

①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 20 152 A1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 28/00**  
C 23 C 8/26  
C 23 C 14/48

⑳1 Aktenzeichen: 198 20 152.4  
⑳2 Anmeldetag: 6. 5. 98  
⑳3 Offenlegungstag: 11. 11. 99

⑦1 Anmelder:  
Forschungszentrum Rossendorf e.V., 01474  
Schönfeld-Weißig, DE

⑦2 Erfinder:  
Parascandola, Stefano, 01324 Dresden, DE; Günzel,  
Reinhard, Dr., 01277 Dresden, DE; Richter, Edgar, Dr.,  
01279 Dresden, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

|    |              |
|----|--------------|
| DE | 43 32 912 C1 |
| DD | 2 86 626 A5  |
| DD | 2 67 742 A1  |
| DD | 2 44 150 A1  |
| DD | 2 37 764 A3  |
| CH | 3 96 563     |
| US | 54 43 663    |
| US | 50 96 508    |

LEI, M.K., ZHANG, Z.L.: Plasma source ion  
nitriding: A new low temperature, low-pressure  
nitriding approach. In: J. Vac. Sci. Technol. A  
13 (6), Nov/Dec. 1995, S.2986-2990;  
JP 3-257150 A., In: Patents Abstracts of Japan,  
C-910, Feb. 17, 1992, Vol. 16, No. 61;  
WPIDS Abstract, Ref. 97-455885/42 zu  
RU 20 75 536 C1;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Stickstoffhaltige Randschicht auf Bauteilen aus nichtrostendem Stahl und Verfahren zur Herstellung der Randschicht

⑤7 Aufgabe für die Erfindung ist es, für Bauteile aus nichtrostendem austenitischen oder austenitisch-ferritischen Stahl eine stickstoffhaltige Randschicht und ein Verfahren zur Herstellung dieser Schicht vorzuschlagen, die zu einer Verbesserung des Verschleißverhaltens und des Korrosionsverhaltens der Bauteile führt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe für die stickstoffhaltige Randschicht dadurch gelöst, daß sich auf einer Stickstoff-Diffusionsschicht, in der der Stickstoff überwiegend in Form von Metallnitridausscheidungen vorliegt, eine weitere Schicht mit einer Schichtdicke bis zu 100 µm befindet, in der der Stickstoff mit Konzentrationen > 3% weitgehend in gelöster Form vorliegt.

Für das Verfahren wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Oberfläche o. a. Bauteile durch Nitrieren bei einer Temperatur zwischen 450 und 600°C mit einer Stickstoff-Diffusionsschicht versehen wird, in der der Stickstoff überwiegend in Form von Metallnitridausscheidungen vorliegt und später kurzzeitig auf Temperaturen zwischen 1200 °C und Schmelztemperatur erwärmt wird. Dadurch geht der in Metallnitridausscheidungen vorliegende Stickstoff oberflächennah (ca. einige 10 µm) in Lösung. Anschließend werden die Bauteile bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C mittels Ionenimplantation oder in einem Plasma nitriert.

Die Erfindung betrifft eine stickstoffhaltige Randschicht auf Bauteilen aus nichtrostendem Stahl sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Randschicht. Die Randschicht verbessert das Verschleiß- und Korrosionsverhalten der Stahlbauteile erheblich.

Es ist bereits bekannt, die Randschicht von Bauteilen aus Stahl durch Nitrieren mit Stickstoff anzureichern. Die Behandlungstemperatur liegt üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 450 und 600 °C, vorzugsweise im Bereich zwischen 480 und 550 °C. Die Behandlungsdauer beträgt mehrere Stunden bis Tage (DIN 17 022-4). Auf Bauteilen aus Stahl bildet sich bei der Behandlung im oben genannten Temperaturbereich eine stickstoffhaltige Randschicht, in der Stickstoff überwiegend in Form von Metallnitridausscheidungen vorliegt. Diese Schicht führt zu einer Verbesserung des Verschleißverhaltens, aber bei nichtrostenden Stählen gleichzeitig zu einer deutlichen Verschlechterung des Korrosionsverhaltens der Bauteile (VDI-Lexikon Werkstofftechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993, 700).

Es ist auch bekannt, Bauteile aus nichtrostendem austenitischen oder austenitisch-ferritischen Stahl bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C unter Einsatz von energetischem Stickstoff zu nitrieren. Dazu werden das Plasmanitrieren oder die Ionenimplantation eingesetzt. Das Nitrieren im Plasma kann in einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (80% N<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>) bei einem Druck von 400 Pa durch Anlegen einer gepulsten Gleichspannung von 410 V vorgenommen werden (Menthe, E.; Rie, K. T.; Schultze, J. W.; Simon, S.; Surf. Coat. Technol., 74-75, (1995) 412). Das Nitrieren mittels Ionenimplantation kann durch Extraktion von Stickstoffionen aus einer Plasmaquelle mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV bei einem Druck von (5 - 10) x 10<sup>-2</sup> Pa erfolgen (Lei, M. K.; Zhang, Z. L.; Plasma source ion nitriding, A new low temperature, low-pressure nitriding approach, J. Vac. Sc. Technol. A 13 (6), Nov/Dec 1995). Bei der Behandlung im Temperaturbereich zwischen 350 und 450 °C bilden sich auf nichtrostendem Stahl stickstoffhaltige Randschichten mit einem Stickstoffgehalt >3%, in denen der Stickstoff überwiegend in gelöster Form vorliegt. Diese Schichten führen zu einer Verbesserung des Verschleiß- und Korrosionsverhalten der Bauteile, insbesondere zu einer deutlichen Steigerung der Oberflächenhärte. Für einen Großteil der Anwendungsfälle ist jedoch die erreichbare Randschichtdicke zu gering.

Weiterhin ist es bekannt, endformnahe Bauteile aus nichtrostendem Stahl bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200 °C und Drücken bis zu 300 kPa einer stickstoffhaltigen Atmosphäre auszusetzen und die Bauteile an diese Behandlung anschließend abzuschrecken. Durch diese Behandlung bilden sich auf den Bauteilen Diffusionsschichten mit einem maximalen Stickstoffgehalt von <3%, in denen der Stickstoff weitgehend in gelöster Form vorliegt (Siebert, S.; Randschichtaufstücken nichtrostender Stähle; Fortschr.-Bericht VDI-Reihe 5 Nr.383; VDI-Verlag Düsseldorf, 1994).

Diese Schichten führen zu einem besseren Verschleiß- und Korrosionsverhalten der Bauteile bei Randschichtdicken >200 µm. Für einen Großteil der Anwendungsfälle ist jedoch die erreichbare Oberflächenhärte zu gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, für Bauteile aus nichtrostendem Stahl eine stickstoffhaltige Randschicht und ein Verfahren zur Herstellung dieser Schicht vorzuschlagen, die zu einer Verbesserung des Verschleißverhaltens und des Korrosionsverhalten der Bauteile führt, wobei die Verbesserung der Verschleißigenschaften charakterisiert ist durch eine Steigerung der Oberflächenhärte um mindestens den Faktor 2 und eine Randschichtdicke >200 µm.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe für die stickstoffhaltige Randschicht dadurch gelöst, daß sich auf einer Stickstoff-Diffusionsschicht, in der der Stickstoff überwiegend in Form von Metallnitridausscheidungen vorliegt, eine weitere Schicht mit einer Schichtdicke bis zu 100 µm befindet, in der der Stickstoff mit Konzentrationen >3% weitgehend in gelöster Form vorliegt.

Für das Verfahren wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Oberfläche von Bauteile aus nichtrostendem austenitischen oder austenitisch-ferritischen Stahl, die durch Nitrieren bei einer Temperatur zwischen 450 und 600 °C, vorzugsweise im Bereich zwischen 480 und 550 °C mit einer Stickstoff-Diffusionsschicht versehen sind, in der der Stickstoff überwiegend in Form von Metallnitridausscheidungen vorliegt, kurzzeitig auf Temperaturen zwischen 1200 °C und Schmelztemperatur erwärmt wird. Die für diese kurzzeitige Erwärmung notwendige Energie wird mittels Bestrahlung der Oberfläche mit Photonen oder Elektronen eingebracht.

Die erforderliche Leistungsdichte beträgt >50 kW/cm<sup>2</sup> bei einer Einwirkdauer < 1 ms. Durch diese Behandlung geht der in Metallnitridausscheidungen vorliegende Stickstoff oberflächennah (ca. einige 10 µm) in Lösung. Die Dicke der Schicht, in der der Stickstoff in Lösung geht, wird durch das Temperaturprofil bestimmt, auf das Leistungsdichte, Einwirkdauer, Absorptionskoeffizient, Wärmeleitung und Wärmekapazität einen Einfluß haben. Um eine möglichst vollständige Umwandlung des in metallnitridischer Form vorliegenden Stickstoffs zu erreichen, kann die kurzzeitig Erwärmung auf Temperaturen zwischen 1200 °C und Schmelztemperatur mehrfach erfolgen. Anschließend wird das Bauteil bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C mittels Ionenimplantation oder in einem Plasma nitriert. Die Dauer der Behandlung wird durch die beginnende Metallnitridausscheidung im oberflächennahen Bereich bestimmt und beträgt in der Regel wenige Stunden.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird die Ionenimplantation in einem Vakuum mit einem Basisdruck <10<sup>-2</sup> Pa mit Ionenenergien zwischen 400 eV und 40 keV und Ionenstromdichten zwischen 0,2 und 5 mA/cm<sup>2</sup> ausgeführt. Bei Einsatz des Plasmanitrierens ist der Basisdruck auch <10<sup>-2</sup> Pa, der Arbeitsdruck beträgt mehr als 10<sup>2</sup> Pa. Es kann mit konstanter oder pulsierender Gleichspannung zwischen 400 V und 4 kV und Ionenstrahldichten von ebenfalls 0,2 bis 5 mA/cm<sup>2</sup> gearbeitet werden. Sowohl bei der Ionenimplantation als auch beim Plasmanitrieren können Stickstoff oder Ammoniak als Stickstoffspender eingesetzt werden. Diesen Substanzen können Wasserstoff oder Argon zugesetzt werden.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht darin, daß eine stickstoffhaltige Randschicht auf Bauteilen aus nichtrostendem austenitischen oder austenitisch-ferritischen Stahl erreichbar ist, die neben einer Verbesserung der Korrosionseigenschaften auch zu einer Verbesserung der Verschleißigenschaften führt, die durch eine Steigerung der Oberflächenhärte um mehr als den Faktor 2 und einer Randschichtdicke > 200 µm charakterisiert ist.

Mit der Erfindung konnten nachstehende Ergebnisse erreicht werden:

Auf Bauteilen aus nichtrostendem austenitischen Edelstahl (DIN 1.4401) konnten stickstoffhaltige Randschichten erzeugt werden, die eine Oberflächenhärte von HV 0,1 800 und eine deutliche Verbesserung des Verschleißverhaltens aufweisen. Die Randschichten zeigten zusätzlich eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegen Lochfraß. Lichtmikroskopisch ist die Stickstoff-Diffusionsschicht, in der der Stickstoff weitgehend in Form nitridischer Ausscheidungen vorliegt, deutlich zu unterscheiden von der oberflächennahen stickstoffhaltigen Schicht, in der

der Stickstoff weitgehend in gelöster Form vorliegt. In der Röntgenbeugung zeigt sich für die oberflächennahe stickstoffhaltige Schicht, in der der Stickstoff weitgehend in gelöster Form vorliegt, ein austenitisches Gefüge. Die austenitischen Reflexe weisen eine charakteristische Verbreiterung und Verschiebung zu kleineren Winkeln auf, die aus dem hohen Anteil an gelöstem Stickstoff resultiert. Das Konzentrationsprofil zeigt einen Stickstoffgehalt >3% in der oberflächennahen Schicht und einen für eine Stickstoff-Diffusionsschicht typischen Verlauf in der weitgehend metallnitridhaltigen Schicht. Die gesamte Randschichtdicke beträgt ca. 500 µm

Die Erfindung wird nachfolgend an je einem Ausführungsbeispiel für die Randschicht und das Verfahren zur Herstellung dieser näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel für die Randschicht:

Die stickstoffhaltige Randschicht hat einen Mehrschichten- aufbau, der aus verschiedenen Erscheinungsformen des Stickstoffs besteht. In der auf dem Stahlbauteil unmittelbar aufliegenden ersten Schicht liegt der Stickstoff weitgehend in nitridischer Form als Nitridausscheidung vor. Die Dicke dieser ersten Schicht beträgt etwa 500 µm. Über der ersten Schicht befindet sich eine zweite Stickstoffschicht einer Dicke von etwa 10 µm, wobei der Stickstoff in dieser zweiten Schicht überwiegend in gelöster Form vorliegt.

Ausführungsbeispiel für das Verfahren:

Ein Bauteil aus nichtrostendem austenitischem Stahl (DIN 1.4401), das bei einer Temperatur von 500 °C, einer Behandlungszeit von 4 h, einem Ofendruck von 400 Pa, einer Spannung von 600 V, in einem Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff (Volumenanteile: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=20/80) auf eine Randschichtdicke von 500 µm plasmanitriert wurde, wird durch Bestrahlung mit Photonen kurzzeitig auf eine Oberflächentemperatur von 1400 °C erwärmt. Dazu wird in atmosphärischer Umgebung mittels fokussierter Blitzlichter eine Leistungsichte von 60 kW/cm<sup>2</sup> mit einer Einwirkdauer von 0,5 ms auf die Oberfläche des Bauteils aufgebracht. Anschließend wird das Bauteil wieder in einen Plasmaofen eingesetzt. Nach Anlegen einer Spannung von 600 V wird das Bauteil zwei Stunden bei 380 °C. In einem Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff (Volumenanteile: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=20/80) nitriert.

#### Patentansprüche

1. Stickstoffhaltige Randschicht auf Bauteilen aus nichtrostendem Stahl, wobei der Stickstoff in der Randschicht weitgehend in nitridischer Form als Nitridausscheidung vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich auf der Stickstoffschicht in nitridischer Form eine weitere stickstoffhaltige Schicht befindet, in der der Stickstoff weitgehend in gelöster Form vorliegt.
2. Verfahren zur Herstellung einer stickstoffhaltigen Randschicht auf Bauteilen aus nichtrostendem Stahl, wobei die Bauteile bei Temperaturen zwischen 450 und 600 °C nitriert werden, dadurch gekennzeichnet, daß in die nitrierte Oberfläche zur oberflächlichen Erwärmung auf mindestens 1 200 °C. Energie mit einer Leistungsichte von >20 kW/cm<sup>2</sup> und einer Einwirkdauer <5 ms eingebracht wird und daß die Bauteile bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C mittels Ionenimplantation oder im Plasma nitriert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenerwärmung mittels Photonenbestrahlung bewirkt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenerwärmung mittels Elektrodeneinsatz vorgenommen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie mehrfach hintereinander mit einer Einwirkdauer <5 ms eingebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenerwärmung lokal erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenimplantation in einem Vakuum bei einem Druck < 10 Pa, mit Ionenenergien zwischen 400 eV und 40 keV und mit Ionenstromdichten zwischen 0,1 und 5 mA/cm<sup>2</sup> ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasmanitrieren in einem Vakuum bei einem Druck > 10 Pa, mit konstanter oder pulsierender Gleichspannung zwischen 400 V und 4 kV und mit Stromdichten zwischen 0,1 und 5 mA/cm<sup>2</sup> ausgeführt wird.