



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **152 947 B1**

4(51) **C 23 C 8/02**
C 23 C 8/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 23 C / 223 710 1	(22)	04.09.80	(45)	25.03.87
				(44)	16.12.81

(71) siehe (72)

(72) Ibendorf, Klaus, Dipl.-Ing., 2500 Rostock, Friedrichstraße 16; Schröter, Werner, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Pursche, Günter, Prof. Dr.-Ing. habil Dipl.-Ing.; Steinhäuser, Siegfried, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Baldeweg, Horst-Günter, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zum Beschleunigen des Stoffübergangs thermo-chemischer Diffusionsprozesse**

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Beschleunigen thermo-chemischer Diffusionsprozesse bei der Behandlung metallischer Werkstücke, die an der Oberfläche diffusionshemmende Deckschichten, insbesondere stabile Passivschichten, aufweisen, in stoffabgebenden Reaktionsmedien zur Anreicherung eines oder mehrerer Elemente in der Werkstückrandzone, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Werkstückoberfläche durch chemische oder elektrochemische Konversion, die die Beseitigung der diffusionshemmenden Deckschicht beinhaltet, eine Umwandlungsschicht erhält, deren Zerfallstemperatur kleiner oder gleich der Temperatur des thermo-chemischen Diffusionsprozesses ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Werkstücke aus passiven Eisenlegierungen oberflächlich in Ferrooxalat umgewandelt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschleunigen des Stoffübergangs bei thermo-chemischen Diffusionsprozessen, bei denen ein oder mehrere Diffusionselemente in den Randzonen metallischer Werkstoffe durch Reaktion mit vorwiegend gasförmigen Reaktionsmedien angereichert werden, insbesondere bei Legierungen auf Eisenbasis, die an der Oberfläche diffusionshemmende Verbindungsdeckschichten, vorwiegend stabile Passivschichten, aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Beseitigung von diffusionshemmenden Deckschichten, vorwiegend von stabilen Passivschichten, und der Schaffung einer für die thermo-chemische Behandlung geeigneten Oberfläche, insbesondere bei Legierungen auf Eisenbasis, durch Zusätze zum Reaktionsmedium während des Behandlungsprozesses oder durch eine Vorbehandlung sind bereits eine Reihe von Maßnahmen bekannt: z. B. das Aktivieren der Reaktionsatmosphäre mit auf geeigneten Trägern aufgebrachten, als Katalysatoren wirkenden Gemischen aus Aminen, Amiden, Metallen der 1.–8. Gruppe des Periodensystems der Elemente und deren Nitride, Oxide, Sulfide (DE-OS 1521162); das Beimischen von chemisch und/oder physikalisch wirkenden Bestandteilen zur Reaktionsatmosphäre, wie verdampfende Metallverbindungen z. B. in Form von Chloriden, Nitraten, Oxiden sowie Phosphor- und Schwefelverbindungen (DE-OS 1621216); die Zugabe eines Zersetzungsgases zur Reaktionsatmosphäre, das Isopropylalkohol und/oder Methylacetat enthält (DE-OS 2658174); die Zugabe von Schwefelverbindungen zur Reaktionsatmosphäre (DE-OS 1229814); die Zugabe von Sauerstoff zur Reaktionsatmosphäre (DD-WP 115363); die Bauteilvorbehandlung durch mechanische Bearbeitung, wie Läppen, Schleifen, Strahlen (Coppola, V. J.: Metal Progress Vol. 80 Nr. 1 [Juli 1961] S. 83); die Behandlung im Salzbad (DE-OS 1275336); das elektrolytische Aufbringen festhaftender Kupferüberzüge (Jones, B.: Stahl und Eisen 58 [1938] S. 40); das Beizen (DRP 599506); die Erzeugung von als Auflageschichten ausgebildeten Salzsichten durch Behandlung mit nichtreduzierenden Säuren, neutralen Salzen oder Lösungen derselben (DRP 598084).

Alle genannten Möglichkeiten zur Beseitigung der hemmend auf den Behandlungsprozeß wirkenden Deckschichten, vorwiegend der stabilen Passivschichten, besitzen sowohl technisch-technologische als auch ökonomische Nachteile. Ein wesentlicher Nachteil ergibt sich beim Zusatz von Verbindungen zur Reaktionsatmosphäre während des Behandlungsprozesses sowie beim Aktivieren der Atmosphäre durch Katalysatoren dadurch, daß die Konstanthaltung der Reaktionsatmosphäre als Voraussetzung für die Erzielung definiert reproduzierbarer und technisch brauchbarer Ergebnisse nicht gewährleistet ist und weiterhin die Wirksamkeit solcher Zusätze und Katalysatoren durch den Charakter der diffusionshemmenden Deckschicht bestimmt wird. Es wird außerdem eine unerwünschte Einwirkung auf die gesamte Behandlungsanlage, insbesondere auf den Retortenwerkstoff, ausgeübt, die zu einer erheblich verkürzten Lebensdauer und verminderten Zuverlässigkeit der Anlage führen. Ein weiterer Nachteil ergibt sich dadurch, daß die Zugabe von Stoffen zur Reaktionsatmosphäre zur unkontrollierten Entstehung von aggressiven, explosiven und giftigen Verbindungen führen kann. Bei den Vorbehandlungsverfahren ergeben sich Nachteile vor allem durch den Aufwand zu ihrer Realisierung, durch fehlende Meßeinrichtungen zur Bestimmung des Oberflächenzustandes vor, während und nach der Entfernung der Deckschichten, vorwiegend der stabilen Passivschichten, und der möglichen Neubildung dieser Schichten während der Lagerung der Bauteile bis zur thermo-chemischen Behandlung.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln, welches ermöglicht, daß bei vorgegebenen Reaktionsbedingungen der den Schichtbildungs- und -wachstumsvorgang bestimmende Stoffübergang bei der thermo-chemischen Behandlung metallischer Werkstoffe, insbesondere der Legierungen auf Eisenbasis, die an der Oberfläche diffusionshemmende Verbindungsdeckschichten, vorwiegend stabile Passivschichten, aufweisen, wesentlich beschleunigt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Oberfläche metallischer Werkstoffe, insbesondere die von Legierungen auf Eisenbasis, die diffusionshemmende Verbindungsdeckschichten, vorwiegend stabile Passivschichten, aufweist, vollständig oder partiell in einen Zustand zu überführen, der eine Beschleunigung des bei thermo-chemischen Behandlungen stattfindenden Stoffübergangs bewirkt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß vor der thermo-chemischen Behandlung eine Umwandlungsschicht (Konversionsschicht) auf der Metalloberfläche erzeugt wird, die bis zum Erreichen der Behandlungstemperatur der thermo-chemischen Behandlung zerfällt. Die Umwandlungsschicht wird chemisch oder elektrochemisch nach bekannten Verfahren erzeugt. Mit der Bildung der Umwandlungsschicht ist die Beseitigung der vorhandenen diffusionshemmenden Deckschicht verbunden.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die gebildete Umwandlungsschicht eine Neubildung der diffusionshemmenden Deckschicht verhindert und die so behandelten Werkstücke bei Temperaturen um Raumtemperatur unbegrenzt bis zur thermo-chemischen Behandlung lagerfähig sind. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Metalloberfläche partiell mit der Umwandlungsschicht versehen werden kann, wodurch bei der anschließenden thermo-chemischen Behandlung erfindungsgemäß nur dort ein beschleunigter Stoffübergang erfolgt, wo die Bildung der Umwandlungsschicht stattgefunden hat.

Die Aktivierung der Oberfläche erfolgt während der Erwärmung auf Behandlungstemperatur dadurch, daß die Umwandlungsschicht dabei unter Zersetzung in die Gasphase übergeht. Eine zusätzliche energetische Aktivierung erfolgt dadurch, daß mit der Beseitigung der Umwandlungsschicht chemische Bedingungen abgebrochen werden und damit die Oberflächenenergie erhöht wird. Eine weitere zusätzliche Aktivierung wird geometrisch durch eine erhöhte Mikrorauheit der Oberfläche, die durch den Bildungs- und Zerstörungsmechanismus der Umwandlungsschicht bedingt ist, bewirkt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel weiter erläutert werden. Auf der Oberfläche eines auf Verschleiß beanspruchten Bauteiles aus dem rost- und säurebeständigen Stahl X8CrNiTi 18.10 wird eine Ferrooxalatschicht durch Tauchen in einen wäßrigen Elektrolyten bei einer Temperatur von 60°C erzeugt, der im wesentlichen folgende Komponenten enthält: Oxalsäure, Natriumchlorid, Natriumfluorid, Natriumthiosulfat, Ammoniummolybdat. Mit diesem Elektrolyten lassen sich Oxalatschichten auf allen Legierungen auf Eisenbasis unabhängig von ihrem Gehalt an Legierungselementen innerhalb weniger Minuten erzeugen. Nach einer anschließenden Gaskarbonitrierbehandlung Ammoniak plus Stadtgas im Mischungsverhältnis 5:1 von 3 h bei 55°C wurden im Ergebnis der Oberflächenhärtemessung und der Auswertung von Härte-Tiefe-Verläufen folgende Kennwerte ermittelt:

Werkstoff: X8CrNiTi 18.10		
	ohne Vorbehandlung	oxaliert
Oberflächenhärte HV 0,3	305	1 240
Nitriertiefe (Kernhärte + 50 HV 0,1) in μm	—	80