



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 602 A5

⑤① Int. Cl.: C 23 C 8/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	335/82	⑦③ Inhaber:	M.A.N. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Aktiengesellschaft, München 50 (DE)
②② Anmeldungsdatum:	20.01.1982		
③③ Priorität(en):	06.02.1981 DE 3104111 04.03.1981 DE 3108160	⑦② Erfinder:	Mühlratzer, August, Dr. Dipl.-Chem., Gilching (DE) Zeilinger, Hans, Dr.-Ing., Puchheim/Bahnhof (DE) Stemmler, Bruno, Dr. rer. nat., Karlsfeld (DE)
②④ Patent erteilt:	29.03.1985		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	29.03.1985	⑦④ Vertreter:	Dipl.-Ing. H.R. Werffeli, Zollikerberg

⑤④ Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten auf chrom- und/oder nickellegierten Stählen. Das Werkstück wird mechanisch und im Falle von Chrom enthaltenden Stählen auch chemisch mit Wasserstoff vorbehandelt. Nach der Vorbehandlung schliesst sich ein Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 480 und 800°C an. Als Oxidationsmittel dient vorzugsweise Wasserdampf mit einem Partialdruck von etwa 20 mbar. Die auf diese Weise erhaltene Oxidschicht bildet eine dichte Barrierschicht die eine Weiteroxidation des Werkstückes z.B. bei thermischen Prozessen hemmt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten auf Gegenständen, bei dem der Gegenstand nach einer Vorbehandlung einem Oxidationsprozess unter erhöhter Temperatur unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Anwendung des Verfahrens für Gegenstände aus chrom- und/oder nickellegierten Stählen der Gegenstand einer mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlung unterworfen wird, und dass der anschliessende Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 480 und 800°C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle der Chrom enthaltenden Stähle die Vorbehandlung in einer mechanischen und einer anschliessenden Glühbehandlung unter Wasserstoff besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Oberflächenbehandlung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die der Temperatur für den nachfolgenden Oxidationsprozess annähernd gleich ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel CO_2 ist und der CO_2 -Partialdruck, bezogen auf Normalbedingungen, niedriger als 50 mbar, vorzugsweise etwa 10 mbar ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Wasserdampf ist und der Wasserdampf-Partialdruck, bezogen auf Normalbedingungen, niedriger als 100 mbar, vorzugsweise etwa 20 mbar ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in einem inerten Trägergas, vorzugsweise Edelgas, wie Argon oder Helium über den zu beschichtenden Gegenstand geleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsdauer je nach gewünschter Schichtdicke zwischen 2 und 8 Stunden beträgt, und die Oxidschichtdicke unter 4 μm vorzugsweise unter 3 μm liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, unter Anwendung eines Gegenstandes aus Chromnickelstahl, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung etwa 2 Stunden mit H_2 bei 800° reduziert wird und anschliessend einem etwa 4stündigen Oxidationsprozess bei 800°C mit etwa 20 mbar Wasserdampf in Edelgas unterworfen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 und unter Anwendung eines Gegenstandes aus Chromstahl, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung einer 4- bis 8stündigen Oxidationsbehandlung mit etwa 20 mbar Wasserstoff in Argon bei 600°C bis 800°C unterworfen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 und unter Anwendung eines Gegenstandes aus Nickelstahl, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung einem etwa 8stündigen Oxidationsprozess bei 500°C mit etwa 20 mbar Wasserdampf in Edelgas unterworfen wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten auf einem metallischen Gegenstand, bei dem der Gegenstand nach einer Vorbehandlung einem Oxidationsprozess unter erhöhter Temperatur unterzogen wird.

In der chemischen Verfahrenstechnik, bei thermischen Prozessen sind Werkstoffe von auf erhöhter oder hoher Temperatur befindlichen Komponenten häufig aggressiven

Atmosphären ausgesetzt, die zu Werkstoffschädigungen führen können. Zu nennen ist vor allem die katastrophale Oxidation bzw. Korrosion unter dem Einfluss von Schwefel-, Kohlenstoff- oder Halogen abgebenden Stoffen.

5 Eine bekannte Methode, Werkstoffe bzw. Gegenstände gegen den Eintritt von Fremdelementen zu schützen, besteht darin, die Oberfläche des entsprechenden Gegenstandes mit einer Oxidschicht zu versehen.

Bei dem bekannten Verfahren wird die Oxidschicht auf 10 den Gegenstand einfach dadurch erhalten, dass der Gegenstand der Atmosphäre des betreffenden thermischen Prozesses unter den dem Prozess zugrundeliegenden physikalischen Bedingungen ausgesetzt wird.

Ein derartiges Verfahren eignet sich jedoch nicht zur 15 Anwendung auf Fälle, bei denen der Gegenstand extremen Bedingungen, insbesondere starker korrosiver Belastung bei erhöhten Temperaturen, ausgesetzt wird, wie es z.B. bei thermisch-chemischen Verfahren der Fall ist.

Die mit dem bekannten Verfahren hergestellten Schichten 20 weisen keine ausreichende Dichtheit und ausserdem keine genügende mechanische und chemische Stabilität auf. Unter relativ geringen Beanspruchungen bilden sich nämlich bereits Risse in der Schutzschicht oder die Schicht platzt sogar ab, oder sie wird durch aggressive Bestandteile der 25 Prozessatmosphäre ständig lokal zerstört.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren dahingehend zu verbessern, dass die Oxidschicht einen wirkungsvollen Schutz gegen die Einwirkung von 30 Fremdelementen, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Halogene und Kohlenstoff, auch bei höheren Temperaturen, bietet.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass unter Anwendung eines Gegenstandes aus chrom- und/oder 35 nickellegierten Stählen der Gegenstand einer mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlung unterzogen wird, und dass der anschliessende Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 480 und 800°C durchgeführt wird.

Durch das niedrige Oxidationspotential ist eine selektive 40 Oxidation möglich, mit der bei entsprechender Wahl des Partialdruckes des Oxidationsmittels erreicht werden kann, dass nur einzelne Elemente, vorzugsweise nur ein Element aus dem zu behandelnden Werkstoff in den Oxidationsprozess eingeht.

Bei chrom- und/oder nickellegierten Stählen konnte 45 durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens beobachtet werden, dass eine Oxidation desjenigen Bestandteiles stattfindet, der das Oxid mit dem niedrigsten Zersetzungsdruck bildet, nämlich Chrom bzw. Eisen. Darüber hinaus führt das niedrige Oxidationspotential zu einer kinetischen Kontrolle der Oxidbildung, d.h., zu einem langsamen Wachstum der Oxidschicht und damit zu deren gleichmässigen Ausbildung. Diese Schichtbildung wurde im Falle der 50 chromlegierten Stähle auch dadurch begünstigt, dass in diesen Legierungen eine relativ gute Chrombeweglichkeit gegeben ist. Durch diese Chrombeweglichkeit erfolgt ein gewisser Nachschub von Chrom aus dem inneren Bereich an die Oberfläche, der zur Bildung einer kompakten Cr_2O_3 -Schutzschicht beiträgt.

60 Auf nickellegierten Stählen bilden sich dichte Fe_3O_4 -Schichten.

Untersuchungen haben ergeben, dass diese Oxidschichten gleichmässige, dichte Überzüge ergeben, die den Zutritt von Sauerstoff, Schwefel, Halogen oder Wasserstoff sowie von 65 anderen Elementen zum Werkstoff und damit eine Weiterkorrosion in befriedigender Weise hemmen, und zwar auch bei erhöhten Temperaturen. Die Schichten bilden somit einen guten Schutz gegen Weiteroxidation, gegen Aufkoh-

lung, sowie gegen Schwefelwasserstoff-, Schwefeloxid- und Halogenkorrosion. Die Schichten zeigen auch eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte mechanische und chemische Stabilität auf.

Die Qualität der Schutzschicht lässt sich weiterhin verbessern, indem der Gegenstand einer mechanischen Vorbehandlung, wie z.B. einer Kaltverformung und unter Umständen anschliessend einer Glühbehandlung unter Wasserstoff unterworfen wird.

Die mechanische Behandlung, die Schleifen, Honen, Walzen oder Kugelstrahlen sein kann, bewirkt im Zusammenhang mit der nachfolgenden Temperaturbehandlung eine Verfeinerung der Korngrößen an der Gegenstands Oberfläche und damit eine Erhöhung der Beweglichkeit der zu oxidierenden Legierungskomponente.

Bei Chromstählen wird diese in der anschliessenden chemischen Vorbehandlung dahingehend ausgenutzt, dass die durch den Wasserstoff im Glühvorgang hervorgerufene Cr-Segregation der Legierung eine bemerkenswerte Anreicherung von Chrom im Oberflächenbereich bewirkt. Auf einer derart vorbehandelten, für den Oxidationsvorgang direkt zugänglich gemachten chromangereicherten Oberfläche läuft eine über die Fläche annähernd homogen verteilte Oxidation ab, die zu einer sehr dichten und gut haftenden und damit mechanisch sehr stabilen Barrierschicht führt.

Bei chromfreien Nickelstählen führt eine mit dem Oxidationsprozess gekoppelte Umwandlung des kubischraumzentrierten in das flächenzentrierte Gitter zu einer Anpassung des Metallgitters an das flächenzentrierte Oxidgitter und damit zu einer verbesserten Haftung. Die auf den unmittelbar unterhalb der Oxidschicht befindlichen Legierungsbereich beschränkte Gitterumwandlung wird durch die oxidationsbedingte Eisenverarmung — entsprechend einer Nickelanreicherung — bedingt.

Der Glühvorgang wird vorzugsweise bei einer Temperatur durchgeführt, die der Temperatur für den nachfolgenden Oxidationsprozess annähernd gleich ist. Dieses hat den Vorteil, dass die beiden temperaturabhängigen Verfahrensschritte zügig hintereinander durchgeführt werden können.

Für den Oxidationsprozess kann CO_2 als Oxidationsmittel verwendet werden. Dadurch kann das Hilfsgleichgewicht $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ zur Herabsetzung des Sauerstoffpartialdruckes ausgenutzt werden.

Ein bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserdampf. Mit Wasserdampf kann unter dem Hilfsgleichgewicht $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ein noch niedrigeres Oxidationspotential als im Falle von CO_2 erreicht werden. Die Verwendung dieses Oxidationsmittels hat in Verbindung mit der Wasserstoffreduktion als Vorbehandlung den weiteren Vorteil, dass zwischen der chemischen Vorbehandlung und dem Oxidationsprozess kein Spülvorgang eingesetzt werden muss. Der hierbei während der Oxidation vorhandene Überschuss von Wasserstoff wirkt sich sogar noch positiv auf den Prozess aus, indem dieser Wasserstoff eine weitere Herabsetzung des Sauerstoff-Partialdruckes hervorruft.

Um eine Durchführung des Oxidationsprozesses unter vermindertem Druck und damit die Verwendung von Vakuumapparaten zu vermeiden, wird vorgeschlagen, das Oxidationsmittel in einem inerten Trägergas, vorzugsweise einem Edelgas, insbesondere Helium oder Argon, über den zu be-

schichtenden Gegenstand zu leiten. Das Oxidationsmittel kann dabei vorzugsweise in einem geschlossenen Kreislauf aber auch in einer teilgeschlossenen oder offenen Betriebsweise geführt werden.

- 5 Bei der Verwendung von CO_2 als Oxidationsmittel wird ein Oxidationspotential von unter 50 mbar, vorzugsweise etwa 10 mbar verwendet, während der Wasserdampfpartialdruck niedriger als 100 mbar ist, wobei diese Werte auf Normalbedingungen bezogen sind. Besonders vorteilhaft ist
- 10 die Anwendung des Oxidationsprozesses mit Wasserdampf unter einem Partialdruck von etwa 20 mbar. Diese Bedingungen lassen sich direkt bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur erreichen.

Es ist vorteilhaft, wenn die Oxidschichtdicke unter $4\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $2\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Eine derartige Schicht ist gegenüber Spannungen und anderweitigen Beanspruchungen resistent und demzufolge stabil.

Ausführungsbeispiele:

20

Beispiel 1

Zur Beschichtung eines Chromnickelstahles (18% Cr, 11% Ni) wurden folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

- a) Zunächst wurde die Oberfläche mechanisch durch
- 25 Schleifen (Körnung 320), Honen oder Kugelstrahlen vorbehandelt.
- b) Danach wurde der Gegenstand bei 800°C 2 Stunden lang mit H_2 reduziert, und anschliessend mit Argon gespült,
- c) hierauf wurde der Oxidationsprozess bei der gleichen
- 30 Temperatur, also 800°C mit 20 mbar Wasserdampf in Argon eingeleitet.
- d) Nach einem 4stündigen Oxidationsprozess wurde eine dichte, wenig Fe enthaltende Cr_2O_3 -Schicht von 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$ erhalten.

35

Beispiel 2

Ein Gegenstand aus einem 7%igen Chromstahl wurde einer mechanischen Vorbehandlung wie im Beispiel 1, Verfahrensschritt a) unterzogen.

- 40 c) Danach wurde die Oberfläche bei 680°C mit 20 mbar Wasserdampf in Argon oxidiert.
- d) In diesem Fall konnte in 6 Stunden eine kompakte, haftere FeCr_2O_4 -Schicht von 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden.
- 45 Die anzuwendende Oxidationstemperatur hängt von der Chromkonzentration ab. Sie ist umso höher zu wählen, je höher der Chromgehalt ist.

50

Beispiel 3

Es wurde ein Gegenstand aus einem 18%igen Nickelstahl mit der gleichen Vorbehandlung wie im Beispiel 2 verwendet. Die Oxidation wurde bei 500°C durchgeführt.

- Der Wasserdampf-Partialdruck betrug 20 mbar. Die
- 55 Schichtdicke der dichten Fe_3O_4 -Schicht betrug nach 8 Oxidationsstunden ebenfalls 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$.

In allen Fällen konnte festgestellt werden, dass die Oxidschicht eine hohe Stabilität hatte und einen bemerkenswerten Schutz gegen Weiteroxidation, Schwefel- und Halogenkorrosion, Aufkohlung und Wasserstoffversprödung bewirkt.

60