(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **157324 B**

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **3568/80**

(51) Int.Cl.[4] **C 23 C 8/80**

(22) Indleveringsdag: **19 aug 1980**

(41) Alm. tilgængelig: **24 feb 1981**

(44) Fremlagt: **11 dec 1989**

(86) International ansøgning nr.: **-**

(30) Prioritet: **23 aug 1979 DE 2934113**

(71) Ansøger: ***DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; Weissfrauenstrasse 9; D-6000 Frankfurt 1, DE**

(72) Opfinder: **Helmut *Kunst; DE, Christian *Scondo; DE**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) Fremgangsmåde til forhøjelse af korrosionsmodstandsdygtigheden af nitrerede genstande af jernmaterialer

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2513302, 2639244

(57) Sammendrag:

3568-80

Til forhøjelse af korrosionsmodstandsdygtigheden af nitrerede genstande af jernmaterialer, der er anvendelig til alle jern- og ståltyper, gennemføres der i tilslutning til nitreringstrinnet en oxidationsbehandling, der ifølge opfindelsen sker under et tidsrum fra 15 til 50 minutter i et oxiderende saltbad.

Saltbadene består fortrinsvis af alkalihydroxider med 2 til 20% alkalinitrat.

DK 157324 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til forhøjelse af korrosionsmodstandsdygtigheden af nitrerede genstande af jernmaterialer gennem en i tilslutning til nitreringen gennemført oxidationsbehandling i et saltbad.

Ved nitrering af genstande af jernmaterialer forhøjes også deres korrosionsmodstandsdygtighed bortset fra rust- og syrebestandig stål. Dette forhold har været kendt længe. Den fremkomne virkning er uafhængig af den anvendte nitreringsmetode (saltbads-, korttidsgas-, pulver-, plasmanitrering). En undtagelse udgør her kun den såkaldte klassiske gasnitrering i ammoniak, ved hvilken det fremkomne forbindelsesområde i almindelighed slides af.

Ved den industrielle anvendelse af nitrering til forbedring af slidegenskaberne og forhøjelse af holdbarheden, som den nu udøves, betragtes forbedringen af korrosionsegenskaberne som en velkommen bivirkning. Der kendes dog intet tilfælde, hvorved nitreringen udelukkende anvendes med det formål at forhøje korrosionsmodstandsdygtigheden. Dertil kendes mere virksomme metoder såsom f.eks. forkromning og lignende.

Under betegnelsen specialblåning kendes i teknikken en kombination af nitrering og damppåføring. Denne fremgangsmåde tjener udelukkende til forbedring af hårdt støbejerns slidegenskaber og består af en kombination af den såkaldte klassiske gasnitrering med en damppåføring ved relativ høj temperatur. Yderligere vides det også, at denne behandling fører til en forbedret oxidationsmodstandsdygtighed. Den kendte fremgangsmåde er dog kun meget begrænset anvendelig, nemlig kun til den nævnte materialegruppe.

I GB patentskrift nr. 794.806 beskrives en fremgangsmåde til forhøjelse af gnidningskoefficienten af koblingsskiver, ifølge hvilken man efter hærdning afkøler i et saltbad af alkalimetalnitrater og derved opnår et relativt tykt oxidlag, der ganske vist bevirker en forbedring af gnidningskoefficienten, men ikke medfører no-

gen forbedring af korrosionsegenskaberne.

I US patentskrift nr. 2.513.302 beskrives efterbehandling af ståldele i et oxiderende saltbad i 5-30 minutter. Ved denne fremgangsmåde anvendes imidlertid giftige dichromatbade, og der kan kun behandles austenitisk stål med højt chromindhold.

Fra US patentskrift nr. 2.639.244 kendes en fremgangsmåde til efterbehandling af nitrerede metaldele i et saltbad, indeholdende 85-95% nitrat, hvilket kan medføre små eksplosioner med cyanid- og cyanatholdige saltrester.

Hensigten med opfindelsen var derfor at finde en fremgangsmåde til forhøjelse af korrosionsmodstandsdygtigheden af nitrerede genstande af jernmaterialer ved en oxidationsbehandling i et saltbad i tilslutning til nitreringstrinnet, som er anvendelig til alle jernmaterialer.

Dette blev ifølge opfindelsen løst ved, at oxidationsbehandlingen udføres i et oxiderende saltbad af alkalimetalhydroxider med 2-20% alkalimetalnitrat med en varighed på 15 til 50 minutter. Fortrinsvis gennemføres oxidationsbehandlingen i 25 til 45 minutter. Det har vist sig gunstigt at udføre oxidationsbehandlingen ved 250°-450°C,

Det har derved fuldstændigt overraskende vist sig, at korrosionsmodstandsdygtigheden af genstande, der blev nitreret og derpå ved behandling i et oxiderende saltbad oxideret, ligger væsentligt over korrosionsmodstandsdygtigheden af kun nitrerede genstande og ofte også overgår korrosionsmodstandsdygtigheden af forkromede genstande.

Fra DE-OS 2514398 kendes et oxiderende saltbad til efterbehandling og til afkøling af badnitrerede genstande, der formår at tilintetgøre de ringe cyanid- og cyanatmængder, der er medført fra nitrersaltbadet. Dertil er det nødvendigt at lade de nitrerede dele være så længe i dette bad, at afgiftningsreaktionen er forløbet fuldstændigt. Denne reaktions varighed

er afhængig af temperaturen og ligger mellem ca. 5 minutter (temperatur 200°C) og nogle sekunder (400°C). Under alle omstændigheder lader man derfor til afkøling og efterbehandling kun delene blive i badet til de har antaget badets temperatur, dvs. maksimalt 10 minutter. En mærkbar forbedring af korrosionsmodstandsdygtigheden kan ikke erkendes herved.

Det har fuldstændigt overraskende vist sig, at for genstande, der forbliver i længere tid i et sådant bad, stiger korrosionsmodstandsdygtigheden ganske betydeligt.

Det følgende eksempel viser fordelene ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen:

Der blev gennemført en saltsprøjteundersøgelse efter de kendte metoder på prøver af ståltyperne C 15 og 42 CrMo 4, der var ubehandlede, saltbadnitrerede og afkølede efter den kendte fremgangsmåde og saltbadsnitrerede og efterbehandlede ifølge den omhandlede fremgangsmåde.

Der blev målt tidsforløbet i timer indtil den første fremkomst af rustspor.

Ståltype	C 15	42 CrMo 4
Ubehandlet.	22 t	41 t
Saltbadnitreret, afkølet i vand henholdsvis olie	132 t	176 t
Saltbadnitreret, afkølet i et saltbad på basis af alkalimetalhydroxid og -nitrat, hvor indholdet af alkalimetalnitrat er mellem 2 og 20%		
Behandlingsvarighed: 35 minutter, temp.: 350°C	236 t	300 t
Hårdtforchromet	190-220 t	190-220 t

Der blev opnået lignende tal ved andre korrosionsprøver (varmtvands-, havvandsprøve).

Gennemførelsen af den omhandlede oxidationsbehandling sker lettest ved kombinationen mellem nitrerings- og oxidationssaltbad, eftersom genstandene i dette tilfælde ganske enkelt kan flyttes. Genstandene bliver hensigtsmæssigt mellem 25 og 45 minutter i oxidationssaltbadet og afkøles derpå i vand til stuetemperatur.

Det er uden betydning for udfaldet af oxidationsbehandlingen i tilslutning til nitreringen, hvilken nitreringsmetode der vælges. Oxidationen i saltbad kan også gennemføres i tilslutning til pulver-, korttidsgas- eller glimnitrering. Dog er arbejdsgangen da mere omstændelig eftersom en direkte flytning fra nitrermediet til det oxiderende saltbad ikke er mulig.

De følgende udførelseseksempler belyser fremgangsmåden ifølge opfindelsen nærmere:

Eksempel 1.

Bøjede blikgenstande ca. 120 mm lange og 60 mm brede af ståltypen C 15 blev nitreret i 45 minutter i et saltbad med badsammensætningen 37,6% cyanat og 1,8% cyanid (resten alkali) ved 580°C. Derpå blev de efterbehandlet oxiderende i 25 minutter ved 350°C i et saltbad med sammensætningen 37,4 vægt% natriumhydroxid, 52,6 vægt% kaliumhydroxid og 10,0 vægt% natriumnitrat.

Eksempel 2.

Stænger med en længde på 450 mm og 18 mm tværsnit af ståltypen 42 CrMo 4 blev nitreret i 120 minutter ved 570°C i en gasblanding med sammensætningen 50% ammoniak og 50% endogas (ca. 50% N_2, ca. 30% H_2, ca. 20% CO).

Efter udtagning af genstandene fra nitrerovnen blev de efterbehandlet oxiderende i 40 minutter ved 400°C i et saltbad med sammensætningen som i eksempel 1. Derpå blev de afkølet i vand ved 30°C.

Eksempel 3.

Værktøj af koldt forarbejdet stål blev i 240 minutter under nitrogen ved 530°C udsat for en glimudladning. Derpå blev de efterbehandlet oxiderende i 30 minutter ved 330°C i et saltbad med sammensætningen som i eksempel 1.

Ved alle eksempler blev der foretaget korrosionsundersøgelser, der i alle tilfælde viste en væsentligt

forøget korrosionsmodstandsdygtighed i forhold til den kun nitrerede tilstand.

Til fremgangsmåden ifølge opfindelsen er der blevet afprøvet saltbade, der består af en blanding af alkalimetalhydroxider, under tilsætning af 2 til 20% af et alkalimetalnitrat. Den oxiderende behandling sker med fordel ved temperaturer fra 250 til 450°C.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til forhøjelse af korrosionsmodstandsdygtigheden af nitrerede genstande af jernmaterialer ved en oxidationsbehandling i et saltbad i tilslutning til nitreringstrinnet, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsbehandlingen sker i et oxiderende saltbad af alkalimetalhydroxider med 2 til 20% alkalimetalnitrat under et tidsrum fra 15 til 50 minutter.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsbehandlingen gennemføres på 25-45 minutter.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsbehandlingen gennemføres ved temperaturer fra 250 til 450°C.