

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 464 265 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90125660.2**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 8/24**

22 Anmeldetag: **28.12.90**

30 Priorität: **04.07.90 DE 4021286**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.92 Patentblatt 92/02

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

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: **Preisner, Friedrich, Dr.**
Am Hellerberg 4
W-6467 Büdingen(DE)

54 **Verfahren zum Aufbringen von Nitridschichten auf Titan.**

57 Ein kostengünstiges Verfahren zum Aufbringen von Nitridschichten auf Titan und Titanlegierungen. In kurzer Zeit erreicht man Schichtstärken von 20 µm durch eine Drucknitrierung in Ammoniakatmosphäre. Dazu sind Temperaturen von 500 bis 1000° C und Drucke von 0,2 bis 10 Mpa erforderlich.

EP 0 464 265 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Nitridschichten auf Teile aus Titan und Titanlegierungen durch thermochemische Behandlung der Teile mit Ammoniak oder ammoniakhaltigen Gasgemischen unter Druck und bei Temperaturen oberhalb 500° C.

Titan hat als Konstruktionswerkstoff gegenüber Stahl einige Vorteile, die sich aus dem geringen spezifischen Gewicht, seiner Korrosionsbeständigkeit und seiner hohen Festigkeit ergeben. Dem steht die relativ geringe Härte gegenüber, die eine Oberflächenbehandlung notwendig macht, wenn die Verschleißfestigkeit erhöht werden soll. Diese Oberflächenbehandlung besteht in der Regel aus der Erzeugung von Schichten aus Titancarbid oder Titanitrid. Bei bisher bekannten Verfahren zur Nitrierung von Teilen aus Titan und Titanlegierungen wird mit hochenergetischen Gasen oder elektromagnetischen Feldern gearbeitet. Diese Verfahren sind sehr aufwendig und nur für einfache Geometrie der zu behandelnden Teile anwendbar.

In der DE-PS 17 96 212 wird die Oberflächenhärtung von Titan durch Ausbildung von Nitridschichten in einer Ammoniakatmosphäre bei höheren Temperaturen unter Normaldruck erwähnt.

Obwohl dabei relativ dicke und harte Schichten entstehen sollen, findet dieses Verfahren in der Praxis keine Anwendung, da durch Wasserstoffdiffusion eine Versprödung des Bauteilkerns stattfindet.

In der EP-OS 0 105 835 wird ein Verfahren zur Herstellung von Nitridschichten auf Bauteilen aus Titan und Titanlegierungen beschrieben, indem man die Bauteile in einem Autoklaven Drucken von 10 bis 500 MPa und Temperaturen von 200 bis 1200° C in beispielsweise einer Ammoniakatmosphäre aussetzt. Dabei muß der Ammoniak von großer Reinheit sein. Vorzugsweise erfolgt die Nitrierung bei 90 bis 130 MPa und Temperaturen von 930° bis 1000° C. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es durch die Verwendung von Autoklaven und Ammoniak von hoher Reinheit sehr teuer ist und 20 um-starke Schichten erst in Zeiträumen von drei und mehr Stunden erreichbar sind.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Aufbringen von Nitridschichten auf Teile aus Titan und Titanlegierungen durch thermochemische Behandlung der Teile mit Ammoniak oder ammoniakhaltigen Gasgemischen unter Druck und bei Temperaturen oberhalb 500° C zu entwickeln, das preisgünstig ist und Nitridschichtdicken von 20 µm und mehr in relativ kurzen Zeiträumen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Behandlung bei Temperaturen von 500 bis 1000° C und Drucken von 0,2 bis 10 MPa durchgeführt wird, wobei der Ammoniakpartialdruck mindestens bei 0,2 MPa gehalten wird.

Besonders vorteilhaft haben sich Temperaturen von 700 bis 950° C und Drucken von 0,5 bis 7 MPa erwiesen, wobei ein Ammoniakpartialdruck von mindestens 0,2 MPa erforderlich ist.

Mit diesem Druckverfahren können Bauteile aus Titan und Titanlegierungen beliebiger Geometrie und Größe in entsprechenden Kammeröfen mit ausreichend dicken Nitridschichten von 20 µm und mehr versehen werden. Überraschenderweise sind hierfür keine hochreinen Gase erforderlich, sondern es genügt die normale Handelsqualität von Ammoniak. Außerdem ist es möglich, dem Ammoniak Stickstoff beizumischen, wobei lediglich ein Ammoniakpartialdruck von mindestens 0,2 MPa für das Nitrierverfahren erforderlich ist.

Die Schichtdicke des sich ausbildenden Titanitrids ist in großen Druckbereichen abhängig von der Temperatur und der Behandlungszeit. Die Oberfläche ist goldglänzend und bewirkt eine signifikante Härtesteigerung. Bei Drucken im Bereich oberhalb 6 MPa ist die Schichtdicke fast unabhängig vom Druck.

Die Abbildung zeigt die Ausbildung einer Titanitridschicht auf Teilen aus Reintitan in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur der ammoniakhaltigen Atmosphäre.

Bereits bei Temperaturen von beispielsweise 500° C wurde bei 2 MPa (= 20 bar) Absolutdruck nach einer Stunde eine TiN-Schichtdicke von 10 µm gemessen. Bei 880° C wird in dieser Zeit eine reine TiN-Schicht von 20 µm aufgebaut.

Bei einem Druck von 6 MPa (= 60 bar) baut sich eine TiN-Schicht von beispielsweise 30 µm auf, wenn die Proben für eine Stunde bei 880° C gehalten werden.

Bei weiter gesteigertem Druck bis zu 9 MPa (= 90 bar) nimmt der Einfluß des Druckes auf die TiN-Schichtdicke ab. Die Zunahme ist nicht mehr linear. Bei noch höheren Drücken ist aufgrund der sich rasch bildenden dichten TiN-Schicht nur noch die Diffusion des Stickstoff durch die Schicht der zeitbestimmende Faktor.

Wie Reintitan können auch Titanlegierungen, wie z.B. TiAl6V4 nitriert werden.

Für diese Beschichtungen ist kein Autoklav erforderlich, sondern die Behandlung kann in einem handelsüblichen Kammerofen erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Nitridschichten auf Teile aus Titan und Titanlegierungen durch thermochemische Behandlung der Teile mit Ammoniak oder ammoniakhaltigen Gasgemischen unter Druck und bei Temperaturen oberhalb 500° C, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Temperaturen von 500

bis 1000° C und Drucken von 0,2 bis 10 MPa durchgeführt wird, wobei der Ammoniakpartialdruck mindestens bei 0,2 MPa gehalten wird.

2. Verfahren zum Aufbringen von Nitridschichten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Temperaturen von 700 bis 950° C und Drucken von 0,5 bis 7 MPa erfolgt, wobei der Ammoniakpartialdruck mindestens bei 0,2 MPa gehalten wird.

15

20

25

30

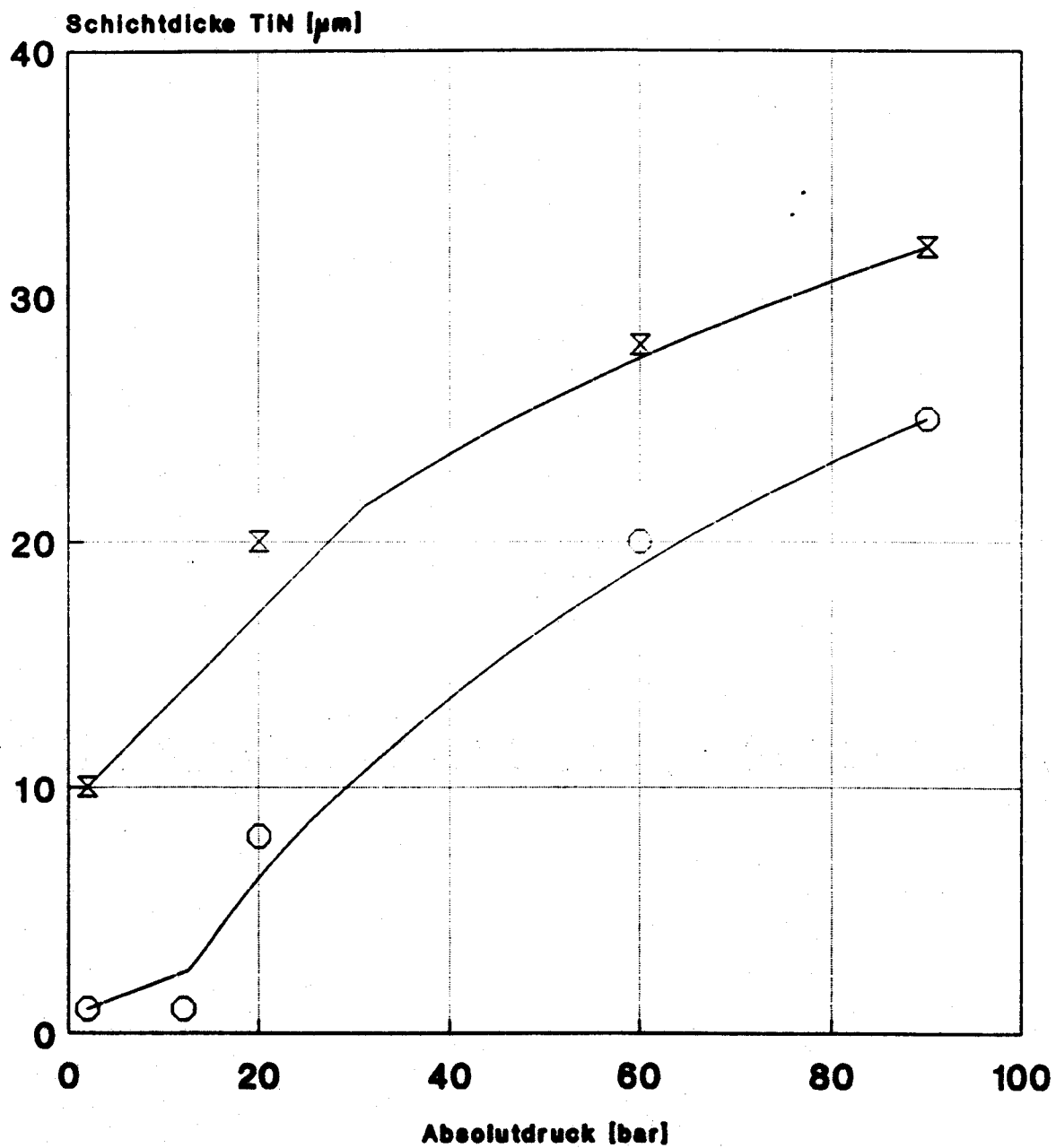
35

40

45

50

55



—x— 880 °C/h —○— 580 °C/h



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 5660

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 6, 8. August 1977, Columbus, Ohio, US; abstract no. 43169A, HASHIMOTO EIGO 'titanium or its alloy surface hardening by nitriding ' Seite 242 ;Spalte 87 ; * Zusammenfassung * - - -	1,2	C 23 C 8/24
A	TECHNISCHE RUNDSCHAU Bd. 81, Nr. 19, 12. Mai 1989, BERN Seiten 52 - 55; BEAT W. HOFER: 'hochdrucknitrieren von metallen durch hipen ' seite 52,r. spal- te,hochdrucknitrieren - - -	1,2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 273 (C-445)(2720) 4. September 1987 & JP-A-62 74 065 (TAIHO KOGYO) 4. April 1987 * das ganze Dokument * - - -		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 176 (C-707)(4119) 9. April 1990 & JP-A-2 25 559 (SUMITOMO METAL IND) 29. Januar 1990 * das ganze Dokument * - - -		
A	US-A-2 804 410 (JAMES L WYATT) - - -		
A	A.D. MCQUILLAN 'metallurgy of the rare metals -titanium' 1956 , BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS , LONDON - - -		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 6, August 1980, Co- lumbus, Ohio, US; abstract no. 52058Q, GALIEV A.L. 'synthesis of titanium nitride in a nitrogen atmosphere at high pressures and laser irradiation ' Seite 338 ;Spalte 93 ; * Zusammenfassung * - - - - -		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 07 Oktober 91	Prüfer ELSEN D.B.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			