

(19)



(11)

EP 2 881 492 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.06.2015 Patentblatt 2015/24

(51) Int Cl.:
C23C 8/02 (2006.01) C23C 8/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13196076.7**

(22) Anmeldetag: **06.12.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **Hubert Stüken GMBH & CO. KG**
31737 Rinteln (DE)

(72) Erfinder:
• **Bremer, Cord-Hinrich**
28283 Verden (DE)

• **Lange, Rolf**
30855 Langenhagen (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Intellectual Property
Am Seestern 8
40547 Düsseldorf (DE)

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
EPÜ.

(54) **Verfahren zur Aufkohlung eines Tiefziehartikels oder eines Stanzbiegeartikels aus austenitischem nichtrostendem Edelstahl**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung eines Tiefziehartikels oder eines Stanzbiegeartikels aus austenitischem nichtrostendem Edelstahl mit einer wenigstens bereichsweise für solche Artikel üblichen geringen Wandstärke, bei dem der Artikel in einem ersten Verfahrensschritt in einen Ofen eingebracht und auf eine erste Temperatur erwärmt wird, wobei eine im Ofen vorliegende sauerstoffhaltige Normalatmosphäre durch ein erstes Gasgemisch ersetzt wird, und bei dem der Artikel

in einem zweiten Verfahrensschritt auf eine zweite Temperatur erwärmt wird, wobei das erste Gasgemisch durch ein zweites Gasgemisch ersetzt wird, und bei dem der Artikel in einem dritten Verfahrensschritt auf der zweiten Temperatur gehalten wird, wobei das zweite Gasgemisch durch ein drittes Gasgemisch ersetzt wird, und bei dem der Artikel in einem vierten Verfahrensschritt auf eine dritte Temperatur abgekühlt wird, wobei das dritte Gasgemisch durch ein viertes Gasgemisch ersetzt wird.

EP 2 881 492 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung eines Tiefziehartikels oder eines Stanzbiegeartikels aus austenitischem nichtrostendem Edelstahl mit einer wenigstens bereichsweise für solche Artikel üblichen geringen Wandstärke.

[0002] Bei Tiefziehartikeln und Stanzbiegeartikeln im Sinne der Erfindung liegen übliche geringe Wandstärken unterhalb von 2000 µm. Solche Edelstahlartikel werden aus sehr dünnen Blechen durch Zugdruckumformen oder Stanzbiegen hergestellt und nehmen mitunter sehr filigrane Strukturen an. Je nach verwendetem Verfahren können Artikel mit variierender oder konstanter Wandstärke hergestellt werden, wodurch diese dann wenigstens bereichsweise oder in Gänze eine Wandstärke von weniger als 2000 µm aufweisen.

[0003] Diese filigranen Artikel werden in den unterschiedlichsten Bereichen der Technik wie z.B. als Lagerabdeckung in Getrieben, Ventilsitze in ABS-Systemen oder als Probenträger für Gefahrstoffe bei Hochpräzisionsmessungen eingesetzt und sind dort extremen mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt. Der Bedarf an korrosionsbeständigen Materialien mit hoher Härte ist daher dementsprechend hoch.

[0004] Die Qualität solcher gehärteten Artikel, insbesondere bei solchen Teilen, die ein hohes Verhältnis von Länge zu Durchmesser besitzen (Aspektverhältnis) und/oder die Stickstoff enthalten, lässt allerdings bislang sowohl hinsichtlich der mechanischen Beständigkeit, der Schweißeignung als auch der Korrosionsbeständigkeit zu wünschen übrig. Abhilfe liefern hier Verfahren auf Kohlenstoffbasis. Diese eignen sich jedoch nur eingeschränkt für schöpfende Tiefzieh- oder Stanzbiegeartikel. Es entstehen durch das Randschichthärten mit Kohlenstoff Verschmutzungen, die sich gemäß dem aktuellen industriellen Standard bei schöpfenden Teilen nicht mehr wirtschaftlich entfernen lassen. Wendet man aus dem Stand der Technik bekannte und etablierte Verfahren zur Randschichthärtung auf Artikel mit sehr dünner Wandstärke und hohem Aspektverhältnis an, so lassen sich keine industriell reproduzierbaren und den Qualitätsansprüchen genügende Randschichten herstellen.

[0005] Der Grund für diese Ergebnisse ist vor allem in den zum Teil extremen Behandlungsbedingungen der etablierten Verfahren zu suchen.

[0006] So zeigt zum Beispiel die US 2012/111454 ein Hochtemperaturverfahren zur Aufkohlung von nichtrostenden Stahlbarren. In diesem Verfahren werden Aufkohlungstemperaturen von 760 °C - 1200 °C verwendet. Verfahren mit derart hohen Temperaturen sind für die Randschichthärtung dünnwandiger Tiefzieh- und Stanzbiegeartikel nicht anwendbar, da sie eine thermische Deformation der zum Teil sehr filigranen Strukturen bewirken und somit unbrauchbar machen.

[0007] Die US 6,461,448 zeigt ein Verfahren zur Aufkohlung eines Stahlartikels, bei dem besagter Stahlarti-

kel in einem Schmelzalkalibad behandelt wird. Eine solch aggressive Art der Behandlung führt bei filigranen Artikeln im Sinne der Erfindung aufgrund der geringen Wandstärke zu zum Teil erheblichen Korrosionserscheinungen, was eine in hohem Maße inhomogene Randschicht zur Folge hat. Darüber hinaus hat es sich gezeigt, dass Flüssigkeitsbehandlungen bei filigranen Artikeln aufgrund einer unvollständigen Oberflächenbenetzung zu unbefriedigenden Ergebnissen führen.

[0008] Die EP 0 678 589 B1 offenbart in diesem Zusammenhang ein Verfahren zum Aufkohlen eines austenitischen Metalls. Hier wird das Metall mit einem fluorhaltigen Gas beaufschlagt. Fluorhaltige Gase sind aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit hochkorrosiv und wirken infolgedessen aggressiv auf die Oberfläche des Metalls ein. Während der damit bewirkte Oberflächenabtrag bei Artikeln mit hoher Wandstärke infolge eines entsprechenden Materialreichtums sogar erwünscht ist, kann er bei dünnwandigen Tiefzieh- und Stanzbiegeartikeln nicht kompensiert werden und führt zur irreversiblen Zerstörung des Artikels. Darüber hinaus stellen die dort eingesetzten Gase aufgrund ihrer hohen Giftigkeit, ihrer hohen Korrosivität und ihrer stark umweltgefährdenden Eigenschaften enorme Ansprüche an den zu verwendenden Reaktor, die Lagerung und die Arbeitssicherheit.

[0009] Es ist daher die **Aufgabe** der Erfindung ein wirksames Verfahren zur Aufkohlung von dünnwandigen tiefgezogenen oder stanzgebogenen Edelstahlartikeln bereitzustellen.

[0010] Zur **Lösung** dieser Aufgabe wird eine Erfindung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 vorgeschlagen. Weitere Vorteile und Merkmale ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0011] Mit der Erfindung wird in vorteilhafterweise ein Verfahren mit milden Bedingungen vorgeschlagen, welche auf die Besonderheiten von dünnwandigen Tiefzieh- und Stanzbiegeartikeln abgestimmt sind.

[0012] In erfindungsgemäßer Weise wird der Artikel zur Durchführung des Verfahrens in einen Ofen eingebracht. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere Sauerstoff- und Wasserreste die Randschichthärtung stören. Zum Ausschluss dieser Störfaktoren wird der Artikel auf eine Temperatur erwärmt, die Oberhalb des Siedepunktes von Wasser liegt. Bevorzugt ist hierbei eine Temperatur von 110 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt 120 °C.

[0013] Darüber hinaus wird die sich im Ofen befindliche sauerstoffhaltige Atmosphäre in erfindungsgemäßer Weise durch ein erstes Gasgemisch ersetzt. Der Ofen verfügt daher vorteilhafterweise über Gaseinlässe und Gasauslässe.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Verfahrensführung kann es vorgesehen sein, den Ofen vor der Einleitung des ersten Gasgemisches mit einem Inertgas zu fluten. Die Sauerstoffverdrängung wird hierbei in vorteilhafter Weise beschleunigt und ein möglicherweise bestehendes Gefahrenpotential, resultierend aus dem Kontakt der sauerstoffhaltigen Normalatmosphäre mit dem ersten Gasgemisch gesenkt. Als Inertgas werden bevorzugter-

weise bekannte chemisch unreaktive Gase wie insbesondere Stickstoff oder Argon verwendet.

[0015] Nichtrostende Edelstähle beinhalten unter anderem Chrom als Legierungsbestandteil. An der Materialoberfläche bildet sich durch den Kontakt mit Luftsauerstoff eine passivierende und korrosionsbeständige Chrom-(III)-Oxidschicht aus.

[0016] Bei der Aufkohlung ist es von enormer Bedeutung, diese passivierende Chrom-Oxidschicht zu entfernen bzw. zu depassivieren, um eine homogene Diffusion des Kohlenstoffs in den Randbereich des Edelstahls zu ermöglichen. Ist dies durch mangelnde Depassivierung nicht gewährleistet, ist die Eindiffusion in Bereichen mit intakter Chrom-Oxidschicht gehemmt und es kommt in der Konsequenz zu einer inhomogenen Härteverteilung der resultierenden Randschicht. Darüber hinaus fördert eine mangelnde Depassivierung in Bereichen mit intakter Chrom-Oxidschicht die Ausbildung von Defektstellen im Randbereich. Diese Defektstellen führen in der Konsequenz zu einer unerwünschten, verminderten Korrosionsbeständigkeit des Stahls.

[0017] Das erste Gasgemisch hat daher gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung reduzierende Eigenschaften, um eine weitere Oxidation des Chroms zu vermeiden. Darüber hinaus wird mit dieser Gasmischung bereits die Depassivierung der Oberfläche eingeleitet. Gemäß einem weiter bevorzugten Merkmal der Erfindung besteht das erste Gasgemisch wenigstens aus einem wasserstoffhaltigen Gas und einem stickstoffhaltigen Gas und besonders bevorzugt aus H_2 und N_2 . Es hat sich gezeigt, dass dieses Gasgemisch insbesondere in Verbindung mit der milden Temperatur des ersten Verfahrensschrittes eine besonders milde und vorteilhafte Wirkung auf die Chromoxidschicht ausübt, ohne die Morphologie der Oberfläche der filigranen Artikel nachteilig zu verändern.

[0018] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung wird die Sauerstoffkonzentration mittels eines Sensors stetig oder intervallweise gemessen. Eine mit dem Sensor verbundene Steuerungseinheit überprüft den Ist-Wert hierbei stetig oder intervallweise mit einem frei wählbaren Soll-Wert und gibt den Ofen im Falle einer Identität zwischen Ist und Soll-Wert für einen zweiten Verfahrensschritt frei. Das erfindungsgemäße Verfahren ist hierdurch in vorteilhafterweise stark vereinfacht und minimiert auf diese Weise mögliche benutzerseitige Fehlerquellen.

[0019] Erfindungsgemäß ist ein zweiter Verfahrensschritt vorgesehen, in welchem der Artikel auf die Zieltemperatur, die zweite Temperatur, für die Aufkohlung erwärmt wird. Die zweite Temperatur ist bevorzugterweise so gewählt, dass diese deutlich unterhalb der Rekristallisationstemperatur von stark kaltverformten Eisenlegierungen (680 °C) liegt. Eine mögliche Änderung der Morphologie der Oberfläche ist hierbei wirkungsvoll unterbunden, wodurch die Ausbildung einer homogenen Randschicht gefördert wird. Bevorzugt liegt die zweite Temperatur bei 450 °C bis 550 °C und besonders bevor-

zugt bei 500 °C. Die Aufheizphase dient hierbei insbesondere der behutsamen und vollständigen Depassivierung der Chromoxidschicht.

[0020] Es ist vorteilhaft, die Aufheizrate wenigstens in bestimmten Temperaturbereichen möglichst niedrig zu wählen, um eine gleichmäßige Depassivierung zur gewährleisten. Der Anmelder hat in diesem Zusammenhang herausgefunden, dass die Qualität der resultierenden Randschicht von dünnwandigen Tiefziehteilen in besonderer Weise unter einer hohen Aufheizrate leidet. Bevorzugterweise beträgt die Aufheizrate in einem bestimmten Temperaturbereich zwischen 0,5 und 1 °C/min, weiter bevorzugt zwischen 0,5 und 0,7 °C/min und besonders bevorzugt 0,5 °C/min. Der Temperaturbereich in dem diese niedrige Aufheizrate gewählt wird, beträgt bevorzugterweise 420 °C bis 550 °C, weiter bevorzugt 450 °C bis 500 °C und besonders bevorzugt 480 °C bis 500 °C.

[0021] Gemäß einem Merkmal der Erfindung wird das erste Gasgemisch im zweiten Verfahrensschritt durch ein zweites Gasgemisch ersetzt. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass eine milde Depassivierung der dünnwandigen Tiefziehteile während der Aufheizphase auf die zweite Temperatur bevorzugt durch ein Gasgemisch wenigstens bestehend aus einem wasserstoffhaltigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas sowie einem kohlenstoffhaltigen Gas erfolgt. Insbesondere in Verbindung mit der niedrigen Aufheizrate kann bevorzugterweise eine besonders langsame und daher milde und gut steuerbare Depassivierung der Chromoxidschicht erreicht werden.

[0022] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung wird der Artikel mit Zusätzen behandelt, die die Passivschicht selektiv oder in Gänze auflösen. Insbesondere sind damit Salzverbindungen und/oder organische Stoffe und Säurebildner gemeint, die in fester oder flüssiger Form auf der Ware oder im Ofen appliziert werden. Die Applikation erfolgt hierbei bevorzugt vor der Verbringung des Artikels in den Ofen oder während des zweiten Verfahrensschritts. Hierfür werden Feststoff und/oder Flüssigkeiten verwendet, die in Verbindung mit den Reaktionsgasen saure Reaktionsprodukte bilden, die bei Einleitung in Wasser einen pH-Wert < 7 ergeben würden, als besonders vorteilhaft hat sich dabei die Applizierung der Stoffe direkt auf oder in der Artikeloberfläche erwiesen. Hierdurch entstehen bereits bei niedrigen Temperaturen lokale Depassivierungsvorgänge, die eine gleichmäßige Depassivierung früher einleiten und fördern.

[0023] Als kohlenstoffhaltige Komponente können dem zweiten Gasgemisch bevorzugterweise Kohlenstoffoxide, gesättigte, ungesättigte, aliphatische, cyclische, heterocyclische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe beigelegt werden. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie insbesondere Ethin.

[0024] Als stickstoffhaltige Komponente können dem zweiten Gasgemisch bevorzugterweise elementarer Stickstoff, Ammoniak, Amine, Amide, Imine, Nitrile

und/oder Stickoxide beigefügt werden. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von elementarem Stickstoff.

[0025] Es hat sich darüber hinaus herausgestellt, dass der Einsatz von elementarem Wasserstoff als Bestandteil des zweiten Gasgemisches, insbesondere in Verbindung mit den Depassivierungszusätzen, zur Ausbildung besonders homogener Randschichten führt.

[0026] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung wird die Temperatur mittels eines Sensors stetig oder intervallweise gemessen. Die mit dem Sensor verbundene Steuerungseinheit überprüft den Ist-Wert hierbei stetig oder intervallweise mit einem frei wählbaren Soll-Wert für die zweite Temperatur und gibt den Ofen im Falle einer Identität zwischen Ist- und Soll-Wert für einen dritten Verfahrensschritt frei. Das erfindungsgemäße Verfahren ist hierdurch in vorteilhafterweise stark vereinfacht und minimiert auf diese Weise mögliche benutzerseitige Fehlerquellen.

[0027] Erfindungsgemäß ist ein dritter Verfahrensschritt vorgesehen, bei dem das Tiefziehteil konstant auf der zweiten Temperatur gehalten wird. Der dritte Verfahrensschritt dient in diesem Zusammenhang der Aufkohlung des dünnwandigen Tiefziehteils. Es hat sich gezeigt, dass die zweite Temperatur in vorteilhafterweise einen behutsamen Aufbau der zu härtenden Randschicht ermöglicht. Die Diffusion des Kohlenstoffes in den Randbereich des Tiefziehteils erfolgt bei diesen Temperaturen langsam, ist infolgedessen gut steuerbar und bewirkt den Aufbau einer homogenen kohlenstoffreichen Randschicht. Eine zu hohe Temperatur ist in jedem Fall zu vermeiden, da es infolge der hohen Diffusionsgeschwindigkeit und der hohen kinetischen Energie der beteiligten Moleküle zur Ausbildung unregelmäßiger Schichten und zur Bildung von Carbid-Partikeln kommt.

[0028] In erfindungsgemäße Weise wird das zweite Gasgemisch durch ein drittes Gasgemisch ersetzt, welches sich insbesondere für eine behutsame Aufkohlung unter milden Bedingungen eignet. Als besonders vorteilhaft hat sich in diesem Zusammenhang die Verwendung eines Gasgemisches bewährt, welches wenigstens aus einem wasserstoffhaltigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas sowie einem kohlenstoffhaltigen Gas zusammengesetzt ist. Es kann weiterhin bevorzugt vorgesehen sein, dieser Gasmischung noch eine weitere kohlenstoffhaltige Komponente beizufügen, wodurch die Ausbildung einer homogenen kohlenstoffreichen Randschicht durch die beiden verschiedenen Kohlenstoffkomponenten in synergetischer Weise gefördert wird.

[0029] Als erste kohlenstoffhaltige Komponente können dem zweiten Gasgemisch bevorzugterweise Kohlenstoffoxide, gesättigte, ungesättigte, aliphatische, cyclische, heterocyclische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe beigefügt werden. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie insbesondere Ethin.

[0030] Als zweite kohlenstoffhaltige Komponente können dem zweiten Gasgemisch bevorzugterweise Koh-

lenstoffoxide, gesättigte, ungesättigte, aliphatische, cyclische, heterocyclische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe beigefügt werden. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von Kohlenstoffoxiden, wie insbesondere Kohlenstoffmonoxid.

[0031] Als stickstoffhaltige Komponente können dem zweiten Gasgemisch bevorzugterweise elementarer Stickstoff, Ammoniak, Amine, Amide, Imine, Nitrile und/oder Stickoxide beigefügt werden.

[0032] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung werden die einzelnen Konzentrationen der Gas-komponenten mittels jeweiliger Sensoren stetig oder intervallweise gemessen. Die mit den Sensoren verbundene Steuerungseinheit überprüft die jeweiligen Ist-Werte hierbei stetig oder intervallweise mit frei wählbaren Soll-Werten für die jeweilige Konzentration der Gaskomponente und gleicht Änderungen innerhalb einer Fehler-toleranz stetig oder intervallweise aus. Auf diese Weise ist die Verfahrensführung in vorteilhafter Weise vereinfacht und erlaubt die Bereitstellung konstanter Verfahrensbedingungen, was für den Aufbau einer homogenen kohlenstoffreichen Randschicht von entscheidender Bedeutung ist.

[0033] Die Schichtdicke der kohlenstoffreichen Randschicht ist hierbei über die Begasungsdauer einstellbar. In vorteilhafter Weise wird zur Generierung einer 10-40 µm dicken Randschicht ein Zeitraum von 2 bis 10 Stunden benötigt.

[0034] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung gibt die Steuereinheit, welche zur Zeiterfassung über eine entsprechende Vorrichtung verfügt, nach Ablauf einer frei wählbaren Aufkohlungszeit den Ofen für den vierten Verfahrensschritt frei. Das erfindungsgemäße Verfahren ist hierdurch in vorteilhafterweise stark vereinfacht und minimiert auf diese Weise mögliche benutzerseitige Fehlerquellen.

[0035] Erfindungsgemäß ist ein vierter Verfahrensschritt vorgesehen, bei dem das Tiefziehteil auf eine dritte Temperatur abgekühlt wird. Es ist hierbei bevorzugt vorgesehen, das Tiefziehteil auf eine Temperatur von 50 °C bis 80 °C und besonders bevorzugt 60 °C abzukühlen.

[0036] Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die Wahl der Atmosphäre in der abgekühlt wird für die Ausbildung einer homogenen Randschicht von entscheidender Bedeutung ist. Es ist daher gemäß der Erfindung vorgesehen, das dritte Gasgemisch durch ein viertes Gasgemisch zu ersetzen. Insbesondere die Wahl eines leicht reduzierend wirkenden Gasgemisches wird als vorteilhaft angesehen. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besteht das vierte Gasgemisch wenigstens aus einem wasserstoffhaltigen Gas und einem stickstoffhaltigen Gas. Besonders bevorzugt ist hierbei, dass das vierte Gasgemisch aus H₂ und N₂ gebildet ist. Um ein schwaches Reduktionspotential zu gewährleisten, besteht die Zusammensetzung des vierten Gasgemisches vorteilhafterweise aus 5 % bis 25 % H₂ und 75 % bis 95 % N₂, weiter bevorzugt 5 % bis 10 % H₂ und 90 % bis 95 % N₂ und besonders bevorzugt 5 %

H₂ und 95 % N₂. Es hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße Abkühlen des dünnwandigen Tiefzieh- teils ein Entweichen des Kohlenstoffs aus der gehärteten Randschicht wirkungsvoll unterbindet.

[0037] Des Weiteren betrifft die Erfindung einen rand- gehärteten Tiefziehartikel mit sehr geringen Wandstär- ken.

[0038] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nun erstmals möglich, dünnwandige Edelstahlartikel, insbesondere Tiefziehartikel, mit einem hohen Längen- Durchmesser Verhältnis mit dünner Wandstärke industri- ell reproduzierbar und in exzellenter Qualität zu härten.

[0039] Der erfindungsgemäße Tiefziehartikel weist ei- nen weichen, elastischen Kern mit einer Härte von 350 bis 400 HV1 und eine harte kohlenstoffreiche Rand- schicht auf.

[0040] Gemäß einem erfindungswesentlichen Merk- mal ist die Randschicht frei von Defektstellen und/oder Partikeln, umlaufend vollständig geschlossen und weist eine im Wesentlichen plan ausgebildete Oberfläche auf.

[0041] Der erfindungsgemäße dünnwandige Tiefzieh- artikel weist infolgedessen mechanische Eigenschaften bisher unerreichter Qualität auf.

[0042] So weist der erfindungsgemäße Tiefziehartikel in seinem Randbereich eine kohlenstoffreiche Schicht mit einer Härte von 700 bis 1000 HV0,01 und mit einer Schichtdicke von 10 bis 40 µm auf.

[0043] Gemäß einem weiteren erfindungswesentli- chen Merkmal sind die Korrosions- und die Abriebbe- ständigkeit des Tiefziehartikels besser als die des Aus- gangsproduktes. Insbesondere Ersteres ist insofern überraschend, da eine Aufkohlung die Korrosionseigen- schaften eines Stahlproduktes in der Regel verschlech- tert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkohlung eines Tiefziehartikels oder eines Stanzbiegeartikels aus austenitischem nicht- rostendem Edelstahl mit einer wenigstens bereichs- weise für solche Artikel üblichen geringen Wandstär- ke, bei dem der Artikel in einem ersten Verfahrensschritt in einen Ofen eingebracht und auf eine erste Tem- peratur erwärmt wird, wobei eine im Ofen vorliegende sauerstoffhaltige Normalatmosphäre durch ein erstes Gasgemisch er- setzt wird, und bei dem der Artikel in einem zweiten Verfahrens- schritt auf eine zweite Temperatur erwärmt wird, wobei das erste Gasgemisch durch ein zweites Gas- gemisch ersetzt wird, und bei dem der Artikel in einem dritten Verfahrens- schritt auf der zweiten Temperatur gehalten wird, wobei das zweite Gasgemisch durch ein drittes Gas- gemisch ersetzt wird, und bei dem der Artikel in einem vierten Verfahrens-

schritt auf eine dritte Temperatur abgekühlt wird, wobei das dritte Gasgemisch durch ein viertes Gas- gemisch ersetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekenn- zeichnet, dass** die erste Temperatur 100 °C bis 140 °C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch ge- kennzeichnet, dass** der Restsauerstoffgehalt wäh- rend des ersten Verfahrensschrittes mittels eines Sensors gemessen wird, und dass bei Erreichen ei- nes frei wählbaren Restsauerstoffwertes der zweite Verfahrensschritt eingeleitet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Temperatur 450 °C bis 550 °C beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Erreichen der zweiten Temperatur der dritte Verfahrensschritt automatisch eingeleitet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste Gasgemisch wenigstens aus einem wasserstoffhal- tigen Gas und einem stickstoffhaltigen Gas besteht.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Artikeln mit wenigstens einer depassivierenden Salzverbin- dung behandelt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Gasgemisch wenigstens aus einem wasserstoffhal- tigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas und einem kohlenstoffhaltigen Gas besteht.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** das dritte Gasgemisch wenigstens aus einem wasserstoffhal- tigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas und wenig- stens zwei kohlenstoffhaltigen Gasen besteht.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Ablauf einer frei wählbaren Behandlungsdauer der vierte Verfahrensschritt eingeleitet wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dritte Temperatur 50 °C bis 80 °C beträgt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü- che, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vierte Gasgemisch wenigstens aus einem wasserstoffhal-

tigen Gas und einem stickstoffhaltigen Gas besteht.

13. Randgehärteter Tiefziehartikel aus austenitischem nichtrostendem Edelstahl mit einer für Tiefziehartikel üblichen wenigstens bereichsweise geringen Wandstärke, einem Kern, sowie einer, kohlenstoffreichen Randschicht, wobei die Randschicht härter ist als der Kern wobei die Randschicht frei von Defektstellen und/oder Partikeln ist, umlaufend geschlossen ist und eine im Wesentlichen plane Oberfläche aufweist, wobei die Randschicht eine Härte von 700-1000 HV0,01 und eine Schichtdicke von 10-40 µm aufweist, und wobei die Korrosions- und die Abriebbeständigkeit der Randschicht die des Ausgangsmaterials übersteigen.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

1. Verfahren zur Aufkohlung eines Tiefziehartikels oder eines Stanzbiegeartikels aus austenitischem nichtrostendem Edelstahl mit einer wenigstens bereichsweise für solche Artikel üblichen geringen Wandstärke von weniger als 2000 µm, bei dem der Artikel in einem ersten Verfahrensschritt in einen Ofen eingebracht und auf eine erste Temperatur zwischen 100 °C und 140 °C erwärmt wird, wobei eine im Ofen vorliegende sauerstoffhaltige Atmosphäre durch ein erstes Gasgemisch ersetzt wird, wobei das erste Gasgemisch aus N₂ und H₂ besteht, und bei dem der Artikel in einem zweiten Verfahrensschritt auf eine zweite Temperatur zwischen einer oberhalb der ersten Temperatur liegenden Temperatur und 550 °C erwärmt wird, wobei das erste Gasgemisch durch ein zweites Gasgemisch ersetzt wird, wobei das zweite Gasgemisch aus einem wasserstoffhaltigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas und einem kohlenstoffhaltigen Gas besteht, und bei dem der Artikel in einem dritten Verfahrensschritt auf der zweiten Temperatur gehalten wird, wobei das zweite Gasgemisch durch ein drittes Gasgemisch ersetzt wird, wobei das dritte Gasgemisch aus einem wasserstoffhaltigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas und wenigstens zwei kohlenstoffhaltigen Gasen besteht, und bei dem der Artikel in einem vierten Verfahrensschritt auf eine dritte Temperatur zwischen 50 °C und 80 °C abgekühlt wird, wobei das dritte Gasgemisch durch ein viertes Gasgemisch ersetzt wird, wobei das vierte Gasgemisch aus N₂ und H₂ besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Restsauerstoffgehalt während des ersten Verfahrensschrittes mittels eines Sensors gemessen wird, und dass bei Erreichen eines frei wählbaren Restsauerstoffwertes der zweite Verfahrensschritt eingeleitet wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Temperatur 450 °C bis 550 °C beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Erreichen der zweiten Temperatur der dritte Verfahrensschritt automatisch eingeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Artikel mit wenigstens einer depassivierenden Salzverbindung behandelt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Ablauf einer frei wählbaren Behandlungsdauer der vierte Verfahrensschritt eingeleitet wird.

7. Randgehärteter Tiefziehartikel aus austenitischem nichtrostendem Edelstahl randgehärtet durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einer für Tiefziehartikel üblichen wenigstens bereichsweise geringen Wandstärke von weniger als 2000 µm, einem Kern, sowie einer, kohlenstoffreichen Randschicht, wobei die Randschicht härter ist als der Kern wobei die Randschicht frei von Defektstellen und/oder Partikeln ist, umlaufend geschlossen ist und eine im Wesentlichen plane Oberfläche aufweist, wobei die Randschicht eine Härte von 700-1000 HV0,01 und eine Schichtdicke von 10-40 µm aufweist, und wobei die Abriebbeständigkeit der Randschicht die des Ausgangsmaterials übersteigen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 19 6076

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 0 678 589 B1 (DAIDO HOXAN INC [JP]) 14. Juli 1999 (1999-07-14) * Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 32; Ansprüche 4,5,6,8; Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-13	INV. C23C8/02 C23C8/22
X	EP 1 553 204 A1 (AIR WATER INC [JP]) 13. Juli 2005 (2005-07-13) * Absatz [0030] - Absatz [0040]; Ansprüche 1,2 *	1-13	
X	EP 2 497 842 A1 (SWAGelok CO [US]) 12. September 2012 (2012-09-12) * Absätze [0016], [0017], [0019], [0020], [0025], [0034] - Absatz [0036]; Beispiele 3,4 *	1-13	
X	EP 1 193 413 A1 (NSK LTD [JP]) 3. April 2002 (2002-04-03) * das ganze Dokument *	1-13	
X	EP 0 479 409 A2 (DAIDO OXYGEN [JP]) 8. April 1992 (1992-04-08) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 48 - Zeile 51 * * Seite 3, Zeile 9 - Zeile 26 * * Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 11; Beispiel 3; Tabelle 1 *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C21D
A	EP 2 627 795 A1 (IPSEN INT GMBH [DE]) 21. August 2013 (2013-08-21) * das ganze Dokument *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		8. Mai 2014	Tsipouridis, P
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 : nichtschriftliche 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)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 19 6076

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.

08-05-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0678589	B1	14-07-1999	CN	1115791 A		31-01-1996
			DE	69510719 D1		19-08-1999
			DE	69510719 T2		09-12-1999
			EP	0678589 A1		25-10-1995
			US	5593510 A		14-01-1997

EP 1553204	A1	13-07-2005	CN	1703530 A		30-11-2005
			EP	1553204 A1		13-07-2005
			HK	1078618 A1		08-05-2009
			JP	3961390 B2		22-08-2007
			JP	2004124196 A		22-04-2004
			KR	20050074456 A		18-07-2005
			TW	1248987 B		11-02-2006
			US	2006048861 A1		09-03-2006
			US	2008277031 A1		13-11-2008
			WO	2004031434 A1		15-04-2004

EP 2497842	A1	12-09-2012	AU	3118801 A		07-08-2001
			AU	2001231188 B2		16-09-2004
			CA	2398675 A1		02-08-2001
			CN	1423709 A		11-06-2003
			EP	1259657 A2		27-11-2002
			EP	2497842 A1		12-09-2012
			IL	150936 A		18-12-2005
			JP	4003455 B2		07-11-2007
			JP	4977437 B2		18-07-2012
			JP	5378462 B2		25-12-2013
			JP	2003525348 A		26-08-2003
			JP	2007092179 A		12-04-2007
			JP	2011252230 A		15-12-2011
			MX	PA02007348 A		10-09-2004
			US	6547888 B1		15-04-2003
			WO	0155470 A2		02-08-2001

EP 1193413	A1	03-04-2002	EP	1193413 A1		03-04-2002
			JP	2001330038 A		30-11-2001
			US	2003094215 A1		22-05-2003
			WO	0169100 A1		20-09-2001

EP 0479409	A2	08-04-1992	AT	109252 T		15-08-1994
			CN	1060503 A		22-04-1992
			DE	69103114 D1		01-09-1994
			DK	0479409 T3		21-11-1994
			EP	0479409 A2		08-04-1992
			ES	2057766 T3		16-10-1994
			JP	2633076 B2		23-07-1997

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

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 19 6076

5

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.

08-05-2014

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
			JP H04143263 A	18-05-1992
			-----	-----
EP 2627795	A1	21-08-2013	DE 112010005929 A5	02-01-2014
			EP 2627795 A1	21-08-2013
			WO 2012048669 A1	19-04-2012
			-----	-----

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2012111454 A [0006]
- US 6461448 B [0007]
- EP 0678589 B1 [0008]