

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
24.04.85

⑤① Int. Cl.⁴ : **C 23 C 8/46**

②① Anmeldenummer : **81110690.5**

②② Anmeldetag : **22.12.81**

⑤④ **Umweltfreundliches Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad.**

③⑩ Priorität : **23.12.80 DE 3048607**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.06.82 Patentblatt 82/26

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **24.04.85 Patentblatt 85/17**

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
GB-A- 1 053 243
CHEMICAL ABSTRACTS, Band. 70, 1969, Zusammen-
fassung Nr. 22221v, Seite 179 COLUMBUS, OHIO (US)
& Metalloved. Term. Obrab. Metal 1968, (10), 8-11
FUNSHTEIN, YA.N.: "Effect of the bath composition
on the depth and wear resistance of a cyanided
layer"

⑦③ Patentinhaber : **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Michel, Heinrich, Dipl.-Ing.**
Lilienstrasse 42
D-6901 Bammental (DE)
Erfinder : **Pralea, Alexander**
Stresemannstrasse 12
D-6800 Mannheim 1 (DE)

⑦④ Vertreter : **Ratzel, Gerhard, Dr.**
Seckenheimer Strasse 36a
D-6800 Mannheim 1 (DE)

EP 0 054 962 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad, wobei fortschrittlicherweise ein hoher Cyanidgehalt im Bad vermieden wird.

Aufkohlungsverfahren von Stahl im Salzbad stehen dem Stand der Technik in verschiedenen Varianten zur Verfügung, jedoch sind die Verfahren des Standes der Technik generell mit dem Nachteil behaftet, im Salzbad einen hohen Cyanidgehalt aufzuweisen. Dieser hohe Cyanidgehalt der Bäder ist aus Umweltschutzgründen bedenklich. Es ist ferner bei solchen Bädern mit hohem Cyanidgehalt nur bedingt möglich, die aus den Bädern kommenden Werkstücke direkt in einem Abschrecksalzbad abzuschrecken, da der hohe Cyanidgehalt sehr heftige explosionsartige Reaktionen zwischen flüssigem Nitrit-Nitrat einerseits und dem Cyanid andererseits auslösen kann.

Alle diese Nachteile des Standes der Technik werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Aufkohlen der eingangs genannten Gattung unter Erreichung von Vorteilen überwunden; insbesondere wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine umweltfreundliche Aufkohlungsmöglichkeit von Stahl im Salzbad geschaffen. Ein weiterer großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sämtliche verwendete Salzmischungen alkali-cyanidfrei sind.

Ferner ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, die aus dem Bad kommenden Werkstücke unmittelbar anschließend in nitritnitrathaltigen Salzbadern abzuschrecken ohne daß unerwünschte Nebenreaktionen wie beispielsweise explosionsartige Oxidationsreaktionen stattfinden. Das erfindungsgemäße Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad ist durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet:

a) der Verfahrensbehälter wird mit einem Ansatzsalz gefüllt, das aus einem Gemisch aus Alkalihalogenid und Erdalkalihalogenid besteht;

b) das Ansatzsalz wird zum Schmelzen gebracht;

c) es wird Zugabesalz hinzugegeben, das aus einem Gemisch von Erdalkalihalogenid, Kaliferrocyanid und Kalicyanat besteht, wobei das Erdalkalihalogenid des Zugabesalzes chemisch mit dem Erdalkalihalogenid des Ansatzsalzes übereinstimmt;

d) die Verfahrensbehälterfüllung wird auf die Anwendungstemperatur erhitzt;

e) das zu behandelnde Werkstück wird in die Verfahrensbehälterfüllung, nämlich in das Aufkohlungsbad getaucht und dort bis zur Erreichung der gewünschten Aufkohlungstiefe belassen;

f) das Werkstück wird aus dem Aufkohlungsbad entnommen und je nach Werkstoffart im entsprechenden Abschreck-Medium abgeschreckt.

Das Wesen vorliegender Erfindung wird nun

anhand eines Ausführungsbeispiels weiterhin erläutert:

Ausführungsbeispiel

5

Ein Stahlriegel eines Fassungsvermögens von 80 l wird mit 50 kg Ansatzsalz gefüllt, das zu 60 % aus Bariumchlorid, zu 20 % aus Natriumchlorid und zu 20 % aus Kaliumchlorid besteht.

10

Diese Füllung wird mittels einer mit Erdgas betriebenen Heizung auf eine Temperatur von 800 °C gebracht, wobei eine völlig homogene Schmelze entsteht.

15

Sodann werden 10 kg Zugabesalz hinzugefügt, das zu 60 % aus Bariumchlorid, zu 20 % aus Kaliumferrocyanid (= gelbes Blutlaugensalz) und zu 20 % aus Kaliumcyanat besteht.

20

Die Stahlriegelfüllung wird nun auf 900 °C aufgeheizt und sodann die Werkstücke, nämlich Zahnräder (bestehend aus Einsatzstahl aus Legierung 20 MnCr 5) mit einem Stückgewicht von 1 kg, an einem Stahldraht hängend in die vorgenannte Schmelze eingebracht und innerhalb von 4 Stunden aufgekocht.

25

Sodann entnimmt man diese Werkstücke aus der Schmelze und gibt sie unmittelbar danach in ein Warmbad ein, das zu 50 % aus Kaliumnitrat und zu 50 % aus Natriumnitrit besteht; die Abschrecktemperatur beträgt 200 °C.

30

Ergebnisse

Es wurde ein Rand-Kohlenstoffgehalt von 0,955 % C erreicht.

35

Die Einsatzhärtungstiefe beträgt 0,83 mm.

Der Kohlenstoffverlauf und der Härteverlauf dieser Werkstücke (Zahnräder) sind in der beiliegenden Figur 1 und der beiliegenden Figur 2 angegeben.

40

Die Figur 1 zeigt den C-Gehalt des Werkstückes in Abhängigkeit vom Randabstand; der C-Gehalt ist in Gew.-% angegeben; die Aufkohlungstiefe des C ist in mm gemessen.

45

Figur 2 zeigt den Härteverlauf des Werkstückes in Abhängigkeit vom Randabstand.

Die Härte ist in Härte HV1 und der Randabstand in mm angegeben.

50

Im kontinuierlichen Betrieb erfolgt die Kontrolle des Cyanidgehaltes durch Probenahmen und Titration mit Nickelsulfat und Murexid als Indikator.

Alle 3 Stunden wurde 0,5 kg Zugabesalz zugegeben, wobei sich ein Cyanidgehalt von etwa 1,5 % einstellt.

55

Innerhalb einer Zeitdauer von 3 Monaten wurden 30 Probelbolzen der Stahlqualität 20 MnCr 5, ferner 30 Probelbolzen aus der Legierung C 15 und schließlich 18 Probelbolzen aus der Legierung 18 Cr Ni 8 getestet und zwar jeweils 4 Stunden bei Temperaturen von 900 °C.

60

Dabei ergaben sich Rand-Kohlenstoffwerte zwischen 0,9 und 0,98 Gew.-% C.

Damit ist die ständige Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens sichergestellt.

Aufgrund des ständigen Badgebrauches ist auch eine ständige Kontrolle des geringen Cyanidgehalts möglich. Die Regulierung des Cyanidgehalts d. h. die Sicherstellung des gleichbleibenden geringen Cyanidgehaltes wird fortschrittlicher Weise nicht etwa durch Zugabe an Cyanid erreicht bzw. geregelt, sondern lediglich durch Einbringen des Zugabesalzes gemäß den Angaben im Merkmal c) des Hauptpatentanspruchs 1.

Gegebenenfalls kann man ferner beispielsweise nach Entstehen der kompletten Schmelze, also nach Beendigung der Verfahrensstufe c) des Hauptpatentanspruchs 1 zur Erreichung einer sogenannten künstlichen Alterung des Bades geringe Mengen an Soda, beispielsweise 1 Gew.-% bezogen auf die Badmenge hinzugeben.

Alle %-Angaben der vorliegenden Offenbarung sind Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte :

a) der Verfahrensbehälter wird mit einem Ansatzsalz gefüllt, das aus einem Gemisch von Alkalihalogenid und Erdalkalihalogenuid besteht ;

b) das Ansatzsalz wird zum Schmelzen gebracht ;

c) es wird Zugabesalz hinzugegeben, das aus einem Gemisch von Erdalkalihalogenuid, Alkaliferrocyanid und Alkalicyanat besteht, wobei das Erdalkalihalogenuid des Zugabesalzes chemisch mit dem Erdalkalihalogenuid des Ansatzsalzes übereinstimmt ;

d) die Verfahrensbehälterfüllung wird auf die Anwendungstemperatur erhitzt ;

e) das zu behandelnde Werkstück wird in die Verfahrensbehälterfüllung, nämlich in das Aufkohlungsbad getaucht und dort bis zur Erreichung der gewünschten Aufkohlungstiefe belassen ;

f) das Werkstück wird aus dem Aufkohlungsbad entnommen und je nach Werkstoffart im entsprechenden Abschreck-Medium abgeschreckt.

2. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe a) bei normaler Temperatur der Verfahrensbehälter zu 80 Gew.-% der gewünschten Gesamtfüllmenge mit Ansatzsalz gefüllt wird.

3. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe b) das Ansatzsalz auf eine Temperatur von ca. 800 °C erhitzt, wobei Schmelzfluß eintritt.

4. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe c) 20 Gew.-% Zugabesalz hinzugegeben wird, das aus Erdalkalihalogenuid, Kaliumferrocyanid oder Natriumferrocyanid sowie aus Kaliumcyanat oder Natriumcyanat

besteht.

5. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Bad auf eine Anwendungstemperatur von etwa 880 °C bis 1 020 °C erhitzt.

6. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu behandelnde Werkstück in das Aufkohlungsbad eintaucht und dort je nach der gewünschten Aufkohlungstiefe beläßt.

7. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufkohlungstemperatur kontrolliert und/oder geregelt wird.

8. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe f) das aus dem Bad entnommene Werkstück in Wasser, Öl oder im Abschrecksalzbad abschreckt.

9. Verfahren zum Aufkohlen von Stahl im Salzbad nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung des geringen Cyanidgehalts des Bades durch Einbringen des Zugabesalzes durchgeführt wird.

Claims

1. Process for carburizing steel in a salt bath, characterised by the following process steps :

a) the process container is charged with a first salt which consists of a mixture of an alkali halide and an alkaline earth halide ;

b) the first salt is brought to a molten state ;

c) an additional salt is added which consists of a mixture of an alkaline earth halide, an alkali ferrocyanide and an alkali cyanate, wherein the alkaline earth halide of the additional salt corresponds chemically to the alkaline earth halide of the first salt ;

d) the container charge is heated to its operating temperature ;

e) the workpiece to be treated is immersed in the charge in the carburizing bath and is left therein until the desired depth of carburizing is attained ;

f) the workpiece is removed from the carburizing bath and, according to the type of material, is quenched in an appropriate quenching medium.

2. Process for carburizing steel in a salt bath, characterised in that in process step a), at normal temperature, the process container is charged with the first salt to 80 % by weight of the desired total charge amount.

3. Process for carburizing steel in a salt bath according to Claim 1, characterised in that in process step b) the first salt is heated to a temperature of about 800 °C, whereupon melt flow occurs.

4. Process for carburizing steel in a salt bath according to Claim 1, characterised in that in process step c) 20 % by weight of the additional salt is added which consists of an alkaline earth halide, potassium ferrocyanide or sodium fer-

rocyanide, and also of potassium cyanate or sodium cyanate.

5. Process for carburizing steel in a salt bath according to Claim 1, characterised in that the bath is heated to an operating temperature of from about 880 °C to 1 020 °C.

6. Process for carburizing steel in a salt bath according to Claim 1, characterised in that the workpiece to be treated is immersed in the carburizing bath and left therein in accordance with the desired depth of carburizing.

7. Process for carburizing steel in a salt bath according to at least one of Claims 1 to 6, characterised in that the carburizing temperature is monitored and/or regulated.

8. Process for carburizing steel in a salt bath according to Claim 1, characterised in that in process step f) the workpiece removed from the bath is quenched in water, oil or in a quenching salt bath.

9. Process for carburizing steel in a salt bath according to at least one of Claims 1 to 8, characterised in that the regulation of the low cyanide content of the bath is carried out by introducing the additional salt.

Revendications

1. Procédé de carburation d'acier en bain de sel, caractérisé par les étapes suivantes :

a) on remplit le récipient de traitement d'un sel de complément qui est formé d'un mélange d'halogénure alcalin et d'halogénure alcalino-terreux ;

b) on provoque la fusion du sel de complément ;

c) on ajoute du sel additionnel qui est formé d'un mélange d'halogénure alcalino-terreux, de ferrocyanure alcalin et de cyanate alcalin, l'halogénure alcalino-terreux du sel additionnel concordant avec l'halogénure alcalino-terreux du sel de complément ;

d) on chauffe le contenu du récipient de traitement à la température d'application ;

e) on plonge la pièce à traiter dans le

contenu du récipient de traitement, c'est-à-dire dans le bain de carburation et on l'y laisse jusqu'à ce que la profondeur de carburation désirée soit atteinte ;

f) on retire la pièce du bain de carburation et, selon la nature du matériau, on la trempe dans le milieu de trempe approprié.

2. Procédé de carburation d'acier en bain de sel, caractérisé en ce qu'à l'étape a), à la température normale, on remplit le récipient de traitement de sel de complément, à raison de 80 % en poids de la quantité totale de remplissage désirée.

3. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape b), on chauffe le sel complémentaire à une température d'environ 800 °C à laquelle se produit la fusion complète.

4. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape c), on ajoute 20 % en poids de sel additionnel qui est formé d'halogénure alcalino-terreux, de ferrocyanure de potassium ou de ferrocyanure de sodium ainsi que de cyanate de potassium ou de cyanate de sodium.

5. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le bain à une température d'application d'environ 800 à 1 020 °C.

6. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on plonge la pièce à traiter dans le bain de carburation et qu'on l'y laisse selon la profondeur de carburation désirée.

7. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on commande et/ou règle la température de carburation.

8. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape f), on trempe la pièce, retirée du bain, dans l'eau, dans l'huile ou dans le bain de sel de trempe.

9. Procédé de carburation d'acier en bain de sel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on effectue le réglage de la faible teneur en cyanure du bain en introduisant le sel additionnel.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

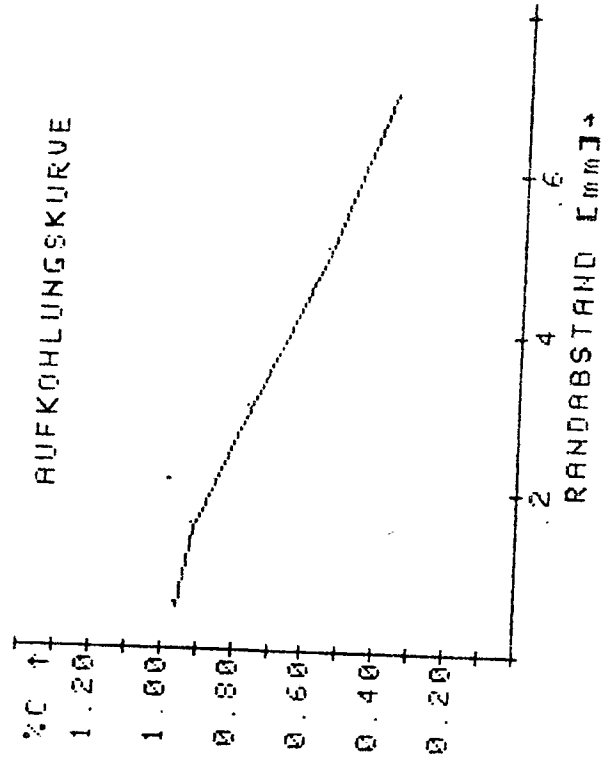
50

55

60

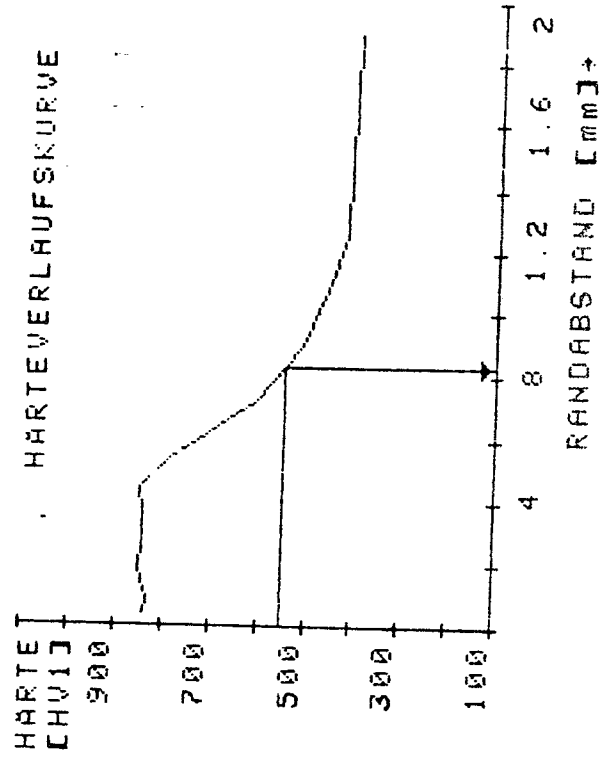
65

4



RANDABSTAND	C-GEHALT
0.050 MM	0.380 %
0.150 MM	0.955 %
0.300 MM	0.760 %
0.500 MM	0.555 %
0.700 MM	1.000 %

FIG. 1



ABSTAND V. RAND	HARTE (HV1)
0.045 mm	836 HV1
0.090 mm	829 HV1
0.180 mm	847 HV1
0.270 mm	843 HV1
0.360 mm	843 HV1
0.450 mm	850 HV1
0.540 mm	785 HV1
0.720 mm	613 HV1
0.900 mm	512 HV1
1.080 mm	461 HV1
1.260 mm	421 HV1
1.900 mm	403 HV1

DIE EHT BETRÄGT Ø.832 mm

FIG. 2