

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 410 033 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89113767.1**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C21D 6/00, C21D 9/00,  
C25D 5/50, C23F 17/00**

(22) Anmeldetag: **26.07.89**

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Anmeldungsunterlagen liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.01.91 Patentblatt 91/05**

(54) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **ITW-ATECO GmbH  
Stormarnstrasse 43-49  
D-2000 Norderstedt 1(DE)**

(72) Erfinder: **Jansen, Knut  
Katzbachstrasse 7 b  
D-4330 Mülheim(DE)  
Erfinder: Franziskus, Andreas  
Unter dem Asenberg 11  
D-5870 Hemer(DE)  
Erfinder: Plümer, Hans-Joachim  
Brockhauser Weg 18 a  
D-5870 Hemer 3(DE)**

(74) Vertreter: **Dipl.-Ing. H. Hauck Dipl.-Phys. W.  
Schmitz Dipl.-Ing. E. Graalfs Dipl.-Ing. W.  
Wehnert Dr.-Ing. W. Döring  
Neuer Wall 41  
D-2000 Hamburg 36(DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Werkstücken aus ferritischem Stahl.**

(57) Verfahren zur Herstellung von Werkstücken aus ferritischem Stahl, wobei das Werkstück aus nicht umwandbarem Chromstahl geformt wird mit einem Chromanteil von mindestens 13%, das Werkstück danach mit einem Überzug von Nickel oder einer im wesentlichen Nickel oder Kobalt enthaltenden Legierung versehen wird mit einer Dicke von mindestens 5 µm, anschließend das Werkstück unter Ausschluss von Sauerstoff bei mindestens 850 °C diffusionsgeglüht und die so mit Nickel oder Kobalt legierte Schicht unter Martensitbildung auf die gewünschte Härte gebracht wird.

EP 0 410 033 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WERKSTÜCKEN AUS FERRITISCHEM STAHL

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Werkstücken aus ferritischem Stahl nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Bei einer Reihe von Anwendungsfällen sollen die Werkstücke eine hohe Härte und einen hohen Verschleißwiderstand aufweisen. Ferner sollen sie korrosionsbeständig sein. Kohlenstoffstähle sind für diese  
 5 Anwendungsfälle nicht geeignet, da sie besonders empfindlich gegen korrosive Medien sind. Es ist daher bekannt, rostbeständige legierte Stähle zu verwenden, die zum Beispiel Chrom, Nickel, Kobalt, Molybdän und dergleichen enthalten. Derartige legierte Stähle sind normalerweise verhältnismäßig korrosionsträge und lassen sich wegen ihrer Härte auf die gewünschte Härte einstellen. Gleichwohl ist zum Beispiel Chromstahl für die Herstellung von Verbindungsmitteln im Baubereich, beispielsweise für die Herstellung  
 10 von Schrauben, insbesondere Bohrschrauben nicht zugelassen. Der Grund liegt in der wasserstoffinduzierten Rißbildung (Wasserstoffversprödung). Bei andauernder statischer Belastung über einen längeren Zeitraum kann der im Verbindungsmittel von Haus aus enthaltene Wasserstoff zur besagten Rißbildung führen. Den gleichen Effekt bewirkt der Wasserstoff, der von außen - zum Beispiel bei der kathodischen Reaktion im Korrosionsfall - an das Verbindungsmittel herangetragen wird. Ein derartiger Vorgang beeinträchtigt die  
 15 Dauerfestigkeit zum Beispiel einer Schraube, wodurch die Sicherheit einer Baukonstruktion beeinträchtigt wird. Es ist zwar denkbar, den im Werkstück von Haus aus enthaltenen Wasserstoff thermisch auszutreiben und durch Aufbringen von Überzügen, wie zum Beispiel durch Verzinken, eine Schutzschicht zu bilden, die für den Wasserstoff eine Barriere darstellt. Es besteht jedoch die Gefahr, daß beim Einsatz die Schutzschicht beschädigt wird oder von Natur aus die Bildung von Rissen nicht völlig ausschließt, so daß auf  
 20 diese Weise einer Wasserstoffversprödung nicht Einhalt geboten werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Werkstücken aus ferritischem Stahl anzugeben, bei dem die Werkstücke bei großer Härte und Festigkeit eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen, die der austenitischen Chrom-Nickel-Stähle nahekommmt und bei denen eine wasserstoffinduzierte Rißbildung vermieden ist.

25 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Kennzeichnungsteils des Patentanspruchs 1 gelöst.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Werkstück aus nicht umwandelbaren Chromstahl geformt mit einem Chromanteil von mindestens 13%. Wie bereits erwähnt, sind Werkstücke aus Chromstahl an sich bekannt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird jedoch das Werkstück mit einem Überzug von Nickel oder einer im wesentlichen Nickel oder Kobalt enthaltenden Legierung versehen mit einer Dicke von  
 30 mindestens 5 µm. Anschließend wird das Werkstück unter Ausschluß von Sauerstoff bei mindestens 850 °C durch Wärmebehandlung auf die gewünschte Härte gebracht, wobei gleichzeitig aus Überzug und Grundwerkstoff die Diffusionsschicht mit den besonderen Eigenschaften gebildet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren haben die behandelten Werkstücke einen Nickelmantel mit darunterliegender Chrom-Nickel-Eisenschicht wechselnder Zusammensetzung. Bei der Wärmebehandlung  
 35 wird der vorhandene Wasserstoff ausgetrieben. Wasserstoff, der beispielsweise bei einem Korrosionsvorgang entstehen kann, kann die Nickel-Eisen-Diffusionsschicht nicht durchdringen. Erfindungswesentlich ist, daß auch der Kern des Werkstücks aus einem hochwertigen, nicht umwandelbaren Stahl besteht und sich durch das Diffundieren von Nickel in den Chromstahl oder umgekehrt von Chrom in den Nickelüberzug eine austenitische Zwischenschicht verhältnismäßig großer Dicke ergibt, die eine wirksame Barriere gegen das  
 40 Eindringen von Wasserstoff darstellt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren müssen keine Härte erzeugenden Stoffe durch die Nickelschicht diffundieren, um die Gebrauchstauglichkeit des Werkstücks zu erzielen. Das Härten und das Erzeugen der Korrosionsfestigkeit infolge von chrom- und ggf. molybdänhaltiger austenitischer Überzüge auf einem von Natur aus bereits korrosionsträgen Material findet in einem einzigen Schritt statt. Enthält der Chromstahl in einer Ausgestaltung der Erfindung Molybdän, wirkt sich der Molybdängehalt  
 45 der austenitischen Zwischenschicht günstig auf die Repassivierung aus.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist nur eine einzige Schicht erforderlich, um die gewünschte Korrosionsfestigkeit und die Vermeidung wasserstoffinduzierter Rißbildung zu erzielen.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung wird auf den Nickelüberzug bzw. den Überzug aus Nickel oder einer Kobalt enthaltenden Legierung ein Überzug aus Chrom, Kobalt, Molybdän oder Kupfer von einer Dicke  
 50 von mindestens zwei µm aufgebracht. Beim nachgeschalteten Diffusionsglühen wird auf dem Chromstahl eine austenitische Chrom-Nickel-Eisenschicht gebildet, die übergangslos in den martensitischen Chromstahl übergeht.

Im Gegensatz zu bekannten Verbindungsmitteln, die aus Korrosionsschutzgründen aus nicht umwandlungsfähigen austenitischen rost- und säurebeständigen Stählen hergestellt werden, führt das erfindungsgemäße Verfahren zu Werkstücken, die bei annähernd gleich guter Korrosionsbeständigkeit auf die ge-

wünschte Härte eingestellt werden können.

In einer Alternative zum erfindungsgemäßen Verfahren ist vorgesehen, daß das Werkstück aus nickel- oder molybdänhaltigem Stahl geformt ist, das Werkstück danach mit einem Überzug aus Chrom versehen wird mit einer Dicke von min destens 5 m und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff bei mindestens 850 °C durch Wärmebehandlung auf die gewünschte Härte gebracht wird. Bei diesem Verfahren wird ein ähnlicher Korrosionsschutzüberzug wie oben beschrieben erhalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzlicher Korrosionsschutz durch Verzinkung oder Cadmierung entfallen. Allerdings können zusätzliche Schichten zur Verbesserung des Gleitverhaltens (Herabsetzung der Reibung bei der Anwendung des Verbindungsmittels) aufgebracht werden. Anstelle von aus organischem Material hergestellten Schichten sind auch metallische Überzüge denkbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für verschiedene hochwertige Werkstücke einsetzbar, beispielsweise für Messerklingen, chirurgische Instrumente oder andere hochverschleißfeste Werkzeuge und Bauteile. Besonders vorteilhaft ist es für die Herstellung von Verbindungsmitteln, wie Schrauben oder dergleichen, insbesondere Bohrschrauben, im Bauwesen, bei denen aus Sicherheitsgründen eine hohe Korrosionsbeständigkeit und große Härte verlangt wird. Die Härte ist zum Beispiel bei Bohrschrauben erforderlich, damit diese in der Lage sind, auch in relativ hartem Trägermaterial ein Kernloch zu bohren.

Aus der DE-OS 24 18 908 ist ein Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsfestigkeit von Stahlteilen, insbesondere von Mantelrohrheizstäben, Laugenbehälter, Trommeln für Wasch-, Trocken- und Schleudermaschinen auf Stahlbasis bekanntgeworden, bei dem die Stahlteile in einem Nickelbad mit einer 5 bis 10 m dicken Nickelschicht versehen werden. Anschließend werden die Stahlteile bei 800 bis 1000 °C in einer oxidierenden Atmosphäre geglüht. Der auf diese Weise gebildete Nickeloxidüberzug führt zu einer gewissen Temperatur- und Korrosionsfestigkeit. Eine wasserstoffinduzierte Rißbildung läßt sich auf diese Weise jedoch nicht vermeiden. Außerdem weisen derartige Stahlteile nicht die zum Beispiel für eine Bohrschraube erforderliche Härte auf.

Nachstehend werden einige Beispiele für die verwendeten Werkstoffe und Verfahren angegeben.

Chromstahl:

Werkstoff nach DIN 17006: 1,1% Kohlenstoff; 15% Chrom; 0,5 Molybdän

Werkstoff Nr. 4112 nach DIN 17006: 0,9% Kohlenstoff; 18% Chrom; 1,2 Molybdän

Eine Bohrschraube, beispielsweise aus dem obigen Chromstahl, wird galvanisch mit einem Nickelüberzug von 10 m Dicke oder einem Überzug von 5 m Dicke Nickel und etwa 2 m Dicke Chrom versehen.

| Galvanisierungsbedingungen für die Nickelschicht: |                             |
|---------------------------------------------------|-----------------------------|
| Temperatur:                                       | 50 bis 70 °C                |
| pH:                                               | 6 bis 3                     |
| Stromdichte:                                      | 2 bis 9 A/d cm <sup>2</sup> |
| Nickelbad:                                        |                             |
| Nickelsulfat:                                     | 300 g/l                     |
| Nickelchlorid:                                    | 40 g/l                      |
| Nickelborsäure:                                   | 40 g/l                      |
| Galvanisierungsbedingungen für die Chromschicht:  |                             |
| Temperatur:                                       | 55 °C                       |
| Stromdichte:                                      | 40 A/d cm <sup>2</sup>      |
| Chrombad:                                         |                             |
| Chromsäure: CrO <sub>3</sub>                      | 350 g/l                     |
| Schwefelsäure: Dichte 1,84                        | 2,5 g/l                     |

Naturgemäß kann auch nach dem stromlosen Verfahren galvanisiert werden.

Die Wärmebehandlung erfolgt im Ofen unter Ausschluß von Sauerstoff bei einer Temperatur von zum Beispiel 1000 °C über eine Zeit von 10 Minuten. Die Temperatur hängt von dem verwendeten Kernwerkstoff ab und die Zeit von der einzustellenden Härte.

Es ist zweckmäßig, die Teile nach der Wärmebehandlung in Abhängigkeit vom Grundkohlenstoffgehalt entsprechend abzukühlen, um ein martensitisches Härtegefüge zu erreichen. Anschließend werden die Teile zweckmäßigerweise durch Anlassen auf die gewünschte Härte eingestellt, beispielsweise durch Erwärmen

auf Temperaturen zwischen 100 und 700 ° C.

### Ansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Werkstücken aus ferritischem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück aus nicht umwandelbarem Chromstahl geformt wird mit einem Chromanteil von mindestens 13%, das Werkstück danach mit einem Überzug von Nickel oder einer im wesentlichen Nickel oder Kobalt enthaltenden Legierung versehen wird mit einer Dicke von mindestens 5 m, anschließend das Werkstück unter Ausschluß von Sauerstoff bei mindestens 850 ° C diffusionsgeglüht und die so mit Nickel oder Kobalt

10

legierte Schicht unter Martensitbildung auf die gewünschte Härte gebracht wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Werkstücken aus ferritischem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück aus nickel- oder molybdänhaltigem, nicht umwandelbaren Stahl geformt wird, das Werkstück danach mit einem Überzug aus Chrom versehen wird mit einer Dicke von mindestens 5 m und anschließend das Werkstück unter Ausschluß von Sauerstoff bei mindestens 850 ° C diffusionsgeglüht und die so mit Chrom legierte Schicht unter Martensitbildung auf die gewünschte Härte gebracht wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromstahl Molybdän enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Nickelüberzug ein Überzug aus Chrom, Kobalt, Molybdän oder Kupfer mit einer Dicke von mindestens 2 m aufgebracht wird.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch seine Anwendung auf Verbindungsmittel, wie Schrauben oder dergleichen, insbesondere Bohrschrauben.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 3767

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                           |                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                        | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | GB-A- 456 005 (A.J. CLAISSE)<br>* Das ganze Dokument *                                                                                                                                     | 1                                         | C 21 D 6/00<br>C 21 D 9/00               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | FR-A-1 350 057 (ACIERIES DU TEMPLE)<br>* Zusammenfassung *                                                                                                                                 | 1, 4                                      | C 25 D 5/50<br>C 23 F 17/00              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US-A-1 608 694 (J.R. CAIN)                                                                                                                                                                 | 2                                         |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US-A-3 344 817 (J.M. CONNARD)                                                                                                                                                              |                                           |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 2, Januar 1985, Kurzfassung Nr. 102:14116d, "Corrosion-resistant stainless steel sheet", Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 140 389 (NIPPON STEEL) 11-08-1984 |                                           |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr. 5, 8. Januar 1988; & JP-A-62 161 950 (NIIGATA ENG. CO.) 17-07-1987                                                                                 |                                           |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr. 223, 24. Juni 1988; & JP-A-63 20 435 (TOOPURA) 28-01-1988                                                                                          |                                           |                                          |
| E                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | DE-A-3 804 824 (ITW-ATECO)<br>* Das ganze Dokument *                                                                                                                                       | 1-5                                       |                                          |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                            |                                           |                                          |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                            | Abschlußdatum der Recherche<br>22-03-1990 | Prüfer<br>MOLLET G.H.J.                  |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                                                                                            |                                           |                                          |