

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 472 957 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91113185.2**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 8/80**

22 Anmeldetag: **06.08.91**

30 Priorität: **27.08.90 DE 4027011**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.03.92 Patentblatt 92/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt (Main)(DE)

72 Erfinder: **Christ, Ulrich, Dr.**
Am Schafrain 31
W-8757 Karlstein(DE)
Erfinder: **Wahl, Georg, Ing.**
Weidertsweg 15
W-6458 Rodenbach(DE)
Erfinder: **Kunst, Helmut, Dr.**
Nordring 42
W-6458 Rodenbach(DE)

54 **Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nitrocarburierter Bauteile aus Eisenwerkstoffen.**

57 Zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit werden nitrocarburierte Bauteile aus Eisenwerkstoffen nach einer Oxidationsbehandlung in eine Lösung eines aushärtbaren Kunstharzes getaucht und bei 80 bis 200 ° C wärmebehandelt.

EP 0 472 957 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nitrocarburierter Bauteile aus Eisenwerkstoffen, die nach der Nitrocarburierung einer oder mehrerer Oxidationsbehandlungen und gegebenenfalls einer mechanischen Bearbeitung unterworfen sind, durch Überziehen mit einer dünnen Schicht eines organischen Materials.

Die Korrosionsbeständigkeit von Bauteilen aus Eisenwerkstoffen, die nitrocarburiert und von der Nitrocarburierungstemperatur in Wasser oder in Öl abgeschreckt wurden, ist gegenüber dem unbehandelten Zustand erheblich verbessert. Dabei ist es unerheblich, ob die Nitrocarburierung im Salzbad, im Gas oder im Plasma durchgeführt worden ist.

Eine weitere Steigerung der Korrosionsbeständigkeit kann erzielt werden, wenn im Anschluß an das Nitrocarburieren eine Oxidationsbehandlung erfolgt. Das kann z.B. geschehen durch eine Wasserdampfbehandlung im Temperaturbereich 500 bis 580° C. Die Oxidation im Anschluß an das Nitrocarburieren kann außerdem in einem oxidierenden Salzbad durchgeführt werden, wie dies beispielsweise in der DE-PS 29 34 113 beschrieben ist.

Wird die Nitrocarburierung im Salzbad durchgeführt, so wird man den Oxidationsvorgang sofort anschließen, d.h. die Bauteile ohne Zwischenabkühlung direkt vom Nitrocarburier- in das Oxidationssalzbad umhängen. Wird dagegen im Gas oder im Plasma nitrocarburiert, muß im allgemeinen zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und die Oxidation anschließend durch Einhängen in das Salzbad bewirkt werden. Zwar resultiert auch bei dieser Verahrensweise eine erhebliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit, sie ist aber geringer als bei Salzbadnitrocarburierung mit direkter Oxidation im Salzbad ohne Zwischenkühlung.

Eine weitere Steigerung der Korrosionsbeständigkeit ist möglich, wenn im Anschluß an die Oxidationsbehandlung eine mechanische Oberflächenbearbeitung (z.B. Polieren, Läppen, Gleitschleifen) und eine nochmalige Oxidation erfolgt. Die mit dieser Arbeitsweise erzielten Werte der Korrosionsbeständigkeit (z.B. im Salzprüftest) sind vergleichbar mit denen qualitativ erstklassiger galvanischer Schichten oder besser als diese.

Aus der EP-PS 0 077 627 ist ein Verfahren bekannt, nitrocarburierter Bauteile aus Eisenwerkstoffen mit einer Oxidschicht zu versehen und sie dann abzuschrecken. Anschließend können die Bauteile mit einem dünnen Wachsüberzug ausgestattet werden. Dieser Wachsfilz bringt in der Praxis allerdings keinen nennenswerten Zuwachs an Korrosionsbeständigkeit.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nitrocarburierter Bauteile aus Eisenwerkstoffen, die nach der Nitrocarburierung einer oder mehrerer Oxidationsbehandlungen und gegebenenfalls einer mechanischen Bearbeitung unterworfen sind, durch Überziehen mit einer dünnen Schicht eines organischen Materials zu entwickeln, das zu einer signifikanten Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit führt, ohne die sonstigen mechanischen Eigenschaften und das optische Aussehen zu verändern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die vorbehandelten Bauteile in eine 1-40%ige Lösung eines aushärtbaren Kunstharzes in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln eingetaucht und anschließend 2 bis 30 Minuten bei 80 bis 200° C wärmebehandelt werden.

Vorzugsweise verwendet man eine Lösung, die 5 bis 25 Gew.% eines wärmeaushärtbaren Kunstharzes enthält. Neben Epoxidharzen, Melaminharzen, Polyesterharzen und Polyurethanharzen haben sich für diesen Anwendungszweck Alkydharze, Acrylharze und Phenolharze als am geeignetsten erwiesen. Die Temperatur und die Zeit der Wärmebehandlung ist von der Art des verwendeten Kunstharzes abhängig. Die Kunstharze können dabei in reiner oder modifizierter Form angewendet werden. Die Lösung wird vorteilhafterweise so gewählt, daß eine Kunstharzschicht mit einer Dicke von 0,2 bis 5 µm entsteht.

Durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung der vorbehandelten Bauteile wird deren Korrosionsbeständigkeit überraschenderweise ganz erheblich gesteigert. Es werden Werte erreicht, die weit über die reine Schutzwirkung einer dünnen Kunstharzschicht hinausgehen. So wird die Korrosionsbeständigkeit im Salzprüftest nach DIN 50021 um das mehrfache gesteigert. Selbst nach 3000 Stunden zeigen mehrere Proben im Salzprüftest keinen Korrosionsangriff (siehe Tabelle). Die Dauerfestigkeit und der Verschleißwiderstand des Bauteils bleiben dabei erhalten, die Farbe wird nicht verändert. Durch die Nachbehandlung wird auch die Oberflächenrauigkeit vermindert. Das ist im allgemeinen erwünscht, kann aber in Einzelfällen auch unerwünscht sein (veränderte Gleiteigenschaften, Ölhaftung). Durch Verwendung geeigneter Zusätze zum Tauchbad für die Nachbehandlung kann die Rauhtiefe innerhalb weiter Grenzen verändert werden. Als Zusatzstoff kommt z.B. hochdisperse Kieselsäure infrage.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:
Dabei wurden Proben aus dem Stahl Ck35 mit den Abmessungen 10 mm Durchmesser und einer Länge von 150 mm verwendet. Aus Gründen der statistischen Sicherung wurden pro Test 10 Proben verwendet, die völlig gleichartig behandelt wurden, und zwar jeweils gleichzeitig in einer Charge. Als Korrosionsprüfung

diente der Salzsprühtest nach DIN50021, Ausfallkriterium war der erste sichtbare Korrosionspunkt. In der nachstehenden Tabelle ist jeweils der Mittelwert der zehn Proben, die Standardabweichung und der niedrigste und höchste Wert angegeben. Die Prüfung wurde generell nach 3000 Stunden abgebrochen. Proben, die sich nach diesem Zeitpunkt noch korrosionsfrei im Test befanden, wurden bei der Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung mit 3000 Stunden angenommen.

1. Die Bauteile wurden ohne Nitrocarburierbehandlung und ohne organischen Überzug dem Salzsprüh-test unterzogen.
2. Die nicht vorbehandelten Bauteile wurden 1 Minute in die wässrige Lösung eines Alkydharzes getaucht, 10 Minuten bei 80° getrocknet und 10 Minuten bei 160° C behandelt. Die Alkydharzlösung bestand aus 25 Gewichtsteilen eines epoxidharzmodifizierten Alkydharzes in 280 Gewichtsteilen eines Wasser-Methoxipropoxypropanolgemisches (Verhältnis 20:1).
3. Die nicht vorbehandelten Bauteile wurden 2 Minuten in eine Acrylatharzlösung getaucht, 30 Minuten bei 80° C getrocknet und 10 Minuten bei 100° C behandelt. Die Acrylatharzlösung bestand aus 10 Gewichtsteilen eines Acrylatharzes mit 1,4 % OH-Gruppen in 200 Gewichtsteilen Xylol-Butylacetat (Verhältnis 8:2).
4. Die nicht vorbehandelten Bauteile wurden 5 Minuten in eine Phenolharzlösung aus 10 Gewichtsteilen eines Phenolharzes und 200 Gewichtsteilen Toluol getaucht, 10 Minuten bei 80° C getrocknet und 30 Minuten bei 180° C behandelt.
5. Die Bauteile wurden 90 Minuten bei 580° C in einem Salzbad (37 % Cyanat, 1,3 % Cyanid, Rest Carbonat und Kationen) nitrocarburiert, nach dem Abkühlen 10 Minuten bei 370° C in einem Salzbad aus Alkalihydroxid mit 10 % Natriumnitrat oxidiert und in Wasser von 20° C abgeschreckt.
6. Die nach Beispiel 5 nitrocarburierten Bauteile wurden nach Beispiel 2 in eine Alkydharzlösung getaucht und nachbehandelt.
7. Die nach Beispiel 5 nitrocarburierten Bauteile wurden nach Beispiel 3 in eine Acrylatharzlösung getaucht und nachbehandelt.
8. Die nach Beispiel 5 nitrocarburierten Bauteile wurden nach Beispiel 4 in eine Phenolharzlösung getaucht und nachbehandelt.
9. Die Bauteile wurden wie in Beispiel 5 nitrocarburiert und oxidiert, anschließend durch Gleitschleifen mechanisch bearbeitet und nochmals 10 Minuten im Salzbad oxidiert und in Wasser von 20° C abgeschreckt.
10. Die nach Beispiel 9 vorbehandelten Bauteile wurden nach Beispiel 2 in eine Alkydharzlösung getaucht und nachbehandelt.
11. Die nach Beispiel 9 vorbehandelten Bauteile wurden in Beispiel 3 in eine Acrylatharzlösung getaucht und nachbehandelt.
12. Die nach Beispiel 9 vorbehandelten Bauteile wurden nach Beispiel 4 in eine Phenolharzlösung getaucht und nachbehandelt.
13. Die Bauteile wurden bei 580° in Gas (120 Minuten in einem Gasgemisch aus je 50 Vol.% Ammoniak und Exogas und 60 Minuten in einem Gasgemisch aus je 50 Vol.% Ammoniak und Endogas) nitrocarburiert. Das Abkühlen erfolgte in Reinststickstoff. Danach wurde 60 Minuten bei 550° C in Wasserdampf oxidiert und langsam abgekühlt.
14. Die nach Beispiel 13 nitrocarburierten und oxidierten Bauteile wurden nach Beispiel 2 in eine Alkydharzlösung getaucht und nachbehandelt.
15. Die nach Beispiel 13 vorbehandelten Bauteile wurden nach Beispiel 3 in eine Acrylatharzlösung getaucht und nachbehandelt.
16. Die nach Beispiel 13 vorbehandelten Bauteile wurden nach Beispiel 4 in eine Phenolharzlösung getaucht und nachbehandelt.

Tabelle:

S a l z s p r ü h d a u e r i n S t u n d e n					
Bei- spiel Nr.	Mittel- wert	Standard- abweichung	niedrigster Wert	höchster Wert	Proben noch im Test (>3000h)
1	4	1	3	6	
2	20	3	16	24	
3	25	5	20	32	
4	17	5	12	24	
5	331	234	144	744	
6	>2002	758	1008	3000	3
7	>1654	717	912	3000	1
8	>1912	742	960	3000	2
9	379	176	288	864	-
10	>2900	213	2496	3000	8
11	>2189	368	1992	3000	1
12	>2652	378	2160	3000	5
13	185	20	168	216	-
14	1386	595	888	2616	-
15	>2033	601	936	3000	3
16	1660	675	1008	2784	

Das Zeichen ">" bedeutet, daß der wahre Mittelwert höher liegt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nitrocarburierter Bauteile aus Eisenwerkstoffen, die nach der Nitrocarburierung einer oder mehrerer Oxidationsbehandlungen und gegebenenfalls einer mechanischen Bearbeitung unterworfen sind, durch Überziehen mit einer dünnen Schicht eines organischen Materials, dadurch gekennzeichnet, daß die vorbehandelten Bauteile in eine 1 bis 40%ige Lösung eines aushärtbaren Kunstharzes in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln eingetaucht und anschließend 2 bis 30 Minuten bei 80 bis 200° C wärmebehandelt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß die Lösung 5 bis 25 Gew.% eines wärmeaushärtbaren Kunstharzes enthält.

- 3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß als Kunstharz Alkydharze, Acrylharze und Phenolharze verwendet werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 3185

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	WO-A-8 705 335 (FOX PATRICK) * Ansprüche 1-19 * *	1-3	C 23 C 8/80
Y	EP-A-0 053 521 (LUCAS INDUSTRIES) * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 3; Ansprüche 1-6 * *	1-3	
A	EP-A-0 217 421 (LUCAS INDUSTRIES)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29 November 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 Patentdokument, 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			