



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 105 835 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
23.12.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 C 8/24**

(21) Anmeldenummer : **83810395.0**

(22) Anmeldetag : **31.08.83**

(54) Verfahren zur Bildung einer Härteschicht im Bauteil aus Titan oder Titanlegierungen.

(30) Priorität : **07.09.82 CH 5313/82**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.04.84 Patentblatt 84/16

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **23.12.87 Patentblatt 87/52**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
DE-C- 970 456
FR-A- 2 302 350
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK, Band 210, Nr. 1, 1968, Seiten 70-79, G. HORN u.a.: "Präparation and Supraleitungseigenschaften von Niobnitrid sowie Niobnitrid mit Titan-, Zirkon- und Tantalzusatz"
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 20, November 1979, Seite 243, Nr. 161561c, Columbus, Ohio, US, YU. M. LAKHTIN u.a.: "Thermodynamic basis for the nitriding of refractory metals"
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 6, August 1980, Seite 338, Nr. 52058q, Columbus, Ohio, US, A. L. GALIEV u.a.: "Synthesis of titanium nitride in a nitrogen atmosphere at high pressures and laser irradiation"
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 2, Januar 1982, Seite 220, Nr. 23520r, Columbus, Ohio, US, M. YU. BELOMYTTSEV u.a.: "Strengthening of single-crystal molybdenum-niobium alloys by bulk nitriding"
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 10, März 1980, Seite 263, Nr. 80578g, Columbus, Ohio, US, I. BIZHEV u.a.: "Nitridation of chromium"
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 143(C-117)[1021], 3. August 1982

(73) Patentinhaber : **Vereinigte Drahtwerke AG**
Neumarktstrasse 33
CH-2501 Biel (CH)

(72) Erfinder : **Brunner, Paul**
Brunnenweg 1
CH-3053 Münchenbuchsee (CH)
Erfinder : **Hofer, Beat**
Steinmattstrasse 25
CH-4552 Derendingen (CH)

(74) Vertreter : **Schweizer, Hans et al**
Bovard AG Patentanwälte VSP Optingenstrasse 16
CH-3000 Bern 25 (CH)

EP 0 105 835 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Bildung einer Nitridschicht in der Randzone eines aus Titan oder Titanlegierungen bestehenden Bauteiles.

Die Nitridschicht soll zur Erhöhung der Verschleisseigenschaften der Oberfläche von Titan oder seinen Legierungen dienen. Aus Titan mit Härteoberfläche werden zum Beispiel Turbinenschaufeln, Fadenführer bei Textilmaschinen, Kugeln zu Prothesenschäften, verschleiss- und korrosionsfeste Teile der Apparate der chemischen Industrie hergestellt.

Es ist bekannt, die Oberfläche des Titanbauteiles durch Erhitzen zu oxidieren. Luft, Sauerstoff verbindet sich mit Titan zu TiO_2 und bildet eine Oxidschicht von geringer Dicke. Eine Vertiefung der Oxidschicht ist nicht möglich, da es sonst durch den Sauerstoffangriff zu einem Verfall des Titanbauteiles kommt.

Eine weitere Möglichkeit des Erhärtens der Oberfläche des Titanbauteiles besteht im Eintauchen desselben in eine Salzsäurecyanidische Basis bei ca. 800 °C. Durch eine solche Behandlung entsteht eine Mischkristallzone, die Stickstoff, Kohlenstoff und geringe Anteile Sauerstoff enthält. Die Schichtdicke beträgt ca. 0,035 mm bei einer Härte von 700 HV_{0,025} an der Aussenzone. Dies ist das bekannte Tiduran-Verfahren von Degussa.

Wie Titan können auch seine Legierungen boriiert werden; es muss jedoch Schutzgasatmosphäre oder Vakuum vorhanden sein. Die Härte der Boridschicht beträgt ca. 3 100 HV_{0,5}. Zur Erreichung einer Schichtdicke von 0,03 mm ist eine Behandlungsdauer von sechs Stunden bei 1 200 °C nötig. Bei 900 °C wird in der gleichen Zeit eine Schichtdicke von ca. 0,008 mm erreicht.

Die oben erwähnten Verfahren erfordern relativ hohe Behandlungstemperaturen. Bei der Abkühlung der Teile treten Schwierigkeiten durch Verzug auf. Zusätzlich kommt es bei diesen Verfahren zu unerwünschten und irreversiblen Gefügeveränderungen.

Das bekannte Ionitrieren wird bei Behandlungstemperaturen von 400° bis 600 °C durchgeführt. Mit Hilfe einer anormalen Glimmentladung wird Stickstoff in ionisierter Form erzeugt und in die Werkstückoberflächen eingelagert. Die Härtewerte am Rand betragen ca. 1 500 HV_{0,1} und fallen bis zu einer Tiefe von 30 µm auf 400 HV_{0,1} ab.

In der GB-PS 1,537,891 ist ein Verfahren zum Aufsticken von Hartmetallkörpern nach ihrem Sintern beschrieben. Der Stickstoff wird unmittelbar nach dem Sintern in die Leerstellen des Hartmetallgitters gepresst, was zu einer Verspannung der Hartmetallmatrix und zur Verbesserung der Schneideigenschaften führt. Eine messbare Härtesteigerung wird dabei aber nicht erzielt.

Alle bekannten Verfahren dienen dem Zweck, bei Titan oder seinen Legierungen bessere Verschleisseigenschaften zu erzielen. Dieser Werkstoff erreicht mit seinem niedrigen spezifischen

Gewicht mechanische Eigenschaften, die gehärtetem Stahl entsprechen. Leider ist aber die Eigenhärte des Materials gering, so dass durch die beschriebenen Verfahren versucht wird, wenigstens am Rand zu höherer Härte und somit besseren Verschleisseigenschaften zu gelangen. Nachteile dieser Verfahren sind Verzugs- und Risserscheinungen, hohe Kosten und unerwünschte Gefügeänderungen.

In der Zeitschrift für Physik 210, 70-79 (1968) wird die Diffusion von Stickstoff in metallisches Niob beschrieben. Dabei wurden Wechsel- und Gleichstrom beheizte dünne Niobdrähte einem Stickstoffdruck von 2 bzw. 200 at (2×10^5 Pa bzw. 2×10^7 Pa) ausgesetzt. Der Draht dient also als Widerstandsheizung und weist dadurch ein rund um den Draht angelegtes elektrisches Feld auf. Dadurch werden die Gasmoleküle ionisiert und dringen in den Draht ein. Der zu nitrierende Teil führt hier also einen Strom, was nachteilig ist.

Der im Patentanspruch 1 angegebenen Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten, oben beschriebenen Verfahren kostengünstig zu beheben.

Bei dem Verfahren sollen kein Verzug des Bauteiles und keine ungleiche Spannungen an der Oberflächenschicht entstehen. Der zu nitrierende Teil soll dabei keinen elektrischen Strom führen.

Die Aufgabe wird bei einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 dadurch gelöst, dass der chemisch unbehandelte Bauteil in einem Autoklav mit einer aus Stickstoffgas oder gasförmigen Stickstoffverbindungen bestehenden Atmosphäre während mindestens einer bis höchstens drei Stunden einem isostatischen Druck von mindestens 10 MPa bis höchstens 500 MPa und einer Temperatur von mindestens 200° bis höchstens 1 200 °C ausgesetzt wird, wonach der Druck und die Hitze im Autoklav gleichmässig langsam abgebaut werden. Mit Vorteil wird am Bauteil eine durchgehende, gleichmässig verteilte Nitridschicht einer Dicke von annähernd 20 µm gebildet.

Der aus chemisch nicht behandeltem Titan oder seinen Legierungen bestehende Bauteil wird in einen Autoklav versetzt, in welchen reines Stickstoffgas gepumpt wird. Die Atmosphäre im Autoklav kann anstelle von reinem Stickstoffgas aus gasförmigen Stickstoffverbindungen, wie Ammoniak (NH_3) oder Lachgas (N_2O), bestehen.

Durch die Kombination des im Autoklav herrschenden Druckes und der dort herrschenden Hitze entsteht in der Randzone des Titanbauteiles eine TiN-Schicht von ca. 20 µm. Um eine solche Schicht zu bilden, muss der Titanbauteil im Autoklav während mindestens einer Stunde einem isostatischen Druck von mindestens 10 MPa und einer Temperatur von mindestens 200 °C ausgesetzt werden. Durch den isostatischen Druck im Autoklav wird eine durchgehende, gleichmässige

Verteilung des Stickstoffes in der Oberfläche des Titanbauteiles an jedem geometrischen Ort gesichert. Bei der Abkühlung fallen Druck und Hitze gleichmässig langsam ab. Dadurch tritt kein Verzug des Bauteiles und keine ungleichen Spannungen in der Oberflächenschicht auf.

Da die Oberflächenreaktion von Titan nach einem parabolischen Zeitgesetz erfolgt, nimmt die Nitriergeschwindigkeit mit zunehmender Nitrierzeit ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff in der äusseren Titanitridschicht ist also geringer als in der darunter liegenden Zone des Titanmischkristalls. Es können sich also naturgemäss keine dicken Nitridschichten bilden. Stickstoff oder Ammoniak müssen von hoher Reinheit sein, da Sauerstoff die Bildung einer Nitridschicht verhindern würde.

Die wichtigsten Parameter, wie Druck, Temperatur und Zeit sind exakt messbar und einstellbar. Der Autoklav ist in der Technik unter dem Namen « Heissisostatische Presse » bekannt und wird mit einigen Aenderungen in der Gaszu- und -abfuhr für diese Behandlung verwendet.

Auf die in dem oben erwähnten Verfahren hergestellte Titanitridschicht in der Randzone des Titanbauteiles können eine oder mehrere zusätzliche Härteschichten durch chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung aufgetragen werden. Ohne die zuerst gebildete Titanitridschicht in der Randzone des Titanbauteiles wäre dies nicht möglich, weil die auf einen Bauteil aus Titan, dessen Oberfläche nicht wie oben beschrieben behandelt wurde, aufgetragenen Härteschichten einem Schälabrieb unterliegen.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren verbindet sich der Stickstoff mit Titan zu einer TiN-Schicht, die in der Randzone des Titanbauteiles gebildet wird und eine Dicke von annähernd 20 μm aufweist. Es ist möglich, während der Haltezeitphase der Stickstoffdiffusion in den Titanbauteil den isostatischen Druck auf bis 500 MPa und die Temperatur auf bis 1 200 °C zu halten. Je höher diese Werte, desto begrenzt dicker wird die Nitridschicht. Dabei kommt es zu keinem Materialauftrag auf den Bauteil; die Härteschicht wächst nach innen des Bauteiles.

Um die oben beschriebenen Verfahrensschritte besser zu erläutern, werden zwei Beispiele erwähnt.

Beispiel 1

Ein Bauteil der Legierung Ti6 Al4 V wurde während drei Stunden einem Druck von 90 MPa Stickstoff und einer Temperatur von 1 000 °C ausgesetzt. Die Härte am Rand beträgt 800 HV_{0,05} bei einer Schichtdicke von 20 μm (siehe Fig. 1).

Beispiel 2

Ein Bauteil der Legierung Ti6 Al4 V wurde während drei Stunden einem Druck von 130 MPa Stickstoff und einer Temperatur von 930 °C ausgesetzt. Die Härte am Rand beträgt 800 HV

_{0,05} bei einer Schichtdicke von 0,012 mm (siehe Fig. 2).

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung einer Nitridschicht in der Randzone eines aus Titan oder Titanlegierungen bestehenden Bauteiles, dadurch gekennzeichnet, dass der chemisch unbehandelte Bauteil in einem Autoklav mit einer aus Stickstoffgas oder gasförmigen Stickstoffverbindungen bestehenden Atmosphäre während mindestens einer bis höchstens drei Stunden einem isostatischen Druck von mindestens 10 MPa bis höchstens 500 MPa und einer Temperatur von mindestens 200° bis höchstens 1 200 °C ausgesetzt wird, wonach der Druck und die Hitze im Autoklav gleichmässig langsam abgebaut werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass am Bauteil eine durchgehende, gleichmässig verteilte Nitridschicht einer Dicke von annähernd 20 μm gebildet wird.

3. Verwendung der im Verfahren nach Patentanspruch 1 gebildeten Nitridschicht als Unterlage für die Auftragung mindestens einer weiteren Härteschicht durch chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung.

30 Claims

1. Process for forming a nitride case in the edge zone of a structural part made of titanium or titanium alloys, characterized in that the chemically untreated structural part is exposed to an isostatic pressure of at least 10 MPa to at most 500 MPa and a temperature of at least 200° to at most 1 200 °C for at least one to at most three hours in an autoclave having an atmosphere consisting of nitrogen gas or gaseous nitrogen compounds, whereafter the pressure and the heat in the autoclave are uniformly slowly reduced.

2. Process according to patent claim 1, characterized in that a continuous, uniformly distributed nitride case of a thickness of approximately 20 microns is formed on the structural part.

3. Use of the nitride case formed in the process according to patent claim 1 as a foundation for the application of at least one further hardened case by chemical or physical gas-phase deposit.

55 Revendications

1. Procédé de formation d'une couche de nitrure dans la zone marginale d'une pièce de titane ou alliages de titane, caractérisé en ce que la pièce est exposée, sans avoir subi de traitement chimique, dans un autoclave avec une atmosphère d'azote ou d'un composé d'azote, pendant au moins une heure et jusqu'à trois heures au plus, à une pression isostatique d'au moins 10 MPa jusqu'à 500 MPa au plus, et à une température d'au moins 200 °C jusqu'à 1 200 °C au plus,

après quoi la pression et la température régnant dans l'autoclave sont ramenées lentement vers le bas.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on forme sur la pièce une couche de nitrure continue, également répartie d'une épais-

seur d'env. 20 μm .

3. Utilisation de la couche de nitrure formée selon le procédé de la revendication 1, comme base pour la formation par dépôt physique ou chimique en phase gazeuse, d'un revêtement d'au moins une couche dure supplémentaire.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

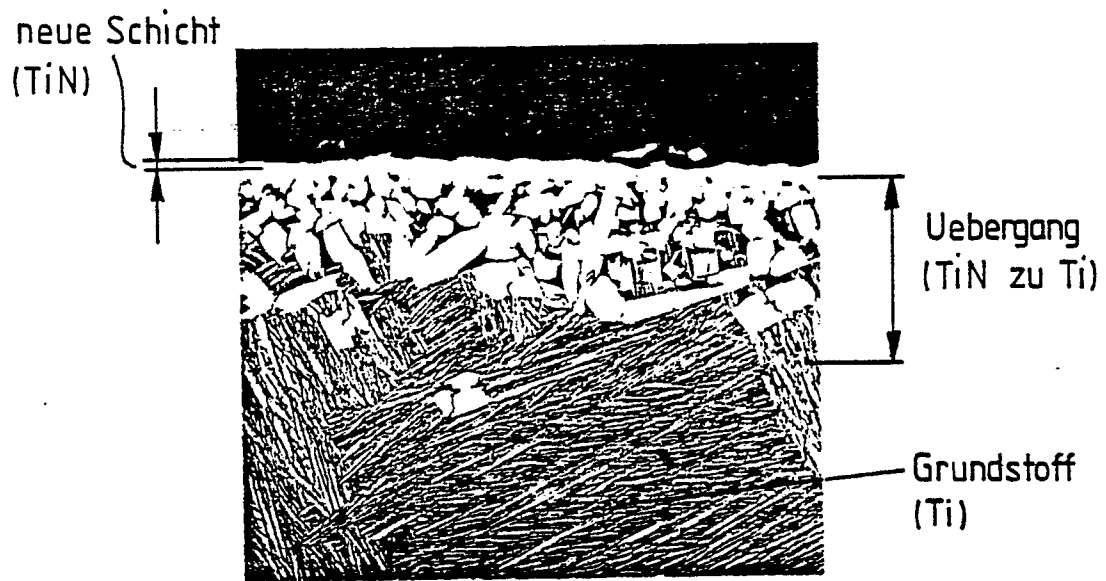


FIG. 1

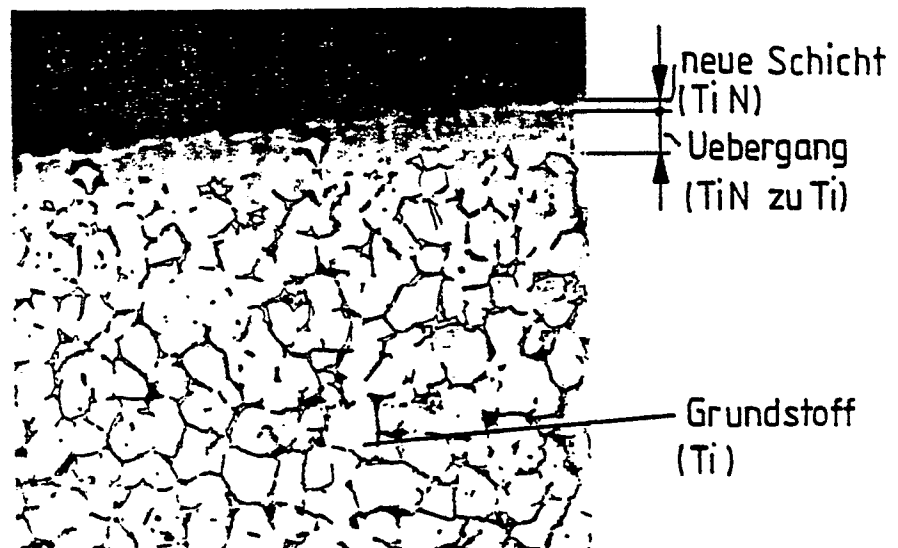


FIG. 2