew.-%, einstellt.

[0033] Auf diese Weise wird das Entstehen von Restaustenit bei Stickstoffeinlagerung vermieden.

[0034] Hinsichtlich der Vorrichtung wird die Aufgabe der Erfindung bei einer Vorrichtung gemäß der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die Steuerung dazu ausgebildet ist, zunächst für eine Aufkohlung bei einer Temperatur von etwa 780 °C bis 1050 °C Kohlenstoffspendergas bis zu einem Druck von weniger als 500 mbar in die mindestens eine Behandlungskammer einzulassen und für eine anschließende Aufstickung bei einer Temperatur von 780 °C bis 950 °C Stickstoffspendergas, das Ammoniak enthält, bis zu einem Partialdruck von weniger als 1000 mbar in die mindestens eine Behandlungskammer einzulassen.

[0035] Diese Vorrichtung weist ferner vorzugsweise Mittel zur Hochdruckgasabschreckung der Teile auf.

[0036] Eine derartige Vorrichtung ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet, wobei Temperatur und Atmosphäre programmgesteuert vollautomatisch eingehalten werden können, um so eine hohe Reproduzierbarkeit der Behandlung zu gewährleisten.

[0037] Weitere Vorteile ergeben sich dadurch, daß ammoniakhaltiges Gas nur bis zu einem Teildruck zugeführt wird, der unterhalb des Atmosphärendruckes liegt.

[0038] Hierdurch werden die sonst notwendigen Sicherheitsmaßnahmen bei Verwendung von Ammoniak erheblich vereinfacht, was zur kostengünstigen Ausge-

staltung der Vorrichtung und zu einer kostengünstigen Verfahrensführung beiträgt. Auch wird der Verbrauch von Prozeßgas auf ca. 5 - 30 % der bislang notwendigen Volumina gesenkt. Eine aufwendige Ausführung der Heizkammer als Druckbehälter wird ebenfalls vermieden.

[0039] Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale der Erfindung nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

[0040] Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist;

Fig. 2a), b) ein schematisiertes Temperaturprofil und Druckprofil zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer Mehrkammer-Behandlungsanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 4a), b) ein schematisiertes Temperaturprofil und Druckprofil bei einer leicht gegenüber Fig. 2a), b) abgewandelten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0041] In Fig. 1 ist eine Vorrichtung zur Durchführung einer Niederdruck-Carbonitrier-Behandlung von Stahlteilen 24 schematisch dargestellt und insgesamt mit der Ziffer 10 bezeichnet. Die Vorrichtung 10 umfaßt eine Behandlungskammer 12, die gasdicht von einem Gehäuse 20 umschlossen ist und die allseits von einer Kühlung (z.B. Wasserkühlung) umschlossen ist und an der Vorderseite durch einen Deckel 68 gasdicht verschließbar ist. Innerhalb der Behandlungskammer 12 ist eine Heizkammer 13 vorgesehen, die an ihrer dem Deckel 68 zugewandten Vorderseite durch eine Tür 70 verschließbar ist und deren Oberseite und Unterseite durch verfahrbare Türen 64, 66 verschlossen ist.

[0042] In die Heizkammer 13 ist eine Teilehalterung 22 einfahrbar, in der die Teile 24 aufgenommen werden können. In der Heizkammer ist eine Mehrzahl von Heizelementen 26 vorgesehen. Seitlich neben der Heizkammer 13 sind ein von einem Motor 72 angetriebener Ventilator 30 sowie ein davor befindlicher Kühlwasser-Wärmeaustauscher 28 für eine Gasabschreckung unter Hochdruck vorgesehen.

[0043] Die Vorrichtung 10 weist ferner eine Vakuumpumpe 14 auf, die über ein Ventil 16 und eine Leitung

18 mit der Behandlungskammer 12 koppelbar ist, um diese zu evakuieren.

[0044] Ferner weist die Behandlungskammer 12 eine Reihe von Gaseinlässen auf, um verschiedene Gase, insbesondere Stickstoff, Propan, Acetylen oder Ethylen und Ammoniak, in geeigneter Weise zuführen zu können. Hierzu ist ein unter Druck stehender Stickstofftank 48 über einen Druckminderer (nicht dargestellt) und ein Ventil 46 mit einem Einlaß 44 verbunden, der in die Behandlungskammer 12 mündet.

[0045] Ferner ist ein unter Druck stehender Behälter 42 zur Aufnahme von Propan wiederum über einen Druckminderer (nicht dargestellt) und ein Ventil 40 mit einem Einlaß 34 verbunden, der in die Behandlungskammer 12 mündet. Schließlich ist ein unter Druck stehender Behälter 38 zur Aufnahme von Ammoniak wiederum über einen Druckminderer (nicht dargestellt) und ein Ventil 36 mit einem Einlaß 32 verbunden, der in die Behandlungskammer 12 mündet.

[0046] Ferner weist die Vorrichtung 10 eine zentrale Steuerung 50, vorzugsweise in Form einer programmierbaren Steuerung auf, die über eine Reihe von Steuerleitungen 52, 54, 56, 58, 60, 62 mit den betreffenden Ventilen 46, 40, 36 bzw. den damit gekoppelten Druckminderern für die Behälter 48, 42, 38 sowie mit dem Ventil 16 und der Vakuumpumpe 14, sowie mit den Heizelementen 26 gekoppelt ist, um die Temperatur, den Druck und die Gasatmosphärenzusammensetzung innerhalb der Behandlungskammer 12 gezielt beeinflussen zu können. Ferner ist die Steuerung mit einem Betätigungsmechanismus 67 für die obere und untere Tür 64, 66 der Heizkammer 13 und dem Ventilator 30 über Leitungen 63, 60 gekoppelt, um eine Hochdruckgasabschreckung durchführen zu können.

[0047] Zur Durchführung einer Gasabschreckung werden die oberen und unteren Türen 64, 66 der Heizkammer 13 geöffnet, Kühlgas in die Behandlungskammer 12 eingelassen und über den Wärmetauscher 28 mittels des Ventilators 30 umgewälzt.

[0048] Eine abgewandelte Ausführung einer Vorrichtung zur Durchführung der Niederdruck-Carbonitrier-Behandlung ist in Fig. 3 äußerst schematisch skizziert und insgesamt mit der Ziffer 100 bezeichnet. Hierbei ist die Vorrichtung als Mehr-Kammeranlage ausgeführt, bei der der Carbonitrierprozeß in einer Behandlungskammer 102 und die Abschreckung in einer davon getrennten Abschreckkammer 103 durchgeführt werden können.

[0049] Die Vorrichtung 100 ist wiederum von einem gasdichten Gehäuse 101 umschlossen, in dem die Behandlungskammer 102 zur Carbonitrier-Behandlung von Teilen 24 über eine Tür 104 verschließbar angeordnet ist. Davor ist eine Abschreckkammer 103 vorgesehen, die über Türen 105, 106 verschließbar ist und die mit einer Abschreckluftführung 107 mit Gebläse und Wärmetauscher zum Abschrecken der Teile versehen ist.

[0050] Auf die Darstellung der zusätzlichen Teile wie

Gasleitungen, Steuerleitungen, Ventile, Steuerungen u. dgl. wurde bei Fig. 3 der Einfachheit halber verzichtet.

[0051] Für einen bestimmten Werkstoff, eine gegebene Geometrie der zu behandelnden Teile 24 und für bestimmte Zielwerte betreffend den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in der Randzone sowie für eine gewünschte Einsatzhärtetiefe erfolgt der gesamte Verfahrensablauf vorzugsweise programmgesteuert, so daß der Ablauf vollautomatisch erfolgen kann, sofern die Behandlungsparameter für den jeweiligen Einsatzfall zuvor optimiert wurden.

[0052] Die Behandlungskammer 12 ist ausreichend druckfest ausgebildet, um auch eine Hochdruckgasabschreckung bei einem Gasdruck von 15 bar oder mehr durchführen zu können.

[0053] Im folgenden wird der Behandlungsablauf, der typischerweise zur Niederdruck-Carbonitrierung und anschließenden Gasabschreckhärtung durchgeführt werden kann, näher anhand von Fig. 2a) und b) erläutert.

[0054] Nach einer Entfettung der Teile, die durch einen Waschprozeß oder lediglich auf thermische Weise erfolgen kann, folgt eine Aufheizung der Teile auf eine Temperatur T_1 , bei der eine Aufkohlung durchgeführt wird. Die Temperatur zur Aufkohlung kann grundsätzlich in einem Bereich von 780 °C bis 1050 °C liegen, vorzugsweise in einem Bereich von etwa 900 °C bis 1000 °C gearbeitet wird, und wobei im dargestellten Fall eine Temperatur von 930 °C gewählt wurde. Eine Aufheizung auf die Temperatur T_1 kann beispielsweise innerhalb von 30 min erfolgen. Gleichzeitig wird der Druck P vom Atmosphärendruck zunächst so weit wie möglich erniedrigt, um Restsauerstoff zu entfernen und sodann auf einen Druck P_1 , der unterhalb von 50 mbar liegt, vorzugsweise bei etwa 1 oder 0,8 mbar, erhöht. Es wird sodann eine Haltestufe bei konstantem Druck P_1 und konstanter Temperatur T_1 eingelegt, die beispielsweise 1 bis 2 h, z.B. 1,5 h, dauern kann. Während nun die Temperatur T_1 weiter konstant gehalten wird, erfolgt eine Aufkohlung mit einer Folge von Begasungszyklen, während derer Kohlenstoffspendergas, z.B. Propan, in die Behandlungskammer 12 eingelassen wird. An jeden Begasungszyklus schließt sich vorzugsweise eine kurze Diffusionszeit ohne Gaszufuhr an, während sich an den letzten Begasungszyklus eine längere Diffusionszeit ohne Gaszufuhr anschließt. Die Anzahl der Begasungszyklen, die Dauer der jeweiligen Gaszufuhr und die Gasflußrate hängen von der verwendeten Stahlsorte und der gewünschten Kohlenstoffkonzentration ab, die in der Randzone angestrebt wird.

[0055] Bei dem Stahl Ck45 oder 16MnCr5 können beispielsweise 4 Zyklen à 3 min Gaseinlaß mit 600 l/h Propan mit 20 mbar durchgeführt werden, die jeweils von einem Diffusionszyklus von 1 min gefolgt sind, woran sich beispielsweise 6 Zyklen à 3 min Gaseinlaß mit 400 l/h Propan bei 20 mbar anschließen, die jeweils von einem Diffusionszyklus von 1 min gefolgt sind, wobei sich an den letzten Begasungszyklus ein längerer Dif-

fusionszyklus bei dem Teildruck P_3 , der etwa dem Teildruck P_1 entsprechen kann, und der z.B. 0,5 bis 2 h, beispielsweise 65 min, dauern kann, anschließt.

[0056] Am Ende dieses Diffusionszyklus wird die Temperatur T_1 auf eine niedrigere Temperatur T_2 abgesenkt, bei der die Aufstückerung durchgeführt wird. Die Aufstückerung kann grundsätzlich in einem Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 950 °C unter Verwendung eines Stickstoffspendergases erfolgen, das überwiegend Ammoniak enthält, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich zwischen etwa 800 °C und 900 °C gewählt wird, oder von etwa 860 °C, wie im dargestellten Fall.

[0057] Mit Erreichen der Temperatur T_2 wird ausgehend von dem Druck P_3 Stickstoffspendergas, also beispielsweise Ammoniak mit 1 m³/h, bei geschlossenem Vakuumventil 16 zugeführt. Bei einem Volumen der Behandlungskammer 12 von z.B. 5,3 m³ steigt der Druck über eine Zeitdauer von 30 min auf den Druck P_4 an, der knapp 400 mbar in dargestelltem Beispiel beträgt.

[0058] Gemäß einer Verfahrensvariante ist es möglich, die Behandlungskammer zunächst mit einem Inertgas, etwa mit N₂, z.B. bis auf 500 mbar zu fluten und erst dann NH₃ einzulassen.

[0059] Daran schließt sich vorzugsweise eine Gas-hochdruckabschreckung mit Stickstoff an, wozu der Druck kurzzeitig beispielsweise auf etwa 15 bar erhöht werden kann und sodann eine Schnellabkühlung mit Unterstützung des Ventilators 30 innerhalb von etwa 5 min auf Raumtemperatur erfolgen kann. Alternativ kann zunächst der Druck durch Evakuieren abgesenkt werden und anschließend mit Kühlgas (N₂) geflutet werden.

[0060] Es versteht sich, daß die in Fig. 2a) und b) dargestellten Temperatur- und Druckprofile vereinfacht sind, um lediglich den idealen Verlauf zu erläutern, während in der Realität naturgemäß nicht immer ein Aufheizen bzw. Abkühlen mit konstanter Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit erfolgt und auch die Druckänderungen in der Regel nicht geradlinig erfolgen.

[0061] Jedoch ist das Prinzip anhand von Fig. 2a) und b) ohne weiteres erkennbar.

[0062] Die besten Aufstückerungsergebnisse in der Randzone wurden mit der zuvor dargestellten stetigen Zufuhr von Ammoniak bei geschlossenem Vakuumventil 16 über die gesamte Aufstückerungsphase erzielt.

[0063] Im Durchfluß, d.h. bei einer stetigen Zufuhr von Stickstoffspendergas bei gleichzeitig geöffnetem Vakuumventil 16, ist bei sonst gleichen Randbedingungen mit einem Zufluß von 1m³ NH₃ über 30 min während der Temperaturhaltephase auf Temperatur T_2 , gleichfalls eine wunschgemäße Einlagerung von Stickstoff in die Randschicht erreichbar, wobei jedoch höhere NH₃-Begasungsmengen notwendig sind.

[0064] Es ist denkbar, wie mit der strichpunktierten Linie in Fig. 2b) angedeutet, die Ammoniakzufuhr schon vor dem Ende des letzten Diffusionszyklus, d.h. also noch während der Aufkohlungsphase, bei Temperatur T_1 zu beginnen und stetig fortzusetzen, bis nach dem Ende des Diffusionszyklus die Temperatur von T_1 auf T_2

auf die Haltetemperatur für die Aufstickungsphase abgesenkt wird.

[0065] Bekanntlich dissoziiert bei höherer Temperatur der Ammoniak schneller in N_2 und H_2 , wodurch der Stickstoff bei der höheren Temperatur nicht so schnell in den Austenit eingelagert werden kann, da die Zwischenprodukte NH_2 , NH , N und H sich schneller zu den Endprodukten H_2 und N_2 umbilden. Insoweit sind die Aufstickungsergebnisse bei niedrigerer Temperatur T_2 besser als bei höherer Temperatur T_1 . Jedoch kann durch die Vorverlegung der Begasung mit NH_3 die notwendige Gesamtzeit bis zum Erreichen der gewünschten Endstickstoffkonzentration verkürzt werden.

[0066] Als weitere Möglichkeit ist in Fig. 2b) der Gasdurchfluß mit der doppelstrichpunktierten Linie angedeutet, der zu einem niedrigeren, konstanten Enddruck P_4 führt und der insgesamt jedoch nicht zu gleichermaßen vorteilhaften Ergebnissen für die stetige Druckerhöhung bei konstanter Gaszufuhr mit geschlossenem Vakuumventil 16 führt.

[0067] Ferner wurde festgestellt, daß die Stickstoffaufnahme-fähigkeit des Stahls durch den vorliegenden Rand-Kohlenstoffgehalt beeinflusst wird. So ergab eine Aufstickung einer Fe-Folie (0,01 % C) bei 930 °C durch NH_3 -Begasung über 10 Minuten einen Stickstoffgehalt von 0,78 %. Dagegen ergab unter sonst gleichen Bedingungen eine Aufstickung einer Fe-Folie mit 0,76 % C nur einen Stickstoffgehalt von 0,31 %. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt bis zur Sättigung verringert sich die Stickstoffaufnahme-fähigkeit weiter. Aus diesem Grund wird erfindungsgemäß auch das Aufsticken im Anschluß an die Diffusionsphase (bzw. während der Diffusion) mit bereits abgesenktem Rand-Kohlenstoffgehalt durchgeführt, und nicht schon während der Kohlun- gszyklen.

[0068] Eine weitere günstige Art der Prozeßführung besteht nun darin, eine Aufstickung zu Prozeßbeginn (Voraufstickung) durchzuführen, d.h. nach Erreichen der Behandlungstemperaturen vor dem Beginn der Niederdruck-Aufkohlung. Dadurch kann in kurzer Zeit von z.B. 10 Minuten eine deutliche Stickstoffanreicherung in der Randschicht auftreten. Dieser Stickstoff diffundiert während des anschließenden Kohlun- gsprozesses teilweise in den Werkstoff, er effundiert auch teilweise aufgrund des niedrigen Partialdrucks. Die im Werkstoff verbleibende Stickstoffkonzentration reicht jedoch aus, um die Kohlenstoffaufnahme sowie die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in den Werkstoff zu beschleunigen. Somit können in kürzeren Zeiten größere Aufkohlungstiefen erzielt werden.

Ausführungsbeispiel 1

[0069] In einer Behandlungskammer 12 mit einem Volumen von ca. 5,3 m³ wurden ca. 50 Stäbe mit einem Durchmesser von 20 mm und 500 mm Länge aus Ck15 (Ballast) und 2 polierten Proben aus Ck45 und zwei polierten Proben aus 16MnCr5 behandelt.

[0070] Hierbei erfolgte zunächst über eine Zeitdauer von 30 min eine Aufheizung auf eine Temperatur T_1 von 930 °C bei weitgehender Evakuierung, woran sich eine Haltestufe bei 930 °C und einem Teildruck von 0,8 mbar über 70 min anschloß. Daran schloß sich eine Aufkohlungsphase über eine Gesamtdauer von 104 min an, mit 4 Zyklen von je 3 min Gaseinlaß (Propan) mit 600 l/h bei 20 mbar, jeweils gefolgt von einem Diffusionszyklus von einer min. Daran schlossen sich 6 Zyklen zu jeweils 3 min Gaseinlaß mit 400 l/h Propan bei 20 mbar an, gefolgt von einem Diffusionszyklus von jeweils 1 min. An den letzten Begasungszyklus schloß sich ein Diffusionszyklus weiterhin bei der Temperatur T_1 von 930 °C von 65 min bei einem Teildruck von 0,8 mbar an. Danach erfolgte eine Abkühlung auf die Temperatur T_2 von 860 °C, worauf sich eine Aufstickungsphase bei T_2 über 30 min anschloß, und zwar mit 1 m³/h NH_3 -Begasung bei geschlossenem Vakuumventil 16.

[0071] Daran schloß sich eine Gasabschreckung mit 15 bar N_2 an.

[0072] An den so hergestellten Proben wurde der Kohlenstoffgehalt und der Stickstoffgehalt in der Randzone mittels GDOS-Analysen bestimmt. Es ergab sich ein Gehalt von etwa 0,75 % C und von etwa 0,5 % N, beim Stahl 16MnCr5 bis zu einer Tiefe von ca. 0,3 mm. Bei Ck 45 wurde ein Kohlenstoffgehalt von 0,77 % C und ein Stickstoffgehalt von etwa 0,3 % N in der Randzone ermittelt, bis zu einer Tiefe von ca. 0,4 mm. Dabei ergab sich bei Ck 45 eine Oberflächenhärte von etwa 600 HV.

[0073] Die stärkere Einlagerung von Stickstoff bei 16MnCr5 mit etwa 0,5 % N im Vergleich zu etwa 0,3 % N bei Ck45 ist auf die höhere Affinität der Legierungselemente zu Stickstoff und die Bildung von fein verteilten Cr-Nitriden zurückzuführen.

[0074] Übliche Rand-Stickstoffgehalte von 0,25 bis 0,4 % lassen sich bevorzugt durch Gaseinlaß bei gleichzeitigem Druckanstieg erzielen. Vergleichsversuche zeigten, daß sich bei Gasdurchfluß eine Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit vom NH_3 -Durchsatz und Temperatur einstellt, die zum Teil erheblich niedriger als bei Gaseinlaß ist.

[0075] Ein Diffundieren von Stickstoff aus der randnahen Zone wurde trotz Evakuierung (und Transport der Charge in der evakuierten Anlage gemäß Fig. 3) nicht festgestellt.

[0076] Eine Aufstickung lediglich mit 1 bar N_2 führte dagegen nicht zu dem gewünschten Stickstoffgehalt im Werkstoff.

Ausführungsbeispiel 2

[0077] Bei gleicher Verfahrensführung wie beim Ausführungsbeispiel 1 wurden Proben aus CK45 und 16MnCr5 zunächst auf 930 °C bei weitgehender Evakuierung aufgeheizt und sodann bei 930 °C und bei einem Teildruck von 0,8 mbar 70 min gehalten. In Abweichung zum Ausführungsbeispiel 1 wurde während der

Haltephase bei 930 °C noch vor Beginn der Niederdruck-Aufkohlung eine kurze Aufstickung (Voraufstickung) durchgeführt, indem 10 Minuten lang eine NH₃-Begasung mit 3 m³/h erfolgte. Anschließend wurde der Prozeß wie beim Ausführungsbeispiel 1 beschrieben fortgesetzt.

[0078] Bei den so hergestellten Proben wurde wiederum der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Es ergaben sich höhere Kohlenstoffgehalte, die in der Randzone von etwa 0,77 % C auf 0,85 % C anstiegen und eine um etwa 0,1 mm erhöhte Aufkohlungstiefe gegenüber Ausführungsbeispiel 1 aufwiesen.

[0079] Auf diese Weise lassen sich somit in kürzeren Zeiten größere Aufkohlungstiefen oder gleiche Aufkohlungstiefen bei kürzerer Behandlungsdauer erzielen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Niederdruck-Carbonitrierung von Stahlteilen, bei dem die Teile (24) in einem Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 1050 °C mit einem Kohlenstoffspendergas bei einem Partialdruck unterhalb von 500 mbar aufgekohlt werden und anschließend mit einem Stickstoffspendergas aufgestickt werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** zum Ende der Aufkohlungsphase oder nach einer Abkühlung auf einen Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 950 °C ein Stickstoffspendergas, das Ammoniak enthält, ausgehend von einem Unterdruck bis zu einem Partialdruck des Stickstoffspendergases von weniger als 1000 mbar in die mindestens eine Behandlungskammer (12, 102) eingelassen wird, um die Teile (24) aufzusticken.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufkohlung bei etwa 850 °C bis 1000 °C, vorzugsweise bei etwa 850 °C bis 950 °C erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufkohlung bei einem Druck von weniger als 200 mbar, vorzugsweise bei weniger als 50 mbar erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufkohlungsphase eine Mehrzahl von Begasungszyklen umfaßt, während derer Kohlenstoffspendergas in die mindestens eine Behandlungskammer (12) eingelassen wird, und eine Mehrzahl von Diffusionszyklen umfaßt, während derer kein Kohlenstoffspendergas zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Kohlenstoffspendergas Propan, Acetylen oder Ethylen verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur vor oder während der Aufstickung auf etwa 780 °C bis 900 °C, vorzugsweise auf etwa 830 °C bis 870 °C abgesenkt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufkohlung in einem Temperaturbereich von etwa 850 °C bis 950 °C eine Mehrzahl von Begasungszyklen bei einem Teildruck von weniger als 50 mbar und einer Gesamtdauer von etwa 10 bis 90 Minuten, mit anschließenden Diffusionszyklen bei Teildruck umfaßt, wobei sich an den letzten Begasungszyklus ein Diffusionszyklus von mindestens 5 Minuten bei einem verringerten Teildruck von weniger als 10 mbar anschließt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufstickung in einem Temperaturbereich von etwa 820 °C bis 950 °C über eine Zeitdauer von etwa 10 bis 90 Minuten durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** bereits während des letzten Diffusionszyklus noch während der Aufkohlungsphase mit einem Einlassen des Stickstoffspendergases in die mindestens eine Behandlungskammer (12, 102) begonnen wird, bevor mit der Abkühlung bis auf die Temperatur der Aufstickungsphase begonnen wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stickstoffspendergas während der Aufstickungsphase beginnend von einem Teildruck von höchstens 500 mbar, vorzugsweise von höchstens 50 mbar, bis zum Erreichen des Maximaldrucks ständig zugeführt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druck nach Erreichen des Maximaldrucks konstant gehalten wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Teile (24) nach Beendigung der Aufstickung abgeschreckt werden, vorzugsweise bei Hochdruck gasabgeschreckt werden.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufstickung in derselben Behandlungskammer (12) wie die Aufkohlung erfolgt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-

- che, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufstikung und die Aufkohlung in einer von einer Abschreckkammer (103) getrennten Behandlungskammer (102) durchgeführt werden.
- 5
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** vor der Aufkohlung eine Voraufstikung mit einem Stickstoffspendergas durchgeführt wird, das Ammoniak enthält, durchgeführt wird. 10
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Voraufstikung bei einem Partialdruck von weniger als 1000 mbar in einem Temperaturbereich von etwa 780 °C bis 1050 °C, vorzugsweise bei etwa 850 °C bis 1000 °C durchgeführt wird. 15
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Voraufstikung in einem Temperaturbereich von etwa 850 °C bis 950 °C über eine Zeitdauer von etwa 2 bis 30 Minuten, vorzugsweise über eine Zeitdauer von etwa 5 bis 15 Minuten, durchgeführt wird. 20
- 25
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stickstoffspendergas über die gesamte Dauer der Aufstikungsphase oder Voraufstikungsphase zugeführt wird. 30
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stickstoffspendergas überwiegend Ammoniak enthält. 35
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufkohlung so gesteuert wird, daß sich in den oberflächennahen Schichten ein Kohlenstoffgehalt von etwa 0,5 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,7 bis 0,9 Gew.-% einstellt. 40
21. Stahlteile hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche. 45
22. Vorrichtung zur Behandlung von Stahlteilen, mit mindestens einer Behandlungskammer (12, 102), die mit einer Vakuumpumpe (14) koppelbar ist und einen Einlaß (32, 34) für ein Kohlenstoffspendergas (42) und für ein Stickstoffspendergas (38) aufweist, mit einer Heizeinrichtung (28) zur Beheizung der mindestens einen Behandlungskammer (12, 102), und mit einer Steuerung (50) zur Steuerung der Temperatur und der Atmosphäre innerhalb der mindestens einen Behandlungskammer (12, 102), **dadurch gekennzeichnet, daß** die Steuerung (50) dazu programmiert ist, für eine Aufkohlung bei einer Temperatur von etwa 780 °C bis 1050 °C Kohlenstoffspendergas (42) bis zu einem Partialdruck von weniger als 500 mbar in die mindestens eine Behandlungskammer (12) einzulassen und für eine anschließende Aufstikung bei einer Temperatur von 780 °C bis 950 °C Stickstoffspendergas, das Ammoniak enthält, ausgehend von einem Unterdruck, bis zu einem Partialdruck des Stickstoffspendergases von weniger als 1000 mbar in die mindestens eine Behandlungskammer (12, 102) einzulassen. 50
23. Vorrichtung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Steuerung dazu programmiert ist, vor der Aufkohlung eine Voraufstikung mit einem Stickstoffspendergas durchzuführen, das Ammoniak enthält. 55
24. Vorrichtung nach Anspruch 22 oder 23, **gekennzeichnet durch** Mittel (30, 44, 46, 48, 107) zur Hochdruckgasabschreckung der Teile (24).

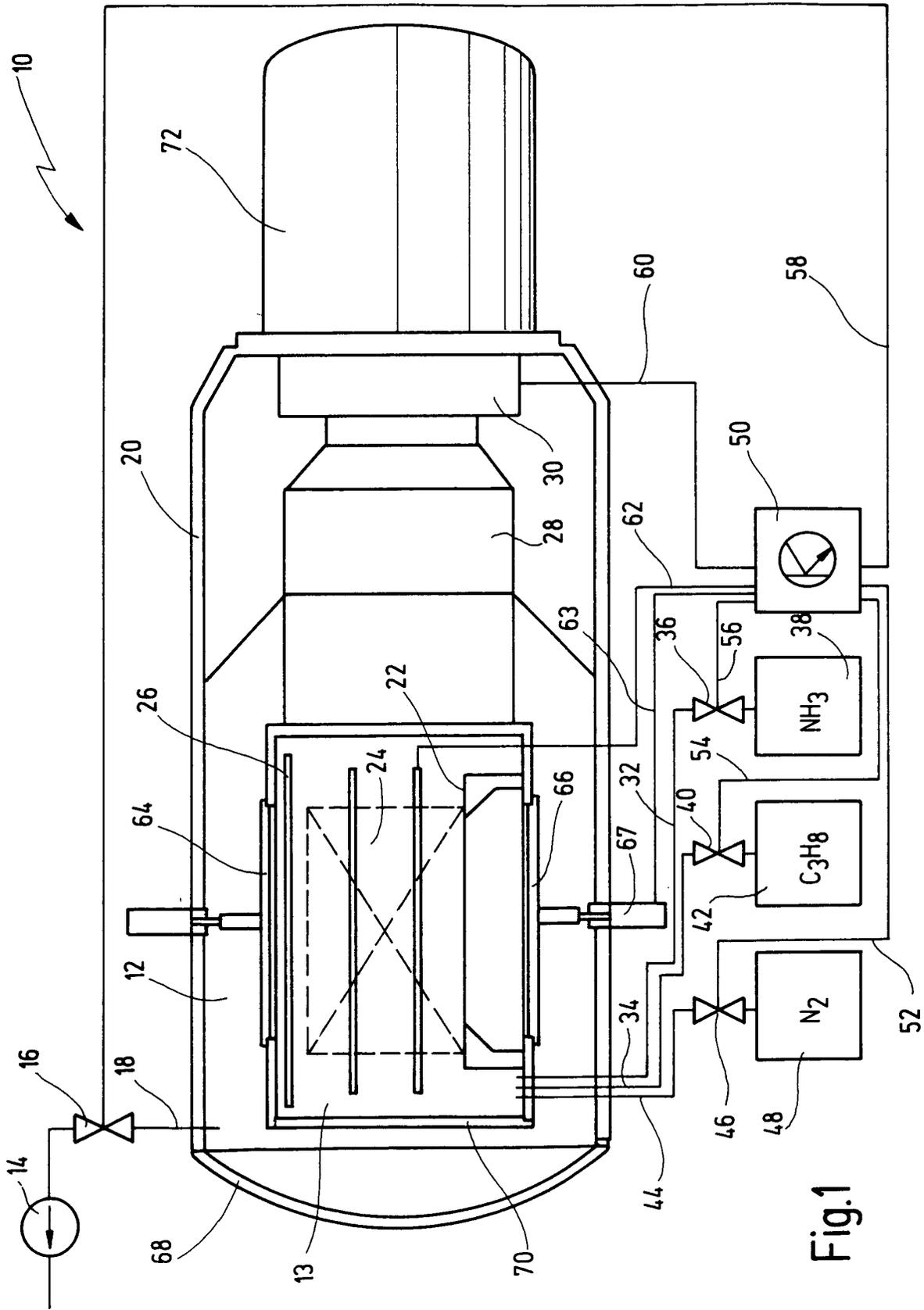
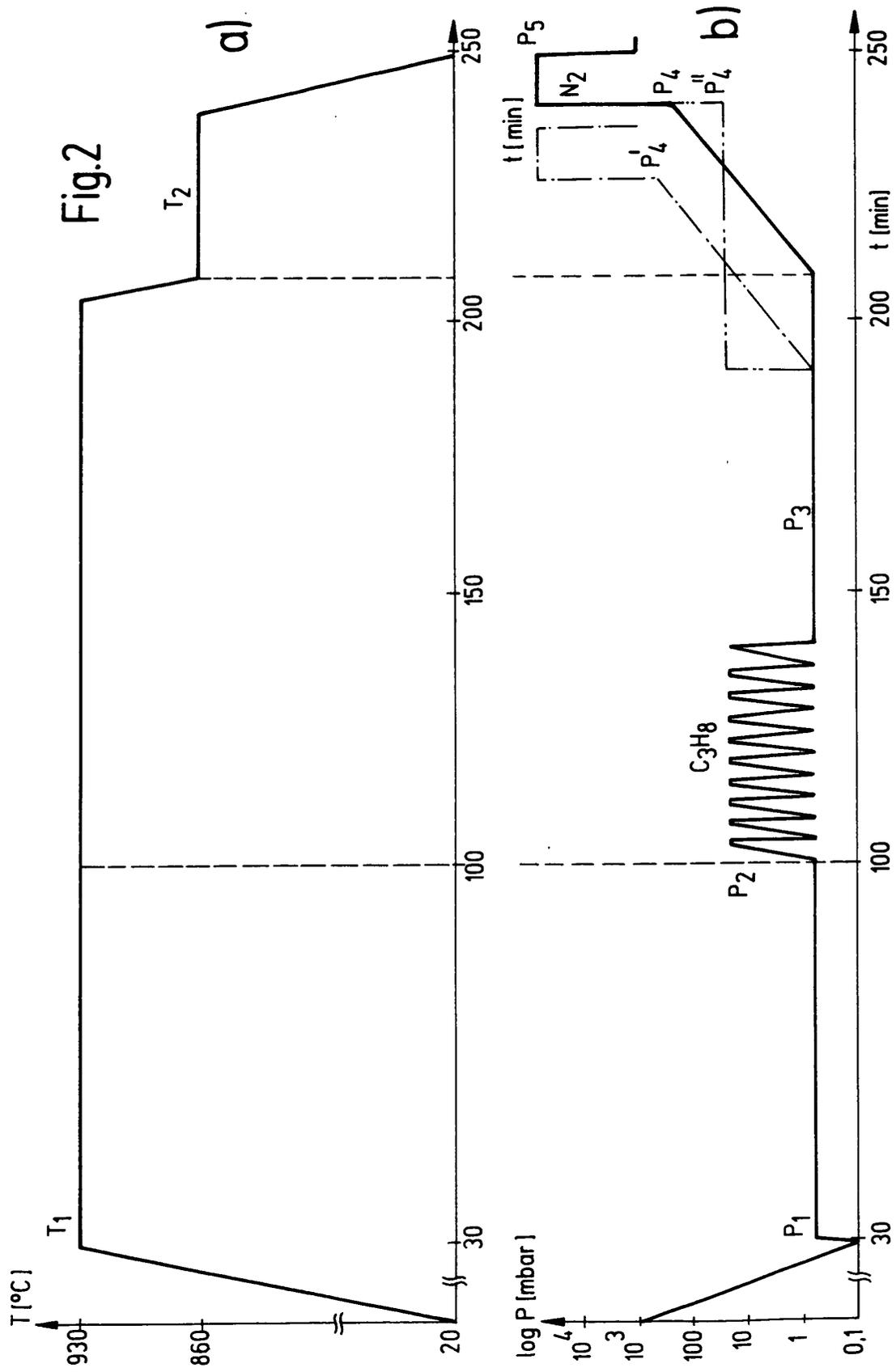


Fig.1



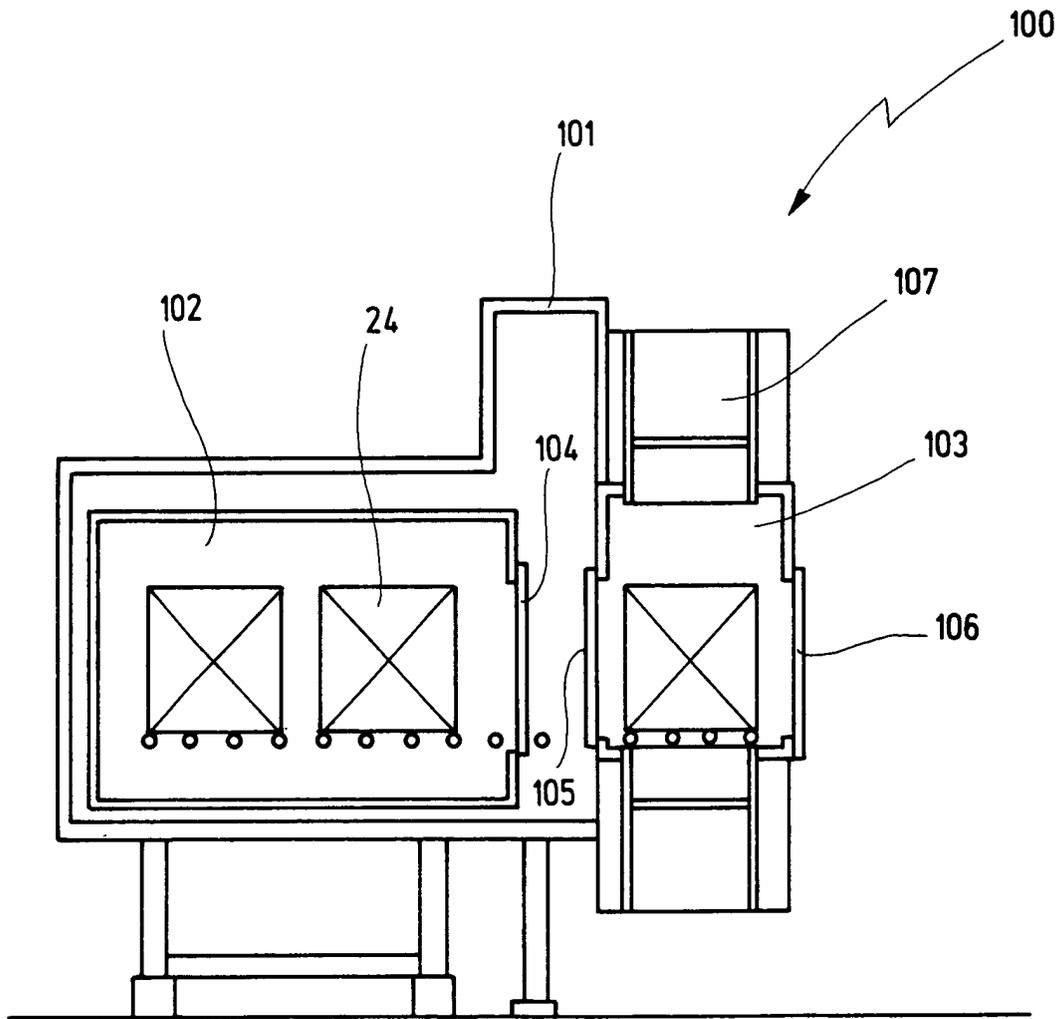


Fig.3

