



(11)

EP 3 202 945 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.04.2019 Patentblatt 2019/17

(51) Int Cl.:
C23C 8/32 (2006.01) **C21D 1/06** (2006.01)
C21D 1/74 (2006.01) **C21D 1/76** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16154353.3**

(22) Anmeldetag: **04.02.2016**

(54) VERFAHREN ZUR NITROCARBURIERUNG METALLISCHER WERKSTÜCKE

METHOD FOR NITROCARBURIZING OF METALLIC WORKPIECES

PROCÉDÉ DE NITROCARBURATION DE PIÈCES USINÉES MÉTALLIQUES

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.2017 Patentblatt 2017/32

(73) Patentinhaber: **IVA Schmetz GmbH
58708 Menden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Lankes, Heinrich-Peter
41366 Schwalmtal (DE)**

• **Haase, Peter
46419 Isselburg (DE)**
• **Miller, Dirk
46395 Bochholt (DE)**

(74) Vertreter: **Harlacher, Mechthild
Harlacher Patentanwaltskanzlei
Kupferdreher Straße 282
45257 Essen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**DE-A1- 1 521 167 DE-A1- 2 647 668
DE-C1- 19 719 225 GB-A- 311 588**

EP 3 202 945 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

[0002] Die GB 311 588 A zeigt ein Verfahren zum Oberflächenhärten von Molybdänstahl, bei dem ein stickstoffhaltiger fester Stoff, der bei Temperaturen, unterhalb der Temperaturen, bei denen eine Nitrierung mit Stickstoff stattfindet, in Gegenwart des zu härtenden Stahls mit oder ohne Beigabe von Luft, Wasser oder Wasserdampf zerfällt und Stickstoff freisetzt.

[0003] Bei einem aus der DE 26 47 668 A1 bekannten Verfahren zur Nitrierhärtung werden die zu härtenden Metallteile in ein Einbettmaterial eingebettet, welches mit einem stickstoffhaltigen Trägermaterial, imprägniert ist. Als stickstoffhaltiges Trägermaterial wird Harnstoff oder ein Harnstoffderivat eingesetzt. Die Menge des stickstoffhaltigen Trägermaterials, welches in fester Form an das Einbettmaterial gebunden ist, ist anfänglich vorgegeben und kann während der Nitrierhärtung nicht geändert werden.

[0004] In der DE 15 21 167 A1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Flüssigkeit zur Erzeugung einer Gasatmosphäre zum Weichnitrieren von Stählen mit Gas offenbart, bei dem die Flüssigkeit ausser gelöstem Ammoniak, Alkohole, Amine, Wasser und Harnstoff enthalten kann.

[0005] Aus der DE 187 19 225 C1 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Regelung einer Nitrier- bzw. Nitrocarburieratmosphäre bekannt, bei dem mittels eines Vorspalters ein Spaltgas erzeugt wird, indem Ammoniak bei Temperaturen zwischen 400°C und 1000°C über einen Katalysator geleitet und dabei in 25% Stickstoff und 75% Wasserstoff gespalten wird.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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).

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.

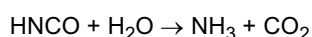
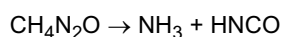
[0009] Ammoniak (NH₃) ist in gasförmiger Form ein stark unangenehm riechendes, reizendes und giftiges Gas, welches zu Reizungen, Vergiftungen und Erstickungen führen kann. Die Arbeitssicherheit während der Wärmebehandlung ist daher verbesserungsbedürftig. Zudem ist Ammoniak relativ teuer, so dass die Wärmebehandlungskosten hoch sind.

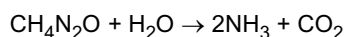
[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht demgemäß darin, ein Verfahren zum Wärmebehandeln metallischer Werkstücke, insbesondere zum Nitrocarburieren, dahingehend zu verbessern, dass die vorgenannten Problematiken vermieden werden.

[0011] Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

[0012] Erfindungsgemäß wird die Behandlungsatmosphäre aus Harnstoff bzw. Kohlensäurediamid (CH₄N₂O) und Wasser (H₂O) erzeugt. Harnstoff, mit der chemischen 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 Isocyanensäure (HNCO). Diese wiederum reagiert mit Wasser (Molmasse 18,015 g/mol) durch Hydrolyse zu Ammoniak (NH₃) und Kohlenstoffdioxid (CO₂).

[0013] Die ablaufenden Reaktionen sind:





[0014] Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) erzeugt in Verbindung mit einer dosierten Zugabe von Wasser (H_2O) idealerweise eine Behandlungsatmosphäre aus 66% Ammoniak (NH_3) und 33% Kohlenstoffdioxid (CO_2). Damit ist Harnstoff in Kombination mit Wasser zum Nitrocarburieren ideal verwendbar. Das CO_2 dient während der Wärmebehandlung als Kohlenstoffspender und das NH_3 als Stickstoffspender.

[0015] Erfindungsgemäß wird der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in dem Wasser (H_2O) gelöst, der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung in den Ofenraum eingespeist und die Behandlungsatmosphäre in dem Ofenraum erzeugt oder der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und das Wasser (H_2O) werden in einen Vorspalter eingespeist, der auf eine Temperatur von mindestens 130°C beheizt ist, wobei die Behandlungsatmosphäre in dem Vorspalter erzeugt wird und von dem Vorspalter in den Ofenraum geleitet wird.

[0016] In dem Vorspalter wird durch chemische Reaktion die gewünschte gasförmige Behandlungsatmosphäre erzeugt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt von 406 K zerfällt Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Isocyanensäure (HNCO) und Ammoniak (NH_3). Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) zu Wasser (H_2O) etwa 1 zu 1.

[0017] Alternativ ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung in den Ofenraum eingesprüht wird.

Je nach Anforderung kann 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 werden, um die Zusammensetzung der Behandlungsatmosphäre zu verändern.

[0018] Eine Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, dass der Vorspalter auf eine Temperatur von vorzugsweise 140°C beheizt ist.

[0019] Die Kohlenstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre kann mittels Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Zusatzgases erhöht werden. Als Zusatzgas kann beispielsweise Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Propan verwendet werden.

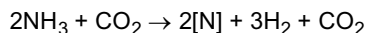
[0020] Vorzugsweise werden die Werkstücke während einer Haltephase bei einer Behandlungstemperatur von 500°C bis 600°C der Behandlungsatmosphäre ausgesetzt. Der Haltephase geht eine Aufheizphase voraus. Ferner schließt sich an die Haltephase eine Abkühlphase an. Am Ende der Wärmebehandlung weisen die Werkstücke eine gesteigerte Oberflächenhärte und eine gute Korrosionsbeständigkeit auf.

[0021] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0022] 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.

[0023] Erfindungsgemäß wird die Behandlungsatmosphäre aus Harnstoff bzw. Kohlenäurediamid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und Wasser (H_2O) direkt im Ofenraum erzeugt. Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) enthält Kohlenstoff und Stickstoff und somit beide für das Nitrocarburieren notwendigen Reaktionspartner C und N. Der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) wird außerhalb des Ofenraums in dem Wasser (H_2O) gelöst und der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung zu Beginn der Haltephase direkt in den Ofenraum gesprüht. Das molare Verhältnis von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) zu Wasser (H_2O) beträgt etwa 1 zu 1. Das molare Verhältnis von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) zu Wasser (H_2O) kann auch verändert werden, allerdings nur in einem geringen Maß.

[0024] Bei Behandlungstemperaturen von 500°C bis 600°C im Ofenraum zerfällt der Harnstoff durch Thermolyse 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). Die daraufhin folgende Spaltung des Ammoniaks im Ofenraum nach der Formel



ist an sich bekannt und wird daher nicht näher beschrieben.

[0025] Die wässrige Harnstofflösung reagiert im Ofenraum idealerweise zu einer Behandlungsatmosphäre aus 66% Ammoniak (NH_3) und 33% Kohlenstoffdioxid (CO_2).

[0026] 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.

[0027] Je nach Anforderung besteht im Rahmen der Erfindung die Möglichkeit, 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 einzubringen, um die Stickstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre zu erhöhen.

[0028] Im Rahmen der Erfindung kann die Kohlenstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre mittels Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Zusatzgases in den Ofenraum erhöht werden.

[0029] Bei einer Verfahrensvariante wird der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und das Wasser (H_2O) 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.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nitrocarburieren metallischer Werkstücke in einem Ofenraum, wobei die Werkstücke während mindestens einer Behandlungsphase einer Behandlungsatmosphäre bei einer Behandlungstemperatur ausgesetzt sind, wobei Stickstoff und Kohlenstoff in die Werkstücke diffundieren, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Behandlungsatmosphäre aus Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) und Wasser (H_2O) erzeugt wird und
 - **dass** der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in dem Wasser (H_2O) gelöst, der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung in den Ofenraum eingespeist und die Behandlungsatmosphäre in dem Ofenraum erzeugt wird oder
 - **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 beheizt ist, dass die Behandlungsatmosphäre in dem Vorspalter erzeugt wird und von dem Vorspalter in den Ofenraum geleitet wird.
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.
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, **dass** der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in Form einer wässrigen Lösung in den Ofenraum eingesprüht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
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.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Vorspalter auf eine Temperatur von vorzugsweise 140°C beheizt ist.
6. Verfahren nach wenigstens einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, **dass** die Kohlenstoffverfügbarkeit der Behandlungsatmosphäre mittels Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Zusatzgases erhöht wird.
7. 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.

45

Claims

1. Method for nitrocarburizing metallic workpieces in a furnace space, wherein during at least one treatment phase the workpieces are exposed to a treatment atmosphere at a treatment temperature, wherein nitrogen and carbon to diffuse into the work pieces,
characterised in that,
 the treatment atmosphere is produced from urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) and water (H_2O) and
 - the urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) is dissolved in the water (H_2O), the urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) is fed into the furnace space in the form of an aqueous solution and the treatment atmosphere is generated in the furnace space, or
 - the urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) and the water (H_2O) are fed into a pre-splitter, which is heated to a temperature of at least 130°C , that the treatment atmosphere is generated in the pre-splitter and is guided from the pre-splitter into the furnace space.

55

2. Method according to claim 1,
characterized in that the molar ratio of urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) to water (H_2O) is about 1 to 1.
3. Method according to at least one of the preceding claims 1 or 2,
characterized in that the urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) is sprayed into the furnace space in the form of an aqueous solution.
4. Method according to claim 3,
characterized in that urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in the form of an aqueous solution and additionally urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) in a solid form are introduced into the furnace space, in order to increase the nitrogen availability of the treatment atmosphere.
5. Method according to claims 1 or 2,
characterized in that the pre-splitter is preheated to a temperature of preferably 140°C .
6. Method according to at least one of the preceding claims,
characterized in that the carbon availability of the treatment atmosphere is increased by the addition of a carbon-containing additional gas.
7. Method according to at least one of the preceding claims,
characterized in that during a treatment phase in the form of a holding phase the work pieces are exposed to the treatment atmosphere at a treatment temperature of 500°C to 600°C and that the holding phase is preceded by a heat-up phase and followed by a cool-down phase.

Revendications

1. Procédé de nitrocarburation de pièces métalliques dans une chambre de four, selon lequel les pièces sont exposées à une atmosphère de traitement à une température de traitement pendant au moins une phase de traitement lors de laquelle de l'azote et du carbone diffusent dans les pièces, **caractérisé en ce que** l'atmosphère de traitement est produite à partir d'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) et d'eau (H_2O) et
 - **que** l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) est dissoute dans l'eau (H_2O), l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) est introduite dans la chambre de four sous la forme d'une solution aqueuse et l'atmosphère de traitement est produite dans la chambre de four ou
 - **que** l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) et l'eau (H_2O) sont introduites dans un préfractionneur qui est chauffé à une température d'au moins 130°C , que l'atmosphère de traitement est produite dans le préfractionneur et est conduite du préfractionneur dans la chambre de four.
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le rapport molaire de l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) à l'eau (H_2O) est d'environ 1 à 1.
3. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes 1 ou 2,
caractérisé en ce que l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) est pulvérisée dans la chambre de four sous la forme d'une solution aqueuse.
4. Procédé selon la revendication 3,
caractérisé en ce que de l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) sous la forme d'une solution aqueuse et en outre de l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) sous forme solide sont introduites dans la chambre de four pour augmenter la disponibilité en azote de l'atmosphère de traitement.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que le préfractionneur est chauffé à une température de préférence de 140°C .
6. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que la disponibilité en carbone de l'atmosphère de traitement est augmentée en ajoutant un gaz additionnel contenant du carbone.
7. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que les pièces sont exposées à l'atmosphère de traitement pendant une phase de traitement sous la forme d'une phase de maintien à une température de traitement de 500°C à 600°C et que la phase de maintien est précédée d'une phase de chauffage et suivie d'une phase de refroidissement.

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

- GB 311588 A [0002]
- DE 2647668 A1 [0003]
- DE 1521167 A1 [0004]
- DE 18719225 C1 [0005]