

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



EP 1 612 290 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: **04.01.2006 Patentblatt 2006/01**

(51) Int Cl.: C23C 8/02 (2006.01) C23C 8/38 (2006.01)

(11)

C23C 8/26 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 05405366.5

(22) Anmeldetag: 03.06.2005

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: 02.07.2004 EP 04405413

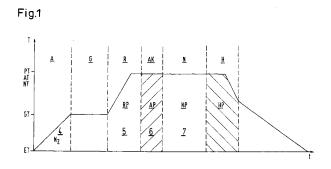
(71) Anmelder: METAPLAS IONON
Oberflächenveredelungstechnik GmbH
D-51427 Bergisch Gladbach (DE)

(72) Erfinder: Crummenauer, Jürgen, Dr. 52074 Aachen (DE)

(74) Vertreter: Sulzer Management AG KS/Patente/0067 Zürcherstrasse 12 8401 Winterthur (CH)

(54) Verfahren zum Gasnitrieren eines Werkstücks eine Gasnitriervorrichtung zur Durchfürung des Verfahrens sowie ein Werkstück

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gasnitrieren (1) einer Oberfläche eines Werkstücks (2) in einer Prozesskammer (3) mit Gaszuführungsmitteln (31) zur Zuführung von Fluiden, insbesondere von Gasen in die Prozesskammer (3), welches Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst: Einbringen des Werkstücks (2) in die Prozesskammer (3) und Zuführung eines Prozessgases (4) in die Prozesskammer (3) zur Erzeugung einer Gasatmosphäre. Aufheizen des Werkstücks (2) in der Gasatmosphäre während einer Aufheizphase (A) auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur (GT) und Halten des Werkstücks (2) während einer Gleichgewichtsphase (G) auf der Gleichgewichtstemperatur (GT). Im weiteren Erhöhung der Temperatur (T) in der Prozesskammer (3) während einer Reduzierphase (R) auf eine vorgegebene Prozesstemperatur (PT), wobei der Prozesskammer (3) während der Reduzierphase (R) ein Reduziergas (5) unter einem vorgegebenen Reduzierdruck (RP) zugeführt wird, und anschliessend in einer Aktivierungsphase (AK) der Prozesskammer (3) ein Aktivierungsgas (6) zugeführt wird. Dabei wird in der Prozesskammer (3) ein vorgegebener Aktivierungsdruck (AP) eingestellt und das Werkstück (2) während einer vorgegebenen Aktivierungsdauer bei einer Aktivierungstemperatur (AT) aktiviert. Anschliessend wird das Werkstück (2) in einer Nitrierphase (N) in einer Nitriergasatmosphäre mit einem Nitriergas (7) bei einem vorgegebenen Nitrierdruck (NP) zur Erzeugung einer Diffusionsschicht (200) gasnitriert, und das Werkstück (2) nach dem Gasnitrieren in einer Aufhärtphase (H) zur Erzeugung einer harten Randschicht (201) bei einem vorgegebenen Aufhärtdruck (HP) aufgehärtet, wobei die Temperatur T während der Aufhärtphase (H) nach einem vorgegebenen Temperaturschema variiert wird und das Werkstück (2) nach der Aufhärtphase (H) während einer Abkühlphase (K) auf eine Endtemperatur (ET) abgekühlt wird. Der Reduzierdruck (RP) des Reduziergases (5) in der Prozesskammer (3) wird dabei während der Reduzierphase (R) nach einem vorgegebenen Druckschema variiert. Ferner betrifft die Erfindung eine Gasnitriervorrichtung zum Gasnitrieren eines Werkstücks, sowie ein nach dem Verfahren vergütetes Werkstück.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks, eine Gasnitriervorrichtung zum Gasnitrieren des Werkstücks nach einem erfindungsgemässen Verfahren, sowie ein Werkstück mit einer Obenflächenschicht umfassend eine Diffusionsschicht mit einer Hartschicht gemäss dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs der jeweiligen Kategorie.

[0002] Verfahren und Vorrichtungen zum Gasnitrieren von Werkstücken, z.B. mittels Ammoniakgas (NH₃), sind aus dem Stand der Technik in vielen Varianten wohlbekannt.

[0003] Die bekannten Verfahren, die vornehmlich zum Vergüten und Härten der Oberflächen der Werkstücke dienen, heben dabei vor allem für spezielle Anwendungen bestimmte Nachteile, die letztlich auf die Art und Weise der Schichtbildung während der verschiedenen Verfahrensschritte beim Gasnitrieren zurückzuführen sind. [0004] So ist es zum Beispiel wohlbekannt, die Oberflächen der Werkstücke in einem Reduzierschritt, in dem die Oberfläche mit einem reduzierenden Gas behandelt wird, für den eigentlichen Nitrierprozess vorzubereiten, indem während des Reduzierschritts die Prozesskammer, in der das Werkstück behandelt wird, kontinuierlich mit Ammoniakgas gespült wird. Dadurch gewinnt man zwar den Vorteil, dass ständig frisches Ammoniak zur Verfügung steht, jedoch wird dadurch die Konzentration an Wasserstoffgas, das aus dem Ammoniak in einer chemischen Reaktion entsteht, herabgesetzt wird, so dass zu wenig Wasserstoff für die Reduzierung der Oberfläche zur Verfügung steht. Ausserdem erzeugt ein ständiger Gasaustausch Turbulenzen und Inhomogenitäten in der Gasatmosphäre der Prozesskammer, die sich ungünstig auf das Reduzieren der Oberfläche und auf das sogenannte "An-nitrieren" der Werkstoffoberfläche auswirken können.

[0005] Wird dagegen das Ammoniak während der Reduzierphase überhaupt nicht ausgetauscht, reichert sich einerseits Wasserstoff in bestimmten Bereichen der Prozesskammer an, so dass es nicht zu einer ausreichenden homogenen Durchmischung der Gase kommt, was wiederum die notwendige Reduzierung der Oberfläche, also das Befreien der Oberfläche von Oxiden, wie z.B. von Eisenoxiden, Chromoxiden oder ähnlichem negativ beeinflusst.

[0006] Die Folge unzureichend oder ungleichmässig reduzierter Oberflächen und unzureichend oder ungleichmässig an-nitrierter Oberflächen führt im anschliessenden eigentlichen Nitrierprozess dazu, dass die sich bildenden Diffusionschichten weniger gleichmässig werden und bestimmte Inhomogenitäten beim Entstehen und damit auch im strukturellen Aufbau der Schicht die Folge sind. Das führt unter anderem dazu, dass die entstehenden Oberflächenschichten der Werkstücke entsprechend minderwertige Eigenschaften aufweisen, so dass die Schichten insbesondere nicht die notwendige

Härte und Verschleissfestigkeit zeigen, was vor allem bei speziellen Belastungen, wie dynamischen Beanspruchungen zum schnellen Verschleiss oder zu vorzeitiger Materialermüdung führt.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Gasnitrieren eines Werkstücks bereitzustellen, das es erlaubt ein Werkstück derart zu behandeln, dass das Werkstück eine Oberfläche höchster Güte erhält, die insbesondere in Bezug auf die Härte und Verschleissfestigkeit deutlich verbesserte Eigenschaften aufweist.

[0008] Die diese Aufgaben in verfahrenstechnischer und apparativer Hinsicht lösenden Gegenstände der Erfindung sind durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs der jeweiligen Kategorie gekennzeichnet.

[0009] Die jeweiligen abhängigen Ansprüche beziehen sich auf besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

[0010] Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks in einer Prozesskammer mit Gaszuführungsmitteln zur Zuführung von Fluiden, insbesondere von Gasen in die Prozesskammer, welches Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst: Einbringen des Werkstücks in die Prozesskammer und Zuführung eines Prozessgases in die Prozesskammer zur Erzeugung einer Gasatmosphäre. Aufheizen des Werkstücks in der Gasatmosphäre während einer Aufheizphase auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur und Halten des Werkstücks während einer Gleichgewichtsphase auf der Gleichgewichtstemperatur. Im weiteren Erhöhung der Temperatur in der Prozesskammer während einer Reduzierphase auf eine vorgegebene Prozesstemperatur, wobei der Prozesskammer während der Reduzierphase ein Reduziergas unter einem vorgegebenen Reduzierdruck zugeführt wird, und anschliessend in einer Aktivierungsphase der Prozesskammer ein Aktivierungsgas zugeführt wird. Dabei wird in der Prozesskammer ein vorgegebener Aktivierungsdruck eingestellt und das Werkstück während 40 einer vorgegebenen Aktivierungsdauer bei einer Aktivierungstemperatur aktiviert. Anschliessend wird das Werkstück in einer Nitrierphase in einer Nitriergasatmosphäre mit einem Nitriergas bei einem vorgegebenen Nitrierdruck zur Erzeugung einer Diffusionsschicht gasnitriert, 45 und das Werkstück nach dem Gasnitrieren in einer Aufhärtphase zur Erzeugung einer harten Randschicht bei einem vorgegebenen Aufhärtdruck aufgehärtet, wobei die Temperatur während der Aufhärtphase nach einem vorgegebenen Temperaturschema variiert wird und das Werkstück nach der Aufhärtphase während einer Abkühlphase auf eine Endtemperatur abgekühlt wird. Der Reduzierdruck des Reduziergases in der Prozesskammer wird dabei während der Reduzierphase nach einem vorgegebenen Druckschema variiert.

[0011] Wesentlich ist dabei, dass während der Reduzierphase der Reduzierdruck des Reduziergases in der Prozesskammer nach einem vorgegeben Druckschema variiert wird, was im Rahmen dieser Anmeldung auch als

"Druckpulsen" bezeichnet wird. Dabei wird der Reduzierdruck während der Reduzierphase z.B. abwechselnd zwischen einem vorgegebenen minimalen Reduzierdruck und einem maximalen Reduzierdruck variiert. Bevorzugt wird z.B. der Druck des Reduziergases mit langen Pulsperioden in der Grössenordnung von einigen Minuten, zum Beispiel mit einer Pulsperiode von 10 Minuten, im Speziellen mit einer Pulsperiode zwischen 3min und 5min periodisch abwechselnd zwischen einem höheren Druck und einem niedrigeren Druck variiert, wobei der höhere Druck bevorzugt immer noch deutlich unterhalb von Atmosphärendruck, z.B. bei ca. 300 Millibar (mbar) bis 700 Millibar, im Speziellen zwischen 400mbar und 500mbar, und bevorzugt bei ca. 450mbar liegt. Der niedrigere Druck kann z.B. kleiner als 300mbar sein, im Speziellen zwischen 1 mbar und 100mbar liegen und bevorzugt ca. 50mbar betragen. Durch das efindungsgemässe Druckpulsen in der Reduzierphase kann erreicht werden, dass die reduzierende Wirkung eines reduzierenden Gases während der Reduzierphase erhöht wird. Wird in der Reduzierphase die Prozesskammer z.B. mit Ammoniak (NH₃) beschickt, so kann aus dem Ammoniak z.B. Wasserstoff (H, H₂) entstehen, der als Reduziergas eine reduzierende Wirkung an der Oberfläche des Werkstücks entfalten kann. Dadurch, dass der Druck der Gase in der Prozesskammer abwechselnd erhöht und erniedrigt wird, wird die Bildung des Reduziergases, z.B. von Wasserstoff aus Ammoniak, deutlich begünstigt, so dass die reduzierende Wirkung während der Reduzierphase erheblich verbessert wird. Dabei hat sich einerseits gezeigt, dass die reduzierende Wirkung auf das Werkstück durch die Anwesenheit von Ammoniak zusätzlich katalysiert wird und anderseits durch die Anwesenheit von Ammoniak während der Reduzierphase bereits ein Nitrieren der Oberfläche einsetzt, das im Rahmen dieser Anmeldung als "An-nitrieren" bezeichnet wird.

[0012] Durch das erfindungsgemässe Verfahren wird also sichergestellt, dass in der Reduzierphase durch das Druckpulsen immer eine optimale Versorgung bzw. eine optimale Mischung von Reduziergas und Nitriergas, also z.B. von Wasserstoff und Ammoniak, in der Prozesskammer erreicht wird, so dass einerseits eine optimale Reduzierung der Oberfläche des Werkstücks stattfindet und andererseits ein sehr gleichmässiges An-nitrieren der Oberfläche des Werkstücks bereits in der Reduzierphase erreicht wird. Dadurch, dass bevorzugt sehr lange Pulsperioden für das Druckpulsen verwendet werden, z.B. Pulsperioden von 10min, wird erreicht, dass in der Prozesskammer bei gleichzeitig guter Durchmischung der Gase störende Turbulenzen der Gase weitestgehend vermieden werden, was eine optimale und gleichmässige Prozessführung zusätzlich begünstigt, insbesondere auch, aber nicht nur, den Prozess des An-nitrierens.

[0013] Durch die zuvor beschriebene deutliche Verbesserung der Reduzierung des Werkstücks einerseits und der Optimierung des Vorgangs des An-nitrierens andererseits während der Reduzierphase, werden die nachfolgenden Vorgänge des Gasnitrierens mit Aufhär-

tung deutlich positiv beeinflusst, das heisst insbesondere in der Nitrierphase, in welcher in an sich bekannter Weise durch Diffusion eine Diffusionschicht in der Oberfläche des Werkstücks entsteht, wird die Bildung der Diffususionschicht deutlich positiv beeinflusst. Das heisst vor allem, dass die Diffusionsschicht eine weit höhere Homogenität aufweist, als die aus dem Stand der Technik bekannten Diffusionsschichten, wodurch unter anderem die Härte der Oberfläche des Werkstücks drastisch erhöht wird. So konnte z.B. durch den Einsatz des erfindungsgemässen Verfahrens die Härte (HRC) der Oberfläche von Werkstücken aus X40CrMoV51 (1.2344 Stahl) mühelos auf Werte von 1200 HCR und höher gesteigert werden.

[0014] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens wird auch der Nitrierdruck des Nitriergases in der Prozesskammer während der Nitrierphase nach einem vorgegebenen Druckschema variiert.

[0015] Dabei wird der Nitrierdruck während der Nitrierphase abwechselnd zwischen einem vorgegebenen minimalen Nitrierdruck und einem maximalen Nitrierdruck variiert

[0016] Das führt zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften von Werkstücken, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren behandelt werden. Es wird dadurch erreicht, dass die Diffusionsschichten praktisch keine Verbindungsschicht aufweisen, weil in der Nitrierphase bei relativ kleinen Drücken ebenfalls druckgepulst wird, was zur Folge hat, dass im wesentlichen keine Verbindungschicht am äusseren Rand der Diffusionschicht entsteht. Das heisst, dass z.B. bei der Behandlung auf hohe Nitriertiefen (lange Behandlungszeiten) das Verbindungsschichtwachstum unterdrückt wird.

[0017] Das Druckpulsen kann hier analog zum Druckpulsen in der Reduzierphase bevorzugt im Grobvakuum zwischen einem höheren Druck und einem niedrigeren Druck stattfinden, wobei der höhere Druck z.B. bei ca. 300 Millibar (mbar) bis 700 Millibar, im Speziellen zwischen 400mbar und 500mbar, und bevorzugt bei ca. 450mbar liegt. Der niedrigere Druck kann z.B. kleiner als 300mbar sein, im Speziellen zwischen ca. 1 mbar und 100mbar liegen und bevorzugt ca. 50mbar betragen. Vorteilhaft wird z.B. der Druck des Nitriergases mit langen Pulsperioden in der Grössenordnung von einigen Minuten, zum Beispiel mit einer Pulsperiode von 10 Minuten, im Speziellen mit einer Pulsperiode zwischen 3min und 5min periodisch abwechselnd zwischen dem höheren Druck und dem niedrigeren Druck variiert.

[0018] In einem speziellen Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens wird in die Prozesskammer während der Gleichgewichtsphase in an sich bekannter Weise zur Vorbereitung der Oberfläche auf die nachfolgenden Verfahrensschritte ein Oxidationsgas, bevorzugt Sauerstoff, zur gezielten Voroxidation der Oberfläche des Werkstücks zugeführt.

[0019] Wie bereits erwähnt, kommen als Reduziergase vor allem Wasserstoff und /oder Ammoniak zum Ein-

satz, wobei sowohl als Aktivierungsgas in der Aktivierungsphase als auch als Nitriergas in der Nitrierphase, Ammoniak vorteilhaft eingesetzt wird.

[0020] In einem weiteren Ausführungsbeispiel umfasst während der Reduzierphase und / oder während der Aktivierungsphase das Reduziergas und /oder das Aktivierungsgas weiter ein Zusatzgas, bevorzugt $\rm CO_2$ oder $\rm N_2O$. Dabei versteht sich, dass die zuvor genannten Gase, die vorteilhaft während der verschiedenen Verfahrenschritte eingesetzt werden können, nur beispielhaft zu verstehen sind. Das heisst, die Liste der einsetzbaren Fluide im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens ist keineswegs abschliessend. Vielmehr können alle Fluide, dazu können neben allen geeigneten Gasen auch Flüssigkeiten wie z.B. Wasser gehören, die dem Fachmann zur Durchführung der Verfahrensschritte bekannt sind, zum Einsatz kommen.

[0021] Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens wird mittels eines Ionisierungsmittels, bevorzugt in der Reduzierphase und /oder in der Nitrierphase ein Gas ionisiert. Die Ionisation eines oder mehrerer Gase, die sich in der Prozesskammer befinden kann zum Beispiel dadurch erreicht werden, dass in der Prozesskammer eine geeignete Elektrodenanordnung vorgesehen wird, die mit einer elektrischen Energiequelle verbunden wird, die zwischen den Elektroden z.B. eine gepulste Gleich- oder Wechselspannung erzeugt, die unter anderem abwechselnd Werte zwischen 100V und 1000V, bevorzugt Werte zwischen 350V und 600V annehmen kann. Die gepulste elektrische Spannung kann dabei Frequenzen zwischen einigen Hertz (Hz) und 30 kHz aufweisen, im besonderen zwischen 500 Hz und 20kHz, bevorzugt zwischen 1KHz und 15 kHz.

[0022] Bevorzugt, aber nicht ausschliesslich, wird in der Reduzierphase und / oder in der Nitrierphase eine Ionisation der Gase vorgenommen. Insbesondere werden dabei Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid (CO_2), oder auch Methan (CH_4), Methan vor allem in der Nitrierphase, ionisiert.

[0023] Dabei bewirkt das Ionisieren der Gase in der Reduzierphase eine Verbesserung der Reduzierprozesse, während in der Nitrierphase vor allem die Möglichkeit besteht, das Werkstück nur an ausgewählten Flächen, die dem Plasma, also den ionisierten Teilchen der Gase direkt zugänglich sind, zu nitrieren, während durch geeignete Massnahmen abgedeckte Bereich der Oberfläche des Werkstücks im wesentlichen nicht nitriert werden.

[0024] Es versteht sich von selbst, dass alle zuvor beschriebenen Verfahrensschritte auch in allen möglichen Kombinationen vorteilhaft eingesetzt werden können, und die zuvor beschriebenen Ausführungsbeispiele lediglich exemplarisch zu verstehen sind.

[0025] Ferner betrifft die Erfindung eine Gasnitriervorrichtung zum Gasnitrieren eines Werkstücks gemäss einem der oben beschriebenen erfindungsgemässen Verfahren zum Gasnitrieren. Die erfindugsgemässe Gasni-

triervorrichtung umfasst eine Prozesskammer zur Aufnahme des Werkstücks, sowie Gaszuführungsmittel zur Versorgung der Prozesskammer mit Gasen und einem Gasabzugsmittel zum Abziehen der Gase aus der Prozesskammer, wobei zur Erzeugung eines Unterdrucks in der Prozesskammer das Gasabzugsmittel eine Absperreinrichtung aufweist. Dabei sind eine Druckkontrolleinrichtung mit einer Gasabzugseinrichtung und Gasflusskontrolleinrichtungen vorgesehen, so dass ein Gasdruck und / oder ein Mischungsverhältnis von Gasen in der Prozesskammer nach einem vorgebbaren Druckschema variierbar ist.

[0026] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der erfindungsgemässen Gasnitriervorrichtung ist eine Kontrolleinheit zur Steuerung und / oder Regelung des Gasdrucks in der Prozesskammer vorgesehen.

[0027] Darüber hinaus kann eine Messeinrichtung zur Erfassung und Steuerung und oder / Regelung des Gasdrucks und / oder einer Gastemperatur und / oder der Zusammensetzung von Gasen in der Prozesskammer vorgesehen sein.

[0028] In einem weiteren Ausführungsbeispiel umfasst die Gasnitriervorrichtung ein Ionisationsmittel, das bevorzugt einen Plasmagenerator aufweist, zur Ionisation eines in der Prozesskammer befindlichen Gases.

[0029] Es versteht sich dabei von selbst, das auch alle Kombinationen der zuvor genannten Ausführungsbeispiele weitere vorteilhafte Ausführungenformen einer erfindungsgemässen Gasnitriervorrichtung bilden.

[0030] Ein Werkstück hergestellt nach einem erfindungsgemässen Verfahren zum Gasnitrieren hat eine Oberflächenschicht umfassend eine Diffusionsschicht mit einer Hartschicht.

[0031] Dabei kann in einem besonderen Ausführungsbeispiel das Werkstück auf der Hartschicht eine zusätzliche äussere Abschlussschicht aufweisen, die bevorzugt mittels eines PVD-Verfahrens, CVD-Verfahrens, oder eines Lichtbogenverdampfungsverfahrens oder eines thermischen Spritzverfahren aufbringbar ist.

40 [0032] Nachfolgend wird die Erfindung an Hand der Zeichnung n\u00e4her erl\u00e4utert.

[0033] Es zeigen:

- Fig. 1 ein Zeit-Temperatur Schema eines erfindunggemässen Verfahrens;
- Fig. 2 ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemässen Gasnitriervorrichtung;
- Fig. 3 ein Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 2 mit Ionsisierungsmittel;
 - Fig. 4 ein erfindungsgemässes Werkstück.
- [0034] Fig. 1 zeigt in einer schematischen Darstellung ein Zeit t -Temperatur T Schema eines erfindunggemässen Verfahrens. Nachdem ein Werkstück 2 in eine Prozesskammer 3 eingebracht worden ist, wird zur Erzeu-

45

20

40

gung einer Gasatmosphäre ein Prozessgas 4, im vorliegenden Beispiel Stickstoff (N₂), in die Prozesskammer 3 eingebracht. Sodann wird die Prozesskammer 3 geheizt, so dass das Prozessgas 4 und das Werkstück 2 auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur GT unter einem vorgegebenen Gasdruck aufgeheizt wird. Das Werkstück 2 wird dann während einer Gleichgewichtsphase G im wesentlichen bei der Gleichgewichtstemperatur GT, die zum Beispiel zwischen 200°C und 600°C liegen kann, bevorzugt in der Nähe von 350°C liegt, für eine vorgegebene Zeitdauer t gehalten. Anschliessend wird die Temperatur T in der Prozesskammer 3 während einer Reduzierphase R auf eine vorgegebene Prozesstemperatur PT erhöht, wobei der Prozesskammer 3 während der Reduzierphase Rein Reduziergas 5 unter einem vorgegebenen Reduzierdruck RP, der wie zuvor ausführlich beschrieben druckgetaktet wird, zugeführt. Die Prozesstemperatur PT kann dabei je nach Werkstück und sonstigen Anforderungen z.B. zwischen 300°C und 1000°C liegen; bevorzugt liegt die Prozesstemperatur PT bei ca. 600°C.

[0035] Anschliessend wird in einer Aktivierungsphase AK der Prozesskammer 3 ein Aktivierungsgas 6 zugeführt, so dass ein vorgegebener Aktivierungsdruck AP eingestellt wird, der bevorzugt aber nicht notwendig bei Normaldruck liegt, also z.B. ca. 1000mbar beträgt. Während der Aktivierungsphase AK wird das Werkstück 2 in an sich bekannter Weise während einer vorgegebenen Aktivierungsdauer bei einer Aktivierungstemperatur AT aktiviert. Die Aktivierungstemperatur AT kann dabei wie im vorliegenden Beispiel im wesentlichen gleich der Prozesstemepratur PT sein; kann von dieser jedoch auch erheblich nach oben oder unten abweichen.

[0036] Anschliessend wird das Werkstück 2 in einer Nitrierphase N bei einer Nitriertemperatur NT, die wie hier zum Beispiel gleich der Aktivierungstemperatur AT und / oder der Prozesstemperatur PT sein kann, in einer Nitriergasatmosphäre, die als Nitriergas z.B. Ammoniak (NH₃), Methan (CH₄), Wasserstoff (H, H₂), Stickstoff (N, N₂), sowie alle weiteren geeigneten Nitriergase und / oder Zusatzgase, die zum Teil oben bereits erwähnt wurden, enthalten kann, bei einem vorgegebenen Nitrierdruck NP zur Erzeugung einer Diffusionschicht 200 gasnitriert. Bevorzugt, aber nicht notwendig, wird wie oben beschrieben das Verfahren druckgepulst durchgeführt. Dabei liegt der höhere Druck beim Druckpulsen deutlich unterhalb des Normaldrucks von ca. 1000mbar. Dadurch wird erreicht, dass die Diffusionsschicht 200 keine Verbindungsschicht aufweist, weshalb in diesem Fall das Verfahren auch als "Verbindungsschicht freies Nitrieren" bezeichnet werden kann. Wird dagegen in der Nitrierphase N ein deutlich höherer Nitrierdruck NP gewählt. z.B. ein Nitrierdruck NP von ca. 1000mbar, so entsteht eine Verbindungsschicht, die einige negative Eigenschaften aufweist, die für viele Anwendungen ausserordentlich störend sind. So ist die Verbindungsschicht relativ spröde, so dass sie insbesondere bei dynamischen Belastungen des Werkstücks 2, z.B. wenn das Werkstück 2 eine Schraubenfeder 2 oder eine Blattfeder 2 ist, zur Rissbildung oder zum Abplatzen neigt. Ausserdem kann nur schwer, wie gleich noch beschrieben werden wird, eine Hartschicht 201 genügender Härte erzeugt und nur schwer eine zusätzliche äussere Abschlussschicht 202 aufgebracht werden.

[0037] Anschliessend an die Nitrierphase N wird das Werkstück 2 in einer Aufhärtphase H zur Erzeugung einer Randschicht 201 bei einem vorgegebenen Aufhärtdruck HP aufgehärtet, wobei die Temperatur T während der Aufhärtphase H nach einem vorgegebenen Schema variiert wird. Das heisst, im vorliegenden speziellen Ausführungsbeispiel wird die Temperatur T für eine bestimmte Zeitdauer t zunächst auf einem im wesentlichen konstanten Wert gehalten. In diesem speziellen Beispiel wurde die Temperatur T im ersten Teil der Aufhärtphase H gleich der Prozesstemperatur PT bzw. gleich der Aktivierungs- und Nitriertemperatur AT, NT konstant gewählt. Selbstverständlich ist es möglich, dass die Temperatur T in diesem Teil der Aufhärtphase H auch höher oder tiefer auf einem konstanten Wert wählbar ist, oder der Temperaturverlauf auch in einer ersten Phase nach einem beliebigen geeigneten Temperaturschema variiert wird.

[0038] Bei dem in Fig. 1 gezeigten Beispiel ist die Temperatur T also während eines ersten Teils der Aufhärtphase H zunächst im wesentlichen konstant und wird dann auf eine tiefere Temperatur T abgesenkt, wobei die Temperaturabsenkung keineswegs linear mit der Zeit t erfolgen muss, sondern einem bestimmten Schema folgen kann, oder zwischendurch sogar wieder ansteigen kann.

[0039] Der Aufhärtdruck HP wird bevorzugt in der Nähe von Normaldruck, also bei ca. 1000mbar gewählt, kann aber je nach Werkstück 2 und sonstigen Anforderungen auch mehr oder weniger stark zu höheren oder niedrigeren Drücken abweichen.

[0040] Abschliessend wird das Werkstück 2 nach der Aufhärtphase H während einer Abkühlphase K auf eine Endtemperaur ET, die z.B. der Raumtemperatur entsprechen kann, abgekühlt.

[0041] In Fig. 2 ist schematisch ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemässen Gasnitriervorrichtung zur Durchführung der zuvor beispielhaft im Detail beschriebenen Verfahren zum Gasnitrieren dargestellt.

[0042] Die Gasnitriervorrichtung umfasst eine Prozesskammer 3 zur Aufnahme eines Werkstücks 2, sowie Gaszuführungsmittel 9, 91 zur Versorgung der Prozesskammer 3 mit Gasen. Über das Gaszuführungsmittel 9, hier als Gaszufuhrleitung 9 ausgestaltet, ist die Prozesskammer 3 mit Ammoniak (NH₃) versorgbar.

[0043] Über die Gaszuführungsmittel 91 können der Prozesskammer weitere Gase, wie Prozessgase, Zusatzgase und alle anderen im Rahmen dieser Anmeldung ewähnten Fluide und Gase zugeführt werden, wobei die Zufuhr der verschiedenen Gase getrennt durch die Gaskontrolleinrichtungen 122 steuer- und / oder regelbar sit.

40

[0044] Die Gaskontrolleinrichtungen 121, 122, die im vorliegenden Fall bevorzugt ein elektrisch steuer- und / oder regelbares Ventil umfassen, gestatten es, den Zufluss von Ammoniak und aller anderen Gase in die Prozesskammer 3 geeignet zu kontrollieren.

[0045] Desweiteren umfasst die Gaskontrolleinrichtung eine Pumpe, z.B. eine Vakuumpumpe 120, mit welcher die Prozesskammer 3 auf einen vorgebbaren Druck evakuierbar ist.

[0046] Darüber hinaus ist ein Gasabzugsmittel 10 vorgesehen, so dass der Prozesskammer 3 Gase entzogen werden können, die im Gasabzugsmittel 10, sofern die Gase brennbar sind, abgefackelt werden können. Das Gasabzugsmittel 10 verfügt über eine Absperreinrichtung 11, die zum Beispiel, aber nicht notwendig, als elektrisch steuer- und / oder regelbares Ventil 11 ausgestaltet ist, so dass der Abzug von Gasen aus der Prozesskammer kontrollierbar ist.

[0047] Durch die zuvor beschriebenen Mittel zur Zuführung und Abführung von Gasen aus der Prozesskammer 3, ist praktisch jeder beliebige Werte eines Gasdrucks in der Prozesskammer 3 einstellbar. Also vom Feinvakuum, d.h. Drücke die deutlich kleiner als z.B. ein 1 mbar sind, bis hin zu Gasdrücken, die weit oberhalb von Normaldruck, also oberhalb von 1000mbar liegen.

[0048] Darüber hinaus und dadurch ist in der Prozesskammer 3 insbesondere das oben ausführlich beschriebene Druckpulsen durchführbar. Dazu wird im Betriebszustand die Absperreinrichtung 11 geschlossen und durch geeignete Steuerung und / oder Regelung der Pumpe 120 und der Gaskontrolleinrichtungen 121, 122 ist das Druckpulsen beliebig kontrollierbar.

[0049] Zur Steuerung und / oder Regelung aller physikalischen und chemischen Vorgänge, insbesondere zur Steuerung und / oder Regelung des Gasdrucks in der Prozesskammer 3, kann wie in Fig. 2 dargestellt, eine Kontrolleinheit 123 vorgesehen sein, die zum Beispiel eine Datenverarbeitungsanlage umfasst und so alle Vorgänge, inklusive der Datenerfassung mittels geeigneter Sensoren, koordiniert. Im vorliegenden Beispiel ist über einen seitlichen Flansch eine Messeinrichtung 131, z.B. eine Vakuummessröhre 131 vorgesehen, die unter anderem die Messung des Gasdrucks oder die Messung des Wasserstoffgehalts oder anderer Gase in der Prozesskammer 3 gestattet. Ausserdem ist mindestens ein Thermoelement 130 vorgesehen, mit welchem die Temperatur T in der Prozesskammer 3 bestimmbar ist.

[0050] Es versteht sich, dass zusätzlich weitere Messeinrichtungen 130, 131 zur Erfassung wichtiger Prozessdaten vorgesehen sein können und die Erfassung aller Daten in einer oder mehreren Kontrolleinheiten 123 koordiniert und zur Prozesssteuerung weiter verarbeitbar sind.

[0051] Weitere wichtige Merkmale der erfindungsgemässen Gasnitriervorrichtung, wie die Ofenheizung 15 oder die Ventilationseinrichtung 16, die zur Umwälzung der Gase in der Prozesskammer dient, sind an sich z.B. aus der AT 408 994 B bekannt und brauchen daher hier

nicht im Detail erläutert zu werden.

[0052] In Fig. 3 ist ein Ausführungsbeispiel gemäss Fig. 2 mit lonsisierungsmittel 13 in schematischer Zeichnung dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Prozesskammer 3 nur andeutungsweise dargestellt. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist das Werkstück 3 auf einem Kathodenteller 14 angeordnet, wobei der Kathodenteller 14 in bekannter Weise mit einem Plasmagenerator 17 elektrisch verbunden ist. Die Prozesskammer selbst ist ebenfalls mit dem Plasmagenerator 17 elektrisch verbunden und bildet die Anode in der vorliegenden Anordnung. Dadurch ist zwischen Prozesskammer 3 und Werkstück 2 bzw. Kathodenteller 14 eine elektrische lonisierungsspannung anlegbar, so dass das sich in der Prozesskammer befindliche Gas zu einem vorgebbaren Teil und in voregebbarer Weise ionisierbar ist. Selbstverständlich können auch die Ionisierungsmittel 13 durch die Kontrolleinheit kontrollierbar sein.

[0053] In Fig. 4 ist schliesslich ein erfindungsgemässes Werkstück 2 dargestellt. Das Werkstück 2 weist eine Oberflächenschicht umfassend eine Diffusionsschicht 200 mit einer Hartschicht 201 auf, die nach dem oben beschriebenen erfindungsgemässen Verfahren in einer erfindungsgemässen Gasnitriervorrichtung hergestellt wurde. Dabei ist die Diffusionschicht 200 Verbindungsschicht frei, weist also im wesentlichen keine Verbindungsschicht auf.

[0054] Das Werkstück 2 selbst ist dabei bevorzugt ein dynamisch belastetes Werkstück 2, wie z.B. eine Feder 2.

[0055] Ausserdem kann das Werkstück 2, das nach einem erfindungsgemässen Verfahren ohne Verbindungsschicht hergestellt ist, wie in Fig. 4 dargestellt, besonders vorteilhaft mit einer zusätzlichen Abschlussschicht 202 versehen sein. Die zusätzliche Abschlussschicht 202 ist dabei z.B. mittels eines PVD Verfahrens, z.B. durch Sputtern, ein CVD Verfahren, ein Lichtbogenverdampfungsverfahren oder ein thermisches Spritzverfahren aufbringbar. Alle zuvor erwähnten Verfahren zum Aufbringen der zusätzlichen Abschlussschicht 202 sind wohl bekannt, so dass auf eine Erläuterung an dieser Stelle verzichtet werden kann.

[0056] Da die Diffusionschicht Verbindungsschicht frei ist, zeigt die zusätzliche Abschlussschicht besonders gute Hafteigenschaften auf der Diffusionschicht, so dass insbesondere die Härte der Oberfläche des erfindungsgemäss behandelten Werkstücks, aber auch die Verschleissfestigkeit und damit zusammenhängende Eigenschaften im Vergleich zum Stand der Technik erheblich verbessert sind.

Patentansprüche

 Verfahren zum Gasnitrieren einer Oberfläche eines Werkstücks (2) in einer Prozesskammer (3) mit Gaszuführungsmitteln (31) zur Zuführung von Fluiden, insbesondere von Gasen in die Prozesskammer (3),

10

15

20

25

30

35

40

45

welches Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- Einbringen des Werkstücks (2) in die Prozesskammer (3) und Zuführung eines Prozessgases (4) in die Prozesskammer (3) zur Erzeugung einer Gasatmosphäre;
- Aufheizen des Werkstücks (2) in der Gasatmosphäre während einer Aufheizphase (A) auf eine vorgegebene Gleichgewichtstemperatur (GT);
- Halten des Werkstücks (2) während einer Gleichgewichtsphase (G) auf der Gleichgewichtstemperatur (GT);
- Erhöhung der Temperatur (T) in der Prozesskammer (3) während einer Reduzierphase (R) auf eine vorgegebene Prozesstemperatur (PT), wobei der Prozesskammer (3) während der Reduzierphase (R) ein Reduziergas (5) unter einem vorgegebenen Reduzierdruck (RP) zugeführt wird,
- und anschliessend in einer Aktivierungsphase (AK) der Prozesskammer (3) ein Aktivierungsgas (6) zugeführt wird, in der Prozesskammer (3) ein vorgegebener Aktivierungsdruck (AP) eingestellt wird und das Werkstück (2) während einer vorgegebenen Aktivierungsdauer bei einer Aktivierungstemperatur (AT) aktiviert wird, und anschliessend das Werkstück (2) in einer Nitrierphase (N) in einer Nitriergasatmosphäre mit einem Nitriergas (7) bei einem vorgegebenen Nitrierdruck (NP) zur Erzeugung einer Diffusionsschicht (200) gasnitriert wird,
- und das Werkstück (2) nach dem Gasnitrieren in einer Aufhärtphase (H) zur Erzeugung einer harten Randschicht (201) bei einem vorgegebenen Aufhärtdruck (HP) aufgehärtet wird, wobei die Temperatur T während der Aufhärtphase (H) nach einem vorgegebenen Temperaturschema variiert wird, und
- das Werkstück (2) nach der Aufhärtphase (H) während einer Abkühlphase (K) auf eine Endtemperatur (ET) abgekühlt wird

dadurch gekennzeichnet, dass der Reduzierdruck (RP) des Reduziergases (5) in der Prozesskammer (3) während der Reduzierphase (R) nach einem vorgegebenen Druckschema variiert wird.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Nitrierdruck (NP) des Nitriergases (7) in der Prozesskammer (3) während der Nitrierphase (N) nach einem vorgegebenen Druckschema variiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Reduzierdruck (RP) während der Reduzierphase (R) abwechselnd zwischen einem vorgegebenen minimalen Reduzierdruck und einem maximalen Reduzierdruck variiert wird.

- 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Nitrierdruck (NP) während der Nitrierphase (N) abwechselnd zwischen einem vorgegebenen minimalen Nitrierdruck und einem maximalen Nitrierdruck variiert wird.
- 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in die Prozesskammer (3) während der Gleichgewichtsphase (G) ein Oxidationsgas, bevorzugt Sauerstoff, zur Voroxidation der Oberfläche des Werkstücks (2) zugeführt wird.
- **6.** Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche , wobei das Reduziergas (5) Wasserstoff oder Ammoniak ist.
- 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Aktivierungsgas (6) und / oder das Nitriergas (7) Ammoniak ist.
- 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei während der Reduzierphase (R) und / oder der Aktivierungsphase (AK) das Reduziergas und /oder das Aktivierungsgas (6) ein Zusatzgas, bevorzugt CO₂ oder N₂O umfasst.
- Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mittels eines Ionisierungsmittels (13), bevorzugt in der Reduzierphase (R) und / oder in der Nitrierphase (N) ein Gas ionisiert wird.
- 10. Gasnitriervorrichtung zum Gasnitrieren eines Werkstücks (2) gemäss einem Verfahren zum Gasnitrieren (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 umfassend eine Prozesskammer (3) zur Aufnahme des Werkstücks (2), sowie Gaszuführungsmittel (9, 91) zur Versorgung der Prozesskammer (3) mit Gasen und einem Gasabzugsmittel (10) zum Abziehen von Gasen aus der Prozesskammer (3) wobei zur Erzeugung eines Unterdrucks in der Prozesskammer das Gasabzugsmittel (10) eine Absperreinrichtung (11) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Druckkontrolleinrichtung (12) mit einer Gasabzugseinrichtung (120) und Gasflusskontrolleinrichtungen (121, 122) vorgesehen ist, so dass ein Gasdruck und / oder ein Mischungsverhältnis von Gasen in der Prozesskammer (3) nach einem vorgebbaren Druckschema variierbar ist.
- 50 11. Gasnitriervorrichtung nach Anspruch 10, wobei eine Kontrolleinheit (123) zur Steuerung und / oder Regelung des Gasdrucks in der Prozesskammer (3) vorgesehen ist.
 - 12. Gasnitriervorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, wobei eine Messeinrichtung (130, 131) zur Erfassung und Steuerung und oder /Regelung des Gasdrucks und / oder einer Gastemperatur und / oder

7

der Zusammensetzung von Gasen in der Prozesskammer (3) vorgesehen ist.

- 13. Gasnitriervorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei ein Ionisationsmittel (13), bevorzugt umfassend einen Plasmagenerator, zur Ionisation eines in der Prozesskammer (3) befindlichen Gases vorgesehen ist.
- **14.** Werkstück mit einer Oberflächenschicht umfassend eine Diffusionsschicht (200) mit einer Hartschicht (201) hergestellt nach einem Verfahren zum Gasnitrieren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
- **15.** Werkstück nach Anspruch 14, welches auf der Hartschicht (201) eine zusätzliche äussere Abschlussschicht (202) aufweist, die bevorzugt mittels eines PVD-Verfahrens, CVD-Verfahrens, eines Lichtbogenverdampfungsverfahrens oder eines thermischen Spritzverfahren aufbringbar ist.
- **16.** Werkstück nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei das Werkstück ein dynamisch belastetes Bauteil, insbesondere eine Feder ist.

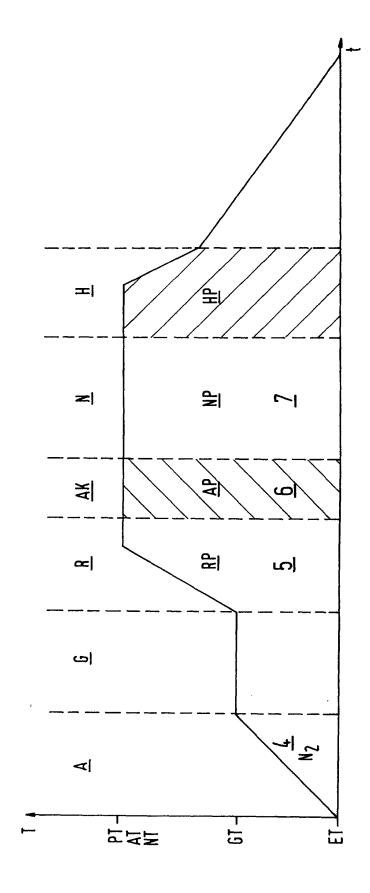
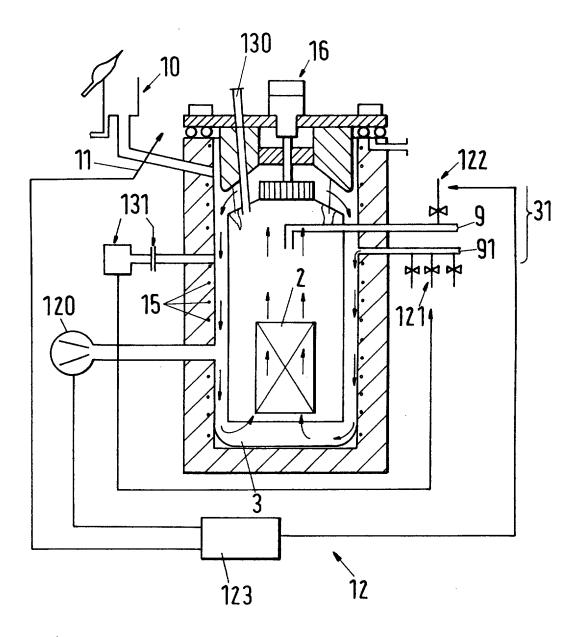


Fig.2





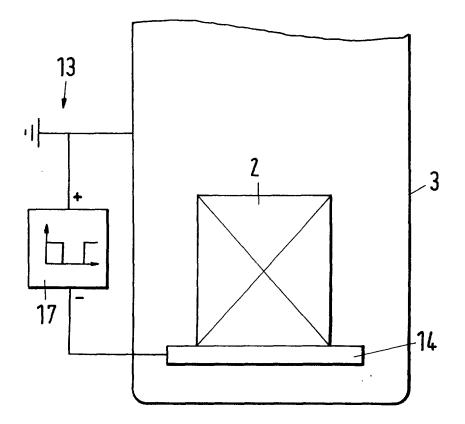
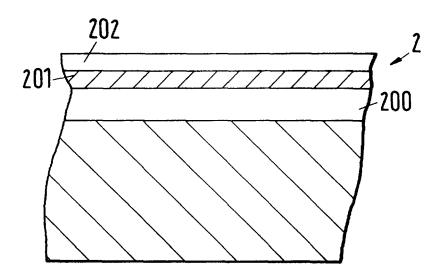


Fig.4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 05 40 5366

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblicher	ents mit Angabe, soweit erforderlich, n Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X	DE 101 47 205 C1 (RINTERNATIONAL GMBH) 8. Mai 2003 (2003-0 * Spalte 2, Zeile 2 * Spalte 3, Zeile 2 Ansprüche 1-33 *	1,3,6,7	C23C8/02 C23C8/26 C23C8/38	
Α	FR 1 164 640 A (ELI HANF &) 13. Oktober	NO IND OFENBAU CARL 1958 (1958-10-13)	2,4,7	
Х	4, 101 010000		10-12	
Α	US 4 460 415 A (KOR 17. Juli 1984 (1984 * Spalte 2, Zeile 6 * Spalte 3, Zeile 3 * Satz 29 - Satz 31	-07-17) 0 - Zeile 61 * - Zeile 7 *	2,4,9,13	
A	Spalte 1, Zeile 4 *	IENGESELLSCHAFT) 1967-11-24) , Zeile 48 - Seite 3,	5,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
A	* Seite 9, Zeile 20	995-10-27)	6-9	C23G
A			1,2,10	
Der vo	rliegende Recherchenbericht wur	rde für alle Patentansprüche erstellt	_	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	Den Haag	7. September 200	5 F1s	en, D
X : von Y : von ande A : tech O : nich	TEGORIE DER GENANNTEN DOKL besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	MENTE T : der Erfindung zug E : älteres Patentdok et nach dem Anmelc mit einer D : in der Anmeldung orie L : aus anderen Grün	runde liegende T kument, das jedoc ledatum veröffeni g angeführtes Dol nden angeführtes	heorien oder Grundsätze ch erst am oder dicht worden ist cument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 05 40 5366

	EINSCHLÄGIGE		I		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokume der maßgeblichen	ents mit Angabe, soweit erforderlich, Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)	
X	US 6 024 893 A (KEII 15. Februar 2000 (20 * Spalte 3, Zeile 14 * Spalte 4, Zeile 19 1-3; Abbildung 1 *	000-02-15)	10-12		
X	DE 94 17 988 U (INCO CONSULTI) 16. Februa * Seite 1, Absatz 1 * Seite 2 * * Seite 4, Absatz 2 Ansprüche 1-5; Abbi	ar 1995 (1995-02-16) * - Seite 5, Absatz 1;	10-12		
X	6. August 1998 (1998 * Spalte 1, Zeile 50 * Spalte 2, Zeile 40 * Spalte 3, Zeile 1	0 - Zeile 58 * 0 - Zeile 51 * - Zeile 27 * - Zeile 5; Ansprüche	10-12		
X	30. April 1998 (1998 * Spalte 2, Zeile 32 * Spalte 4, Zeile 52 * Spalte 5, Zeile 1 * Spalte 6, Zeile 32	2 - Zeile 38 * L - Zeile 54 * - Zeile 24 * L - Zeile 37 * 5 - Zeile 41; Ansprüche	10-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)	
X	PATENT ABSTRACTS OF Bd. 010, Nr. 245 (C- 22. August 1986 (198 & JP 61 076659 A (MI LTD), 19. April 1986 * Zusammenfassung *	-368), 36-08-22) ITSUBISHI HEAVY IND	14		
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurd	de für alle Patentansprüche erstellt			
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
	Den Haag	7. September 2009	5 Els	sen, D	
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUN besonderer Bedeutung allein betrachte besonderer Bedeutung in Verbindung r eren Veröffentlichung derselben Katego inologischer Hintergrund tischriftliche Offenbarung schenliteratur	E : älteres Patentdok t nach dem Anmeld nit einer D : in der Anmeldung rie L : aus anderen Grü	ument, das jedo edatum veröffen angeführtes Do iden angeführtes	ıtlicht worden ist kument	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 05 40 5366

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblicher	ents mit Angabe, soweit erfor Teile		etrifft spruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X	EP 0 696 648 A (MIT KABUSHIKI KAISHA) 14. Februar 1996 (1 * Ansprüche 1,2,4,6	996-02-14)	14,	15	
Α	US 6 110 571 A (ISH 29. August 2000 (20 * Ansprüche 1,4 *) 15		
Α	EP 1 229 143 A (MER COMPANY INC) 7. Aug * Spalte 3, Zeile 1 * Ansprüche 1-4,10-	ust 2002 (2002-08 - Zeile 34 *			
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
D	oli - oranda Dankarakanan	de for alla Detentarioni della			
Der vo	orliegende Recherchenbericht wur	de fur alle Patentanspruche e			Destan
	Recherchenort			⊏1 ←	Prüfer
	Den Haag	7. Septemb			en, D
X : von Y : von ande	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg- inologischer Hintergrund	E : ältere et nach (mit einer D : in de prie L : aus a	s Patentdokument dem Anmeldedatur · Anmeldung angef nderen Gründen ar	das jedoc n veröffent ührtes Dok ngeführtes	licht worden ist ument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 05 40 5366

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-09-2005

	Recherchenbericht hrtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE	10147205	C1	08-05-2003	BR WO EP JP US	0206051 03027349 1432841 2005503488 2004055670	A2 A2 T	23-09-2003 03-04-2003 30-06-2004 03-02-2005 25-03-2004
FR	1164640	A	13-10-1958	KEIN	IE		
US	4460415	А	17-07-1984	FI DE FR GB JP SE SE SU	63783 3235670 2513660 2109419 58067862 449877 8205582 1373326	A1 A1 A,B A B	29-04-1983 21-04-1983 01-04-1983 02-06-1983 22-04-1983 25-05-1987 30-09-1982 07-02-1988
FR	1503350	Α	24-11-1967	DE	1521607	A1	10-07-1969
FR	2719057	A	27-10-1995	FR DE DE EP FR FR WO	2719057 69515588 69515588 707661 0707661 2725089 2725062 9529269	D1 T2 T1 A1 A1 A1	27-10-1995 20-04-2000 07-09-2000 10-10-1996 24-04-1996 29-03-1996 29-03-1996 02-11-1995
GB	759694	А	24-10-1956	CH DE FR NL NL	291360 904491 1053916 91406 163085	C A C	15-06-1953 18-02-1954 05-02-1954
US	6024893	Α	15-02-2000	DE JP	19928746 2000045060		27-01-2000 15-02-2000
DE	9417988	U	16-02-1995	DE AT AT	9417988 403806 185195	В	16-02-1995 25-05-1998 15-10-1997
DE	19719225	С	06-08-1998	DE	19719225	C1	06-08-1998
DE	19652125	С	30-04-1998	DE	19652125	C1	30-04-1998
JP	61076659	Α	19-04-1986	KEIN	IE		

 $F\ddot{u}r\ n\ddot{a}here\ Einzelheiten\ zu\ diesem\ Anhang:\ siehe\ Amtsblatt\ des\ Europ\ddot{a}ischen\ Patentamts,\ Nr.12/82$

EPO FORM P0461

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 05 40 5366

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-09-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0696648	A	14-02-1996	JP JP DE DE EP US	69503325	A D1 T2 A1	07-08-2000 05-03-1996 13-08-1998 24-12-1998 14-02-1996 23-09-1997
US 6110571	A	29-08-2000	JP JP JP US DE FR	2989746 8035075 8296064 6117280 19526387 2722800	A A A A1	13-12-1999 06-02-1996 12-11-1996 12-09-2000 29-02-1996 26-01-1996
EP 1229143	Α	07-08-2002	EP US	1229143 2002104587	- 1-	07-08-2002 08-08-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82