

(19)



(11)

EP 3 202 945 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.08.2017 Patentblatt 2017/32

(51) Int Cl.:
C23C 8/32 ^(2006.01) **C21D 1/06** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16154353.3**

(22) Anmeldetag: **04.02.2016**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **IVA Schmetz GmbH
58708 Menden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Lankes, Heinrich-Peter
41366 Schwalmthal (DE)**
• **Haase, Peter
46419 Isselburg (DE)**
• **Miller, Dirk
46395 Bochholt (DE)**

(74) Vertreter: **Harlacher, Mechthild
Gesthuysen Patent- und Rechtsanwälte
Huyssenallee 100
45128 Essen (DE)**

(54) VERFAHREN ZUR NITROCARBURIERUNG METALLISCHER WERKSTÜCKE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wärmebehandeln metallischer Werkstücke in einem Ofenraum, insbesondere zum Nitrocarburieren, wobei die Werkstücke während mindestens einer Behandlungsphase einer Behandlungsatmosphäre bei einer Behandlungstemperatur ausgesetzt sind, wobei Stickstoff und Kohlenstoff in die Werkstücke diffundieren. Erfindungsgemäß wird die Behandlungsatmosphäre unter Verwen-

dung von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und Wasser (H_2O) erzeugt. Durch Thermolyse im Ofenraum bei Behandlungstemperaturen von 500°C bis 600°C zerfällt der Harnstoff in Ammoniak (NH_3) und Isocyanensäure (HNCO). Diese wiederum reagiert mit Wasser (Molmasse 18,015 g/mol) durch Hydrolyse zu Ammoniak (NH_3) und Kohlenstoffdioxid (CO_2).

EP 3 202 945 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wärmebehandeln metallischer Werkstücke in einem Ofenraum, insbesondere zum Nitrocarburieren, wobei die Werkstücke während mindestens einer Behandlungsphase einer Behandlungsatmosphäre bei einer Behandlungstemperatur ausgesetzt sind, wobei Stickstoff und Kohlenstoff in die Werkstücke diffundieren.

[0002] Das Nitrocarburieren ist ein Wärmebehandlungsverfahren zum Randschichthärten von Werkstücken aus Stahl, bei dem die Werkstücke in einem Ofenraum eines Industrieofens in einer Aufheizphase aufgeheizt und während einer Haltephase bei einer Behandlungstemperatur von ca. 500°C bis 600°C einer Behandlungsatmosphäre ausgesetzt sind, wobei Stickstoff- und Kohlenstoffatome in die Randschicht der Werkstücke eindiffundieren. Anschließend folgt eine Abkühlphase. Es entstehen im Randbereich der Werkstücke eine Verbindungsschicht und eine Diffusionsschicht. Beim Nitrocarburieren steht die Ausbildung der Verbindungsschicht im Vordergrund. Die beiden Schichten sind relativ dünn. Ziel dieses thermochemischen Verfahrens ist es, die Verschleißfestigkeit und die Korrosionsbeständigkeit, insbesondere von unlegierten, niedrig bis mittellegierten Stählen zu verbessern.

[0003] Eine in der Praxis übliche Behandlungsatmosphäre zum Gasnitrocarburieren von metallischen Werkstücken oder Bauteilen ist ein Gasgemisch aus Kohlenstoffdioxid (CO₂), Ammoniak (NH₃) Wasserstoff (H₂) und Stickstoff (N₂). Dabei dient das CO₂ als Kohlenstoffspender und das NH₃ als Stickstoffspender.

[0004] Die Behandlungsatmosphäre wird in der Praxis in dem Ofenraum des Industrieofens erzeugt. Dazu wird gasförmiges Ammoniak (NH₃), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Stickstoff (N₂) direkt in den Ofenraum eingespeist. In bestimmten Fällen erfolgt aus regelungstechnischen Gründen zusätzlich eine Einspeisung von Wasserstoff (H₂).

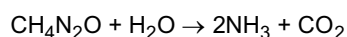
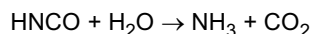
[0005] Zum Einbringen von Stickstoff und Kohlenstoff durch Diffusion in den Randbereich von Werkstücken aus Stahl bzw. von Stahlbauteilen müssen der Stickstoff und der Kohlenstoff in atomarer Form vorliegen. Die Erzeugung von atomarem Stickstoff erfolgt unter vorbestimmten Temperatur- und Druckbedingungen durch Spaltung von Ammoniak im Ofenraum.

[0006] Ammoniak (NH₃) ist in gasförmiger Form ein stark unangenehm riechendes, reizendes und giftiges Gas, welches zu Reizungen, Vergiftungen und Erstickungen führen kann. Die Arbeitssicherheit während der Wärmebehandlung ist daher verbesserungsbedürftig. Zudem ist Ammoniak relativ teuer, so dass die Wärmebehandlungskosten hoch sind.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung besteht demgemäß darin, ein Verfahren zum Wärmebehandeln metallischer Werkstücke, insbesondere zum Nitrocarburieren, dahingehend zu verbessern, dass die vorgenannten Problematiken vermieden werden.

[0008] Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Erfindungsgemäß wird die Behandlungsatmosphäre aus Harnstoff bzw. Kohlensäurediamid (CH₄N₂O) und Wasser (H₂O) erzeugt. Harnstoff, mit der chemische Summenformel CH₄N₂O, hat eine Molmasse von 60,06 g/mol und ist wasserlöslich. Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Harnstoff Kohlenstoff und Stickstoff enthält und somit beide für das Nitrocarburieren notwendige Reaktionspartner C und N liefert. Harnstoff ist im Gegensatz zu Ammoniak ungiftig und relativ preisgünstig. Durch Thermolyse im Ofenraum bei Behandlungstemperaturen von 500°C bis 600°C zerfällt der Harnstoff in Ammoniak (NH₃) und Isocyanäure (HNCO). Diese wiederum reagiert mit Wasser (Molmasse 18,015 g/mol) durch Hydrolyse zu Ammoniak (NH₃) und Kohlenstoffdioxid (CO₂).

[0009] Die ablaufenden Reaktionen sind:



[0010] Harnstoff (CH₄N₂O) erzeugt in Verbindung mit einer dosierten Zugabe von Wasser (H₂O) idealerweise eine Behandlungsatmosphäre aus 66 % Ammoniak (NH₃) und 33 % Kohlenstoffdioxid (CO₂). Damit ist Harnstoff in Kombination mit Wasser zum Nitrocarburieren ideal verwendbar. Das CO₂ dient während der Wärmebehandlung als Kohlenstoffspender und das NH₃ als Stickstoffspender.

[0011] Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Harnstoff (CH₄N₂O) zu Wasser (H₂O) etwa 1 zu 1.

[0012] Eine bevorzugte Ausführungsvariante ist dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff (CH₄N₂O) und das Wasser (H₂O) unmittelbar in den Ofenraum eingespeist werden und die Behandlungsatmosphäre direkt in dem Ofenraum erzeugt wird.

[0013] Vorzugsweise wird das Wasser (H₂O) in flüssiger Form in den Ofenraum eingespeist. Es ist aber auch möglich, das Wasser (H₂O) in dampfförmiger Form in den Ofenraum einzuspeisen.

[0014] Im Rahmen der Erfindung kann der Harnstoff (CH₄N₂O) in fester Form in den Ofenraum eingebracht werden. Alternativ ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff (CH₄N₂O) in dem Wasser

(H₂O) gelöst und der Harnstoff (CH₄N₂O) in Form einer wässrigen Lösung in den Ofenraum eingespeist, vorzugsweise eingesprüht, wird.

[0015] Je nach Anforderung kann in den Ofenraum Harnstoff (CH₄N₂O) in Form einer wässrigen Lösung und zusätzlich Harnstoff (CH₄N₂O) in fester Form eingebracht werden, um die Zusammensetzung der Behandlungsatmosphäre zu verändern.

[0016] Eine Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff (CH₄N₂O) und das Wasser (H₂O) in einen Vorspalter eingespeist werden, der auf eine Temperatur von mindestens 130°C, vorzugsweise mindestens 140°C, beheizt ist, dass die Behandlungsatmosphäre in dem Vorspalter erzeugt wird und dass die Behandlungsatmosphäre von dem Vorspalter in den Ofenraum geleitet wird. In dem Vorspalter wird durch chemische Reaktion die gewünschte gasförmige Behandlungsatmosphäre erzeugt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt von 406 K zerfällt Harnstoff (CH₄N₂O) in Isocyanensäure (HNCO) und Ammoniak (NH₃).

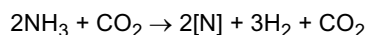
[0017] Die Kohlenstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre kann mittels Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Zusatzgases erhöht werden. Als Zusatzgas kann beispielsweise Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Propan verwendet werden.

[0018] Vorzugsweise werden die Werkstücke während einer Haltephase bei einer Behandlungstemperatur von 500°C bis 600°C der Behandlungsatmosphäre ausgesetzt. Der Haltephase geht eine Aufheizphase voraus. Ferner schließt sich an die Haltephase eine Abkühlphase an. Am Ende der Wärmebehandlung weisen die Werkstücke eine gesteigerte Oberflächenhärte und eine gute Korrosionsbeständigkeit auf.

[0019] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0020] Beim Nitrocarburieren werden Werkstücke aus Stahl in einem Ofenraum während einer Aufheizphase aufgeheizt und während einer Haltephase bei einer Behandlungstemperatur von 500°C bis 600°C einer gasförmigen Behandlungsatmosphäre ausgesetzt. An die Haltephase schließt sich eine Abkühlphase an. Erfindungsgemäß wird die Behandlungsatmosphäre aus Harnstoff bzw. Kohlensäurediamid (CH₄N₂O) und Wasser (H₂O) direkt im Ofenraum erzeugt. Harnstoff (CH₄N₂O) enthält Kohlenstoff und Stickstoff und somit beide für das Nitrocarburieren notwendigen Reaktionspartner C und N. Der Harnstoff (CH₄N₂O) wird außerhalb des Ofenraums in dem Wasser (H₂O) gelöst und der Harnstoff (CH₄N₂O) in Form einer wässrigen Lösung zu Beginn der Haltephase direkt in den Ofenraum gesprüht. Das molare Verhältnis von Harnstoff (CH₄N₂O) zu Wasser (H₂O) beträgt etwa 1 zu 1. Das molare Verhältnis von Harnstoff (CH₄N₂O) zu Wasser (H₂O) kann auch verändert werden, allerdings nur in einem geringen Maß.

[0021] Bei Behandlungstemperaturen von 500°C bis 600°C im Ofenraum zerfällt der Harnstoff durch Thermolyse in Ammoniak (NH₃) und Isocyanensäure (HNCO). Diese wiederum reagiert mit Wasser (Molmasse 18,015 g/mol) durch Hydrolyse zu Ammoniak (NH₃) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Die daraufhin folgende Spaltung des Ammoniaks im Ofenraum nach der Formel



ist an sich bekannt und wird daher nicht näher beschrieben.

[0022] Die wässrige Harnstofflösung reagiert im Ofenraum idealerweise zu einer Behandlungsatmosphäre aus 66% Ammoniak (NH₃) und 33 % Kohlenstoffdioxid (CO₂).

[0023] Während der Haltephase diffundieren Stickstoff- und Kohlenstoffatome in den Randbereich der Werkstücke. Es entsteht eine äußere Verbindungsschicht und eine Diffusionsschicht. Beim Nitrocarburieren steht die Ausbildung der Verbindungsschicht im Vordergrund. Die Kohlenstoffatome diffundieren nur in die Verbindungsschicht. Am Ende der Wärmebehandlung weisen die Werkstücke eine gesteigerte Oberflächenhärte und eine gute Korrosionsbeständigkeit auf.

[0024] Je nach Anforderung besteht im Rahmen der Erfindung die Möglichkeit, in den Ofenraum Harnstoff (CH₄N₂O) in Form einer wässrigen Lösung und zusätzlich Harnstoff (CH₄N₂O) in fester Form einzubringen, um die Stickstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre zu erhöhen.

[0025] Im Rahmen der Erfindung kann die Kohlenstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre mittels Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Zusatzgases in den Ofenraum erhöht werden.

[0026] Bei einer Verfahrensvariante wird der Harnstoff (CH₄N₂O) und das Wasser (H₂O) in einen Vorspalter eingespeist, der auf eine Temperatur von mindestens 130°C, vorzugsweise mindestens 140°C, beheizt ist. Durch die Temperatureinwirkung entsteht in dem Vorspalter die gasförmige Behandlungsatmosphäre, welche aus dem Vorspalter in den Ofenraum geleitet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wärmebehandeln metallischer Werkstücke in einem Ofenraum, insbesondere zum Nitrocarburieren, wobei die Werkstücke während mindestens einer Behandlungsphase einer Behandlungsatmosphäre bei einer Be-

handlungstemperatur ausgesetzt sind, wobei Stickstoff und Kohlenstoff in die Werkstücke diffundieren,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Behandlungsatmosphäre unter Verwendung von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und Wasser (H_2O) erzeugt wird.

- 5 **2.** Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) zu Wasser (H_2O) etwa 1 zu 1 beträgt.

- 10 **3.** Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und das Wasser (H_2O) unmittelbar in den Ofenraum eingespeist werden und die Behandlungsatmosphäre in dem Ofenraum erzeugt wird.

- 15 **4.** Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser (H_2O) in flüssiger Form in den Ofenraum eingespeist wird.

- 20 **5.** Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in fester Form in den Ofenraum eingebracht wird.

- 25 **6.** Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in dem Wasser (H_2O) gelöst und der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung in den Ofenraum eingespeist, vorzugsweise eingesprüht, wird.

- 30 **7.** Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass in den Ofenraum Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung und zusätzlich Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in fester Form eingebracht wird, um die Stickstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre zu erhöhen.

- 35 **8.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und das Wasser (H_2O) in einen Vorspalter eingespeist werden, der auf eine Temperatur von mindestens 130°C , vorzugsweise 140°C , beheizt ist, dass die Behandlungsatmosphäre in dem Vorspalter erzeugt wird und dass die Behandlungsatmosphäre von dem Vorspalter in den Ofenraum geleitet wird.

- 40 **9.** Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre mittels Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Zusatzgases erhöht wird.

- 45 **10.** Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke während einer Behandlungsphase in Form einer Haltephase bei einer Behandlungstemperatur von 500°C bis 600°C der Behandlungsatmosphäre ausgesetzt sind und dass der Haltephase eine Aufheizphase vorausgeht und eine Abkühlphase anschließt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 15 4353

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	DE 15 21 167 A1 (BBC BROWN BOVERI & CIE) 31. Juli 1969 (1969-07-31)	1-7,9,10	INV. C23C8/32 C21D1/06
Y	* Beispiele 1, 2 *	8	
Y	DE 197 19 225 C1 (LEVERKUS VOLKER DIPL ING [DE]) 6. August 1998 (1998-08-06) * das ganze Dokument *	8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C21D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Juli 2016	Prüfer Hoyer, Wolfgang
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 03.92 (P04C03)

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

EP 16 15 4353

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.

07-07-2016

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 1521167	A1	31-07-1969	CH 477563 A	31-08-1969
				DE 1521167 A1	31-07-1969
15				GB 1161933 A	20-08-1969

	DE 19719225	C1	06-08-1998	KEINE	

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