

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 248 431**  
**A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87108108.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 C 8/02

(22) Anmeldetag: 04.06.87

(30) Priorität: 04.06.86 PL 259905

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.12.87 Patentblatt 87/50(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT(71) Anmelder: Politechnika Krakowska im. Tadeusza  
Kosciuszki  
ul. Warszawska 24  
31-155 Krakow(PL)(71) Anmelder: Fabryka Samochodow Malolitrzowych  
"Polmo"  
Zaklad nr 1  
Bielsko-Biala(PL)(72) Erfinder: Janczur, Czeslaw  
ul. Mazowiecka 117/83  
Krakow(PL)(72) Erfinder: Szalc, Janusz  
ul. Czajkowskiego 36/29  
Krosno(PL)(72) Erfinder: Rog, Stanislaw, Dr. Ing. Mech.  
ul. Biernackiego 17/36  
Krakow(PL)(72) Erfinder: Stolarski, Boleslaw, Doz. Dr.-Ing. Mech.  
ul. L. Buczynskiego 15  
Krakow(PL)(72) Erfinder: Szolucha, Zygmunt, Dipl.-Ing. Mech.  
ul. Podgorze 17/50  
Bielsko-Biala(PL)(72) Erfinder: Kuklewicz, Adam  
ul. Podgorze 14/27  
Bielsko-Biala(PL)(72) Erfinder: Baran, Ryszard, Dr. Ing. Mech.  
ul. Solna 7/43  
Bielsko-Biala(PL)(72) Erfinder: Malarz, Wieslaw, Dipl.-Ing. Mech.  
ul. Wisniowa 12/12  
Bielsko-Biala(PL)(72) Erfinder: Mysliwy, Tadeusz, Dipl.-Ing. Chem.  
ul. K. Marksa 38  
Krosno(PL)(72) Erfinder: Pasich, Jerzy, Dipl.-Ing. Mech.  
Os. Zlotego Wieku 65/47  
Krakow(PL)(74) Vertreter: Schrimpf, Robert et al,  
Cabinet Regimbeau 26, Avenue Kléber  
F-75116 Paris(FR)

(54) Verfahren zur Herstellung von oberen Schichten an den feuerfesten sowie korrosionsfesten insbesondere austenitischen Stählen.

(57) Die Erfindung betrifft die Technologie des Gasnitrierens bzw. der derivativen Behandlung des Nitrierens, der durch Oxidenschicht passivierten Stähle. Das Verfahren charakterisiert sich dadurch, dass vor der chemisch thermischen Behandlung die Flächen, auf welchen die Schicht mit den erhöhten phisikalisch-chemischen Eigenschaften hergestellt werden soll, depassiviert und chemisch aktiviert und dann galvanisch mit dem Eisenschicht beschichtet werden.

EP 0 248 431 A2

Verfahren zur Herstellung von oberen Schichten an  
den feuerfesten sowie korrosionsfesten insbesondere  
austenitischen Stählen

Die Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung der oberen Diffusionsschicht mit erhöhten physikalisch-chemischen Eigenschaften, der im chemisch-thermischen Prozess in Gasatmosphäre erreichten Schicht durch Nitrieren bzw. die dem Nitrieren derivativen Behandlungen, an den Elementen aus feuerfestem Stahl bzw. Korrosionsfestem Stahl. Die Erfindung betrifft insbesondere den Stahl mit austenitischer Struktur.

Für die erfolgreiche Durchführung der chemisch-thermischen Behandlung der genannten Stähle ist die Beseitigung der passiven Oxidschicht, die an den Elementen in Umweltemperatur gebildet werden und insbesondere im Laufe der Wärmeprozesse der chemisch-thermischen Behandlung erforderlich. Die Oxidschicht, insbesondere der Chromoxides charakterisiert sich durch Stabilität und ist diffusionsundurchdringend. Beim Nitrieren und in den derivativen Prozessen entsteht die Oxidschicht in Resultat /in Folge/ der minimalen Aufeuchtung der nitrierenden Atmosphäre als auch Spurengehalt der Sauerstoffes. In bisherigen Methoden des Nitrierens und in den derivativen Prozessen sind für Beseitigung der Oxide die Depassivatoren verwendet, z.B.  $\text{HF}$ ,  $\text{MBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sowie andere Halogenidverbindungen als Zusätze

für Gasatmosphäre. Diese Verbindungen charakterisieren sich durch hohe Giftigkeit was über die technisch-ökologische Beschwerlichkeit des Prozesses entscheidet. Ausserdem verursachen die in die Gasatmosphäre eingeführten Depassivatoren die Depassivierung der inneren Flächen der Anlage vor allem der Retorte, in der der Prozess verläuft.

Die ganze Fläche der chemisch-thermisch behandelten Elemente wird depassiviert. Der andere Nachteil der Verwendung der Depassivatoren besteht in der Kondensation und in ihrer Ablagern in Installation an den Stellen mit Temperatur niedriger als  $300^{\circ}\text{C}$ , was die Veränderung der Verläufe und Unstabilität des Prozesses verursacht.

Es ist auch das Verfahren zum Sulfonitrieren, in dem der Zusatz von Schwefeldämpfen in die Atmosphäre der teilweise dissoziierten Ammoniakgas beeinflusst reduziertweise die Passivität der Oxidschicht, bekannt - was die Stickstoffdiffusion eindringend des behandelten Elementes erleichtert. Dieses Verfahren ist aber für austenitische Stähle wenig erfolgreich.

Das Verfahren gemäss der Erfindung eliminiert die dargestellten technologischen Nachteile. Zu diesem Zweck wird vor der chemisch-thermischen Behandlung die Fläche, auf welcher die obere Diffusionsschicht hergestellt werden soll, depassiviert und chemisch aktiviert und dann galvanisch mit der Eisenschicht

Ventilteller wird mit Oxidschicht überzogen, die die Diffusion unmöglich macht. Es ist günstig in Hinsicht auf Nichtsenkung der Tellerfestigkeit auf Korrosionswirkung des Abgases während des Ventilbetriebes.

Der beigelegte Aufnahme stellt in Vergrößerung 500 x den metallgraphischen Schliff des Ventilschaftes dar. Die Diffusionsschicht 1 mit Dicke von 0,026 mm, die nitrierende Eisenschicht 2 umfasst, befindet sich über der Unterlageschicht 3 mit den verschwindenden Diffusionsspuren. Die vorgenommenen Messungen der Härte haben aufgezeigt:

Für Diffusionsschicht 1	1030 HV0,02
- Unterlage 3	680 HV00,2
- Kern	370 HV00,2

beschichtet. Die hergestellte Eisenschicht bildet keine Hemmung für Diffusion vom Stickstoff und anderen Elementen. Das Verfahren ist ungiftig und ermöglicht die Erreichung der oberen Diffusionsschicht am ganzen Element bzw. gewählten Flächen des Elementes. Der andere Vorteil der Erfindung ist die vergrößerte Diffusionsgeschwindigkeit vom Stickstoff im Stahl sowie Wiederholung der erreichten Schichte im Vergleich mit anderen Methoden, was die günstigen Bedingungen für Verwendung in der Serienfertigung bildet.

Verfahren gemäß der Erfindung wird durch Beschreibung des beispielweisen Prozesses zur Herstellung der nitrierenden Schicht am Schaft des Auslassventiles des Verbrennungsmotors näher dargestellt. Der Ventil ist aus dem austenitischen Stahl der Gattung 50H21G9N4 ausgeführt. Nach der endgültigen mechanischen Behandlung des Schaftes ist der entfettende Ventil der elektrochemischen Aktivierung im Natriumglukonatbad unterworfen. Dann wird das galvanische Vereisenen des Ventilschaftes zwecks Erreichung des Eisenüberzuges mit den Dicken von 0,002 mm durchgeführt. Die folgende Operation nach Trocknung des Ventiles ist die chemisch-thermische Behandlung des Gasnitrierens. Der Ventil wird in der hermetischen Retorte, die mit der Gasanlage vom Ammoniak verbunden ist, angeordnet. Das Ofentempeln in Temperatur von 575°C während der 2 Stunden verursacht die Herstellung der verschleiss- und schmierbeständigen Schicht am Schaft, und der

- 5 -

## Der Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von oberen Schichten an den feuerfesten sowie korrosionsfesten, insbesondere austenitischen Stählen durch Gasnitrieren bzw. derivative Behandlungen, dadurch gekennzeichnet, dass vor der chemisch-thermischen Behandlung die Flächen, auf welchen die obere Schicht gebildet werden soll, depassiviert werden und chemisch aktiviert und dann galvanisch mit Eisenschicht beschichtet werden.

1/1

