

①² **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②¹ Anmeldenummer: **89115665.5**

⑤¹ Int. Cl.⁵: **C23C 8/02 , C23C 22/83**

②² Anmeldetag: **25.08.89**

③⁰ Priorität: **10.09.88 DE 3830848**

⑦¹ Anmelder: **BÖHLER AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Hansaallee 321**  
**D-4000 Düsseldorf 11(DE)**

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.03.90 Patentblatt 90/12**

⑦² Erfinder: **Pauls, Jochen O., Dipl.-Ing.**  
**Frankenweg 1**  
**D-4005 Meerbusch(DE)**

⑥⁴ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑤⁴ **Verfahren zum Beschichten metallischer Gegenstände und nach diesem Verfahren beschichteter Gegenstand.**

⑤⁷ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen, bei dem auf die Gegenstände eine wässrige, saure, Phosphationen und Ionen aus der Gruppe der Chromat- oder Molybdationen, enthaltende Beschichtungsmischung aufgebracht, getrocknet und ausgehärtet wird. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die getrocknete Beschichtung und/oder eine oberflächennahe Schicht des metallischen Grundwerkstoffes der Gegenstände in einem Gas-Nitrier- oder Gas-Karbonitrierverfahren gehärtet wird (werden).

**EP 0 359 002 A1**

## Verfahren zum Beschichten metallischer Gegenstände und nach diesem Verfahren beschichteter Gegenstand

Die Erfindung betrifft ein Verfahren wie es im Oberbegriff des Patentanspruches 1 angegeben ist. Ferner betrifft die Erfindung einen metallischen Gegenstand z.B. ein Werkstück mit einer insbesondere Korrosions- und verschleißfesten Deckschicht, in der auch Metalle und/oder Metallverbindungen eingelagert sein können.

Ziel der Erfindung ist es, auf Metallkörper bzw. metallische Oberflächen Schichten aufzubringen, welche die Korrosionsbeständigkeit, die Verschleißfestigkeit und andere Eigenschaften des Gegenstandes verbessern.

Metallische Schutzschichten und Überzüge, insbesondere aus unedlen Metallen, wie z.B. elektrolytisch abgeschiedene Zn- und Cd-Schichten, gewährleisten im weitgehend unbeschädigten Zustand eine gegenüber dem unbehandelten Grundwerkstoff verbesserte Beständigkeit gegen korrosive Angriffe.

Die Abriebfestigkeit bzw. Verschleißfestigkeit derartiger Schichten ist für einige Anwendungszwecke nicht ausreichend, so daß es zu vorzeitiger, gegebenenfalls örtlicher, Korrosion von Gegenständen beim praktischen Gebrauch derselben kommt.

Zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit ist es bekannt, metallische Werkstoffe mit Schichten aus Hartstoffen zu überziehen, was jedoch einen sehr aufwendigen Vorgang darstellt, der oft mit Schwierigkeiten in der Verfahrensführung verbunden ist und oftmals nicht eine erwünschte Korrosionsbeständigkeit bewirkt.

Das Aufbringen von keramischen Korrosionsschutzschichten mit einer aus einem Tauchbad oder durch ein oder mehrmaliges Spritzen aufgetragenen Schicht und einer nachfolgenden Aushärtung bei erhöhter Temperatur ist bekannt. Diese Schichten bewirken jedoch keinen aktiven Korrosionsschutz; die Porosität, insbesondere dünner Schichten, kann sich nachteilig auswirken und es bestehen Schwierigkeiten beim Aufbringen gleichmäßig dicker Schichten sowie bezüglich der Haftfestigkeit.

Um zu einem aktiven bzw. kathodischen Korrosionsschutz in einer Schutzschicht zu gelangen, die auch Verschleißbeanspruchungen standhält, wurde z.B. Al-Pulver (kathodischer Korrosionsschutz) in anorganischer Bindungsmasse aufgetragen und bei ca. 350 C gehärtet. Es erwies sich, daß die elektrische Leitfähigkeit der Schicht (Al-Partikel eingebettet) zu gering ist, daß die Schicht mikroporös und relativ weich ist. Es wurde ferner versucht, die Schicht durch Strahlen mit Glaskugeln zu verformen bzw. die Umhüllungen der Metallpulverteil-

chen zu zerstören, um so die elektrische Leitfähigkeit der Schichten und somit die Korrosionsschutzwirkung zu erhöhen; dabei ergaben sich jedoch Verhämmernungen und Mikrorißbildungen. Schließlich wurde versucht, die Schicht bei erhöhter Temperatur auszuhärten, wodurch die elektrische Leitfähigkeit höher wird. Dabei wurde jedoch die Schicht porös und weich.

Die bisher bekannten Schichten, mit denen die Eigenschaften der überzogenen Werkstücke verbessert werden sollen, sind zumeist nicht ausreichend hart bzw. nicht ausreichend abrieb- und verschleißfest. Ferner besitzen sie eine unerwünschte Mikroporosität und geringe Haftfähigkeit, die insbesondere bei duktilem Untergrund und hoher spezifischer mechanischer Belastung zum Ablättern der Schicht bei insbesondere elastischer oder plastischer Verformung des Untergrundes führt; überdies kann der Körper durch den Beschichtungsprozeß oberflächlich verspröden, sodaß nur eine geringe Dauerschwingfestigkeit gegeben ist, wobei die Beschichtung selbst eine Bruchgefahr im Gegenstand induziert.

Aufgabe der Erfindung ist es, die oben angeführten Nachteile zu vermeiden und Körper mit einer Beschichtung zu versehen, die wirtschaftlich herstellbar ist, die die Eigenschaften des beschichteten Gegenstandes verbessert, gute Hafteigenschaften besitzt usw.

Diese Ziele werden bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Patentanspruches 1 angeführten Merkmale erreicht.

Ein Gegenstand der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Patentanspruches 15 angeführten Merkmale gekennzeichnet.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung, den Beispielen und den Unteransprüchen.

Im folgenden wird die Vorgangsweise bei der Beschichtung von metallischen Gegenständen, z.B. Werkstücken, Werkzeugen, Formkörpern od. dgl., näher erläutert. Das Aufbringen der Schicht erfolgt auf metallische Gegenstände, insbesondere aus Nitrid- bzw. karbonitridbildenden Metallen oder Legierungen, bzw. auf Gegenstände, die mit derartigen Oberflächenschichten versehen sind. Vorteilhafterweise werden Gegenstände aus Metall, Stahl bzw. Nitrierstahl mit den gegebenenfalls nitrierbare und/oder karbonitrierbare Metalle bzw. Legierungen enthaltenden Schichten versehen.

Auf die Gegenstände wird eine wässrige, saure (pH = 1- 4,5) Beschichtungsmischung aufgetra-

gen, die Phosphationen und Ionen aus der Gruppe der Chromat- oder Molybdationen enthält. Vorzugsweise enthält sie Metallpulver ( vorzugsweise Kugelpulver), insbesondere wasser- oder bevorzugterweise gasverdünnte Metallpulver, die vorteilhaft mit Hilfe von Tensiden in Schwebelösung gehalten werden. Die Korngröße der Pulverteilchen beträgt maximal 100 µm, vorzugsweise maximal 50 µm, da feine Pulver glatte dünne Schichten ausbilden und viele Kristallisationspunkte bei Trocknung der Metallsalze bieten. Als Metalle bzw. Legierungen, welche in Pulverform der Beschichtungsmischung zugesetzt werden können, kommen vorzugsweise unedle Metalle, z.B. Aluminium bzw. Nitrid- und/oder Karbonitridbildner in Frage.

Ferner kann die Beschichtungsmischung, insbesondere in dispergierter Form, Oxide, insbesondere Metalloxide, bzw. keramische Stoffe als Füllstoffe und Plastifizierungsmittel enthalten. Insbesondere kommen dafür seltene Erden-Oxide, MgO, ZrO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ähnliche keramische Stoffe in Frage. Diese keramischen Teilchen besitzen eine Korngröße von bis zu 20 µm, vorzugsweise von bis zu 10 µm, insbesondere bis zu 5 µm, sodaß diese Teilchen mit den Metallpulvern dichte Kugelpackungen ausbilden können.

Die Metallpulver und die keramischen Teilchen werden in der wässrigen Lösung homogen verteilt, z.B. durch Rühren.

Es können mehrere verschiedene keramische Stoffe und/oder mehrere verschiedene Metalle bzw. Legierungen, z.B. auch hochlegierte Edelstähle in Pulverform, in der Beschichtungsmischung enthalten sein. Diese Beschichtungsmischung wird auf metallisch reine Oberflächen in beliebigen Beschichtungsverfahren, z.B. Spritzen, Tauchen, Tauchschleudern, Streichen, Aufwalzen, in einer oder mehreren Lagen aufgebracht. Das Aufbringen erfolgt insbesondere in entsprechender Dicke. Bei zu dünnen Schichten kann der Fall eintreten, daß die Oberfläche nicht ausreichend abgedeckt ist; zu dicke Schichten würden eine Nitrierung bzw. Karbonitrierung des Substrates bzw. der Oberflächenschicht des Gegenstandes behindern.

Es kann vorgesehen sein, jede der aufgetragenen Lagen für sich oder die gesamte aufgetragene Schicht zu trocknen. Das Trocknen erfolgt vorzugsweise mit trockener Heißluft bei etwa 40° bis 80° C.

Nach dem Aufbringen und Trocknen der Beschichtung wird die aufgetragene gegebenenfalls nitrier- bzw. karbonitrierbare Metalle bzw. Legierungen enthaltende Schicht durch einen Nitrier- oder Karbonitrierprozeß gehärtet bzw. ausgehärtet; gleichzeitig kann die Oberfläche des die Schicht tragenden Gegenstandes in diesem Gasnitrierverfahren oder Gaskarbonitrierverfahren gehärtet werden. Die Schicht bildet nach der Trocknung eine

poröse Matrix, in der gegebenenfalls die kugelförmigen Metallpigmente festgehalten sind. Diese mikroporöse Matrix kann bei entsprechender Temperatur vom Prozeßgas durchdrungen werden, welches eine Nitrier- oder Karbonitrierhärtung zumindest einer Oberflächenschicht des Basiswerkstoffes, eine Aushärtung des anorganischen Bindemittels ( der Schicht) und/oder eine Nitrierung bzw. Karbonitrierung der Metalle in der aufgetragenen getrockneten Beschichtung bewirkt. Es kann somit eine Härtung der Oberfläche des Grundwerkstoffes und der aufgetragenen Schicht ( gegebenenfalls gleichzeitig mit einer Nitrierung bzw. Karbonitrierung der in dieser Schicht enthaltenen Metalle und/oder Legierungen) in einem Arbeitsgang erfolgen. Bei der Härtung bzw. Nitridbildung entstehen Druckspannungen in der Oberfläche des Substrates und ein Verschluss der Mikroporen auf Grund einer Volumsvergrößerung der Metallpigmente in der aufgetragenen Schicht.

Derartige Schichten zeichnen sich durch eine sehr hohe Temperaturstabilität, ausgezeichneten Korrosionsschutz, hohe Haftfestigkeit, gute Gleit- und Reibeigenschaften sowie gute Verschleißigenschaften aus, wobei hohe Wechselfestigkeit- und Schwingungsrißkorrosionsbeständigkeit des beschichteten Körpers erreicht werden.

Als Gasnitrier- oder Gaskarbonitrierverfahren kommen beliebige Verfahren, z.B. Ionitrieren, in Frage. Die einzuhaltenden Temperaturen liegen etwa zwischen 480° und 900° C. Dabei werden die Metallpulverteilchen und/oder die Oberfläche des Grundwerkstoffes insbesondere gleichzeitig nitriert bzw. karbonitriert und die Schichtmatrix wird gehärtet.

Der Einsatz von kugelförmigen Metallpigmenten ist vorteilhaft, weil eine dichtere Packung möglich wird und es dabei in der Folge zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit zwischen dem Substrat und dem unedlen Metall und somit zu einer besseren Korrosionsbeständigkeit kommt.

Die dichte Beschichtung weist eine Hitzebeständigkeit, insbesondere bis zu 1400° C auf, die nur durch den Dampfdruck der eingelagerten bzw. der darunter liegenden Metalle begrenzt wird. Z.B. können Kompressorschaukeln aus Titan oder Cr-Stahl-Verdichterschaukeln, insbesondere zur Erhöhung der Schwingungsrißkorrosionsbeständigkeit, mit derartigen Beschichtungen versehen werden. Da diese Beschichtung dicht ist und keine Oxidation zuläßt, wird auch bei Titankörpern ein sogenanntes Titanfeuer verhindert.

Wenn in einem Arbeitsgang die Schicht und der Grundkörper behandelt werden, ergeben sich maximale Vorteile. Mit einer Nitrid- bzw. Karbonitridbildung ist eine Volumsvergrößerung verbunden, wodurch die Mikroporen der Schicht verschlossen

werden und Druckspannungen in der Oberfläche des Substrates entstehen. Dadurch wird auch die Dauerschwingfestigkeit bzw. Wechselfestigkeit des Bauteiles verbessert. Die aufgebrauchte Schicht besitzt auf Grund der eingelagerten Metallnitride oder- karbonitride eine sehr hohe Härte. Da diese Schicht auf einer gehärteten Oberfläche des Gegenstandes aufliegt bzw. von dieser getragen wird, ist ein Eindringen der Beschichtung bzw. eine dadurch erfolgende Beschädigung nicht leicht möglich. Überdies besitzt die aufgebrauchte Schicht gute Hafteigenschaften.

Es war völlig überraschend, durch die erfindungsgemäße Vorgangsweise zu derart gute Eigenschaften aufweisenden Beschichtungen zu gelangen. Der Fachmann erwartete ein Aufblähen der Schicht durch die Bildung der Stickstoff- bzw. Stickstoffkohlenstoffverbindungen und dadurch ein Abbröckeln und Abplatzen der Beschichtung beim Nitrieren bzw. Karbonitrieren. Ferner war erwartet worden, daß durch die Volumsvergrößerung der Oberflächenzone des Substrates beim Nitrieren eine Rißbildung in der Beschichtung eintreten würde. Schließlich wurde ein Abbau der Phosphatschicht sowie eine Umwandlung der Metallpigmente und dadurch bedingt eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit erwartet.

Überraschend hat es sich hingegen gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Schichten eine besonders hohe Härte aufweisen und gut auf dem Grundwerkstoff haften, der durch das Aufsticken in seinen Oberflächenschichten zusätzliche Korrosionsfestigkeit, verbesserte Härte und verbesserte mechanische Langzeiteigenschaften erhält.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Kompressorbeschauelungen wurden zur Verbesserung der Dauerefestigkeit im Ammoniakgasstrom nitriert und anschließend gegen Korrosion geschützt. Im Ammoniakstrom erhielt der bei etwa 500° bis 520° C nitrierte Stahl, z.B. 34 Cr Al 6, nach 20 Stunden eine Oberflächenhärte von HV 5 1100 kp/mm<sup>2</sup>. Als Korrosionsschutz wurden danach metallkeramische Schutzschichten durch Einbrennen bei etwa 350° C auf den Grundkörper hergestellt. Durch den Einbrennvorgang für die metallkeramischen Schichten diffundierte jedoch ein Teil des Stickstoffgehaltes der Metalloberfläche ab und die Oberflächenhärte sank nach dem Metallkeramikbeschichtungsprozeß auf Werte, die unter HV 500 kp/mm<sup>2</sup> lagen. Erfindungsgemäß wurde nunmehr so vorgegangen, daß ein Schaufelkörper mit einer Beschichtung, die auf seine Oberfläche aufgetragen und getrocknet wurde, im Ammoniakstrom nitriert wurde. Durch die Stickstoffaufnahme bzw. auf Grund der Nitridbildung entstand eine Volumsvergrößerung in der Oberflächenzone des Stahlgrundkörpers, welcher schließlich eine hohe

Oberflächenhärte und die gewünschte Dauerefestigkeit aufweist. Weiters waren ein erhöhter Korrosionsschutz und ein besserer Verschleißwiderstand durch eine Nitridbildung der Metallpigmente in der dichten vollständig ausgehärteten Schutzschicht gegeben.

War bei den Kompressorbeschauelungen - welche zuerst im Ammoniakgas nitriert wurden und erst anschließend gegen Korrosion geschützt wurden, die verbesserte Dauerefestigkeit auf Grund der Gasnitrierung durch den folgenden Beschichtungsvorgang mit dem metallkeramischen Korrosionsschutzüberzug nicht wesentlich verbessert worden, so konnte bei der erfindungsgemäßen Vorgangsweise festgestellt werden, daß die metallkeramischen Schutzschichten, die in unterschiedlichen Schichtdicken aufgetragen werden konnten, und der Metallkörper ( z.B. 34 Cr Al 6 ), der im Ammoniakstrom gemeinsam mit der Schutzschicht bei 520° bis 540° C nitriert wurde, keine nennenswerten Abweichungen bzw. Minderungen an Oberflächenhärte HV 5 1100 kp/mm<sup>2</sup> gegenüber einem unbeschichtet gasnitrierten Werkstück aufwies, wobei wesentlich gesteigerte Dauerefestigkeit und Schwingungsrißkorrosionsbeständigkeit gegeben sind.

Mit ähnlich gutem Erfolg wurden auf diese Weise Automobilteile, z.B. Befestigungselemente aller Art, Schloßteile, Federbeine und ähnliche Teile bearbeitet bzw. beschichtet.

Die erfindungsgemäße Vorgangsweise eignet sich besonders gut für alle Stahlbauteile, die in Gasnitrierungsverfahren gehärtet werden können und über einen guten Korrosions- und Verschleißschutz verfügen sollen. Der Korrosionsschutz wird beträchtlich erhöht, da eine metallkeramische Schutzschicht auf Basis von unedlen Metallen bei dieser Behandlung erheblich leitfähiger wird und der spezifische elektrische Widerstand der Schicht unter 10 Ohm liegt, sodaß die Schicht bzw. die eingelagerten Metallpigmente im korrosiven Klima als Opferanode wirksam werden kann bzw. können. Es zeigte sich ferner, daß im Vergleich mit nach dem Stand der Technik beschichteten Teilen die Schicht des Gegenstandes Härtewerte aufwies, die um mindestens 50 %, vorzugsweise 75 %, höher liegen als die des Grundwerkstoffes.

Der Beschichtungsmasse können zur Verbesserung ihrer Eigenschaften ( Wärmedämmung, Oxidationsschutz, Korrosionsschutz ) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, HfO<sub>2</sub>, amorphes und/oder kristallines Bor, SiC, MoSi<sub>2</sub>, gesintertes TiN, ZrN, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, und/oder ähnliche Stoffe einzeln oder gemeinsam zugesetzt werden.

Der Schicht werden als Metall- bzw. Legierungspulver einzeln oder gemeinsam vorzugsweise Al, Ni, Mg, C, Cr, W, P, Mo, Ni, Si, B, Fe, Nb, Zn,

ZrO CaO, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder MgO zugegeben, z.B. Celsit V ( C 1,1, Cr 2,8, W 4,5, Rest Kobalt), Celsit 50 P ( C 2, Cr 28, Mo 3,7, Ni 6,5, W 10, Rest Kobalt), Niborit 6 ( C 0,8, Si 4,3, Cr 1,6, B 3,5, Fe 45, Rest Ni ), Ledurit 76-P ( C 5,4, Si 1,4, Cr 12, B 1, V 6, Nb 6,5, Rest Fe).

Beschichtungsmischungen können z.B. folgende Gehalte aufweisen:

1) CrO<sub>3</sub> 90 g, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 320 g, TiO<sub>2</sub> 50 g, H<sub>2</sub>O 950 g, MgO 10g,

2) H<sub>2</sub>O 600 g, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 300g, CrO<sub>3</sub> 150 g, MgO 60 g

3) H<sub>2</sub>O 300 g, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 100 g, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 100g, CrO<sub>3</sub> 150 g, MgO 50 g.

Allgemein kann das für die Schicht eingesetzte Bindemittel Füllstoff-Metallpulver von 20 % Gewicht bis 65 % Gewicht, vorzugsweise 50 % Gewicht, Salze von 2,5 bis 22 % in der Trockensubstanz und keramische Anteile von 2,5 bis 50 % in der Trockensubstanz enthalten.

Die Zeitdauer des Nitrierens bzw. Karbonitrierens wird von der Eindringtiefe bzw. der gewünschten Schichtdicke bestimmt und beträgt üblicherweise 1 bis 100 Stunden, vorzugsweise 1 bis 20 Stunden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können keramische Schichten auf nitrier- bzw. karbonitrierbaren Grundkörpern bzw. nitrier- bzw. karbonitrierbare Schichten auf gegebenenfalls nitrier- bzw. karbonitrierbaren Grundkörpern ausgebildet werden. Zu bemerken ist, daß die meisten Stähle in gewissen Grenzen nitrierbar bzw. karbonitrierbar sind bzw. Fe-Nitride, Cr-Nitride usw. ausbildbar sind.

Im wesentlichen besteht die anorganische keramische Außenschicht bzw. das Bindemittel der Außenschicht aus (Poly)Phosphatverbindungen des Chroms und/oder Molybdäns, die bei den erhöhten Temperaturen eines Nitrier- bzw. Karbonitrierfahrens ausgehärtet werden.

## Ansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von metallischen Gegenständen, z.B. Werkstücken, insbesondere zur Verbesserung des Korrosions- und Verschleißverhaltens dieser Gegenstände, bei dem auf die Gegenstände eine wässrige, saure, Phosphationen und Ionen aus der Gruppe der Chromat- oder Molybdationen und gegebenenfalls Metall oder Legierungspulver und/oder dispergierbare keramische Stoffe, z.B. Metalloxide wie Aluminiumoxid, enthaltende Beschichtungsmischung aufgebracht, getrocknet und ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die getrocknete Beschichtung und/oder Oberflächenschicht bzw. oberflächennahe Schicht des metallischen Grundwerkstoffes der Gegenstände in einem Gas-Nitrier- oder Gas-Karbonitrierverfahren gehärtet wird (werden).

trierverfahren gehärtet wird (werden).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtungsmischung eingesetzt wird, die Pulver von nitrier- und/oder karbonitrierbaren Metallen und/oder Legierungen enthält, die vorzugsweise von zugesetzten Tensiden in Schwebelösung gehalten werden, und die in der getrockneten Beschichtungsmischung enthaltenen Metalle bzw. Legierungen nitriert bzw. karbonitriert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vorzugsweise gasverdünnten und kugelförmigen Metallpulver eine Korngröße von weniger als 100 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm, besitzen.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als nitrier- und/oder karbonitrierbare Metalle Al, Zn, Sn, Ti, Zr, Ta, Nb, V, Mg, Cr und/oder nitrid- oder karbonitridbildende Legierungen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulver zumindest ein Edelpulver umfassen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als metallischer Grundwerkstoff ein Stahl, insbesondere Nitrierstahl, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmischung keramische Teilchen, zum Beispiel Metalloxide, Oxide von seltenen Erden-Metallen, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, B-Verbindungen, SiC und/oder MoSi<sub>2</sub> enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der Metalloxide bzw. der keramischen Teilchen weniger als 20 µm, vorzugsweise weniger als 10 µm, insbesondere weniger als 5 µm, beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmischung gegebenenfalls in mehreren Lagen in einer Menge aufgebracht wird, die zu einer Dicke in getrocknetem Zustand von 2 bis 100 µm, vorzugsweise 5 bis 150 µm, insbesondere 5 bis 40 µm, führt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur beim Nitrieren auf 480 bis 580 °C, vorzugsweise 480 ° bis 540 °C, insbesondere 500 ° bis 530 °C bzw. beim Karbonitrieren auf 650 ° bis 900 °C, vorzugsweise 680 ° bis 880 °C, insbesondere 700 ° bis 850 °C, eingestellt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die auf dem Gegenstand aufgebraachte Beschichtungsmischung mit Heißluft bei Temperaturen von 40 bis 80 °C getrocknet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschich-

tungsmischung auf einen pH-Wert von 1 bis 4,5 eingestellt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulver in die Beschichtungsmischung eingerührt und homogen verteilt werden. 5

14. Mit einer insbesondere korrosions- und verschleißfesten Schicht aus einer Chrom- und/oder Molybdän-(Poly)Phosphat-Verbindung, in der gegebenenfalls Metalle und/oder Metallverbindungen und/oder keramische Teilchen eingelagert sind, versehener metallischer Gegenstand, z.B. Werkstück, dadurch gekennzeichnet, daß als Basiswerkstoff für den metallischen Gegenstand ein gegebenenfalls nitriertes und/oder karbonitriertes Metall oder eine gegebenenfalls nitrierte und/oder karbonitrierte Legierung, z.B. Stahl, Nitrierstahl od. dgl., vorgesehen ist und/oder der Gegenstand eine gegebenenfalls nitrierte und/oder karbonitrierte Metalle und/oder Legierungen enthaltene Oberflächenschicht besitzt, daß die in der Schicht eingelagerten Metalle und/oder Metallverbindungen und/oder keramische Teilchen zumindest einen Nitrid- oder Karbonitridbildner, z.B. Al, Ni, Zn, Ti, Zr, Ta, Nb, V, Mg, Cr und/oder Edelstahlpulverteilchen enthalten, und daß die, gegebenenfalls keramische Material, z.B. seltene-Erden-Oxide, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub> od. dgl., enthaltende Schicht eine Dicke von 2 bis 200, vorteilhafterweise von 5 bis 150 µm, vorzugsweise 5 bis 40 µm, insbesondere 12 bis 25 µm, besitzt. 10  
15  
20  
25  
30

15. Gegenstand nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht und/oder Oberflächenschicht eine höhere Nitrid- bzw. Karbonitridkonzentration aufweist als eine von der Oberflächenschicht entfernt liegende Stelle des Grundwerkstoffes des beschichteten Gegenstandes. 35

40

45

50

55

6



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-2 057 813 (MARIE LOUIS ANDRE BABINET) * Anspruch 1; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 4,5 *	1,6	C 23 C 8/02 C 23 C 22/83
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 26, 27. Dezember 1976, Seiten 207,208, Zusammenfassung Nr. 196072x, Columbus, Ohio, US; A.D. MOSHKOV et al.: "Investigation of the process of carbonitriding of porous iron sintered articles subjected to preliminary phosphatizing", & POROSHK. METALL. 1976, (6), 51-5 * Zusammenfassung *	1	
A	US-A-4 249 964 (TADEUSZ BAMBUCH) * Ansprüche 1-5; Beispiel 1 *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 14, Oktober 1984, Seite 245, Zusammenfassung Nr. 115090a, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 15 984 (SUWA SEIKOSHA CO., LTD) 12-04-1984 * Zusammenfassung *	14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)  C 23 C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 196 (C-297)[1919], 13. August 1985; & JP-A-60 63 394 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 11-04-1985		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-10-1989	Prüfer ELSEN D.B.A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			