



(11)

EP 1 180 551 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
06.01.2010 Patentblatt 2010/01

(51) Int Cl.:
C23C 8/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01117998.3**

(22) Anmeldetag: **25.07.2001**

(54) **Härteschutzmassen für das selektive Aufkohlen von metallischen Bauteilen**

Protective coating composition for the selective carburization of metallic workpieces

Composé en vrac protégeant du durcissement pour la carburation sélective de pièces métalliques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **07.08.2000 DE 10038447**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.02.2002 Patentblatt 2002/08

(73) Patentinhaber: **Durferrit GmbH**
68169 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Wigger, Stefan, Dr.**
63457 Hanau (DE)
• **Baudis, Ulrich, Dr.**
63755 Alzenau (DE)

(74) Vertreter: **Ruckh, Rainer Gerhard**
Fabrikstrasse 18
73277 Owen/Teck (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 867 524 US-A- 1 366 305

EP 1 180 551 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Härteschutzmassen für das partielle Aufkohlen von metallischen Bauteilen.

[0002] In der Wärmebehandlung zur Oberflächenhärtung von Metallen ist es oftmals erforderlich, Bauteile partiell vor dem Behandlungsprozeß wie Aufkohlen, Nitrocarburieren oder Nitrieren zu schützen, um später an ausgewählten Oberflächenbereichen noch bestimmte mechanische Bearbeitungsschritte durchführen zu können oder um dort ursprüngliche Werkstoffeigenschaften wie etwa die Duktilität zu erhalten. Neben dem galvanischen Beschichten mit Kupfer oder Nickel gibt es bereits seit langem ein breites Angebot an lackähnlichen Schutzmassen, die vor der Härtebehandlung auf die ausgewählten Oberflächenbereiche aufgetragen werden. Beim partiellen Aufkohlen haben sich für den Schutz gegen das Eindiffundieren von Kohlenstoff Schutzmassen auf Wasserglasbasis oder auf Basis von Borglas bildenden Substanzen durchgesetzt. Während die Massen auf Basis von Wasserglas nach dem Härtevorgang nur mechanisch durch Abstrahlen der Bauteile mit Sand oder Glasperlen etc. gereinigt werden können, weisen Schutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen den großen Vorteil der Wasserabwaschbarkeit auf. Allerdings besteht bei den bekannten Härteschutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen die Gefahr des Ablaufens im Ofen während des Härtevorgangs, insbesondere nach nicht vollständiger Trocknung oder durch Binden von Luftfeuchtigkeit durch die Masse, da die Viskosität der Borkomponenten bei hoher Temperatur durch Wasser stark erniedrigt wird. Außerdem kann bei Kohlungstemperaturen von 900-980 °C die Borverbindung bis zum Einstellen des Dampfdruckgleichgewichtes verdampfen. Dies hat zum einen eine Abnahme der Schutzwirkung durch die dünner werdende Schutzschicht zur Folge, andererseits kann auch eine Ofenausmauerung aus SiO₂-haltigen Steinen angegriffen werden. Insbesondere können solche Massen aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes nur bedingt in der Unterdruckkohlung eingesetzt werden, da mit einer Schädigung der Unterdruckkohlungsanlage durch verdampfende Borverbindungen gerechnet werden muss.

[0003] Die bisher alternativ in Vakuumkohlungsanlagen eingesetzten Schutzmassen auf Wasserglasbasis neigen zum Verspröden und Abplatzen bei der Hochdruckgasabschreckung. Dabei werden die Anlagen verunreinigt. So können die Wärmetauscher mit Partikeln belegt oder Lager der Gebläse beschädigt werden, was zu Anlagenstillstand führen kann

[0004] In der EP 0 867 524 A1 wird eine Methode zum Abdecken von Metalloberflächen beim Aufkohlen oder Nitrieren beschrieben, bei der als Abdeckmasse eine Mischung aus einer Borverbindung und Siliciumoxid, also Borglas bildende Substanzen, verwendet wird.

[0005] Die Abdeckmassen werden in Pulverform mit elektrostatischen Beschichtungsverfahren auf die Metallteile aufgebracht.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabenstellung zugrunde, Härteschutzmassen für das partielle Aufkohlen von metallischen Bauteilen aufzufinden und zu entwickeln, die die Nachteile der bekannten Produkte nicht aufweisen.

[0007] Überraschend wurde nun gefunden, dass durch Zusatz von Magnesium-Silicium-Verbindungen zu ansonsten in bekannter Weise zusammengesetzten Härteschutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen sowohl die Gefahr des Ablaufens als auch der Dampfdruck drastisch reduziert werden kann.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind daher Härteschutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen für das partielle Aufkohlen von metallischen Bauteilen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie Borglas bildende Substanzen und Zusatz-Magnesium-Silicium-Verbindungen im Massenverhältnis 2:1 bis 100:1 enthalten, und dass sie in flüssiger, halbflüssiger oder pastöser Konsistenz formuliert sind.

[0009] Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Magnesium-Silicium-Verbindungen wird eine erhöhte Sicherheit bei der Gasaufkohlung gegen fehlisolierte Stellen durch ablaufende Schutzmasse erzielt.

[0010] Weiterhin wird eine erhöhte Standzeit der Ofenausmauerung erreicht und der Einsatz von Schutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen in der Vakuumkohlung ermöglicht.

[0011] Als erfindungsgemäßer Zusatz zu den Härteschutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen eignen sich grundsätzlich alle anorganischen Magnesium-Silicium-Verbindungen. Typische für diesen Einsatz geeignete Verbindungen sind Magnesiumsilikate, wie zum Beispiel Magnesiumorthosilikat (Mg₂SiO₄), Magnesiummetasilikat (MgSiO₃), Magnesiumtrisilikat (Mg₂Si₃O₈) und Talkum. Besonders bevorzugt ist Magnesiumtrisilikat.

[0012] Die erfindungsgemäßen Härteschutzmassen enthalten Borglas bildende Substanzen und Magnesium-Silicium-Verbindungen typischerweise im Massenverhältnis 2:1 bis 100:1. Bevorzugt ist ein Massenverhältnis von Borglas bildenden Substanzen zu Magnesium-Silicium-Verbindungen von 5:1 bis 15:1 und insbesondere von ungefähr 10:1.

[0013] Als Borglas bildende Substanzen enthalten die erfindungsgemäßen Härteschutzmassen Borsäure, Boroxid, Alkali- und/oder Erdalkaliborate.

[0014] Die erfindungsgemäßen Härteschutzmassen können, bezogen auf die Gesamtmenge, 35-70 Gew.% eines organischen Bindemittelsystems enthalten und in flüssiger, halbflüssiger oder pastöser Konsistenz formuliert sind. Geeignete Bindemittelsysteme sind an sich bekannt und dem Fachmann geläufig und entsprechen jenen, wie sie bei bislang in der Praxis eingesetzten Härteschutzmassen verwendet werden.

[0015] Typische erfindungsgemäßen Härteschutzmassen enthalten beispielsweise 40-55 Gew.% Boroxid, 3-6 Gew.% Magnesiumtrisilikat und 39-57 Gew.% eines organischen Bindemittelsystems, jeweils bezogen auf

die Gesamtmenge.

[0016] Die erfindungsgemäßen Härteschutzmassen können sehr vorteilhaft in Verfahren zum partiellen Aufkohlen von metallischen Bauteilen verwendet werden und eignen sich insbesondere vorzüglich für die Vakuumaufkohlung. Ihr Einsatz erfolgt völlig entsprechend den bekannten Härteschutzmassen. Im Gegensatz zu jenen erfolgt jedoch kein Abfließen von den Bauteilen, so daß eine einwandfreie und sichere Behandlung gewährleistet ist. Auch bewirken sie keine Verunreinigung der Anlagen.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

[0017] Eine Schutzmasse aus 50 Gew.% Boroxid, 5 Gew.% Magnesiumtrisilikat und 45 Gew.% eines organischen Bindemittelsystems wurde bei Raumtemperatur auf ein Bauteil aufgetragen und 10 Tage bei erhöhter Luftfeuchtigkeit gelagert. Danach wurde das Bauteil bei 930°C 5 h auf eine Einsatzhärtetiefe (Eht) von 1,2 mm aufgekühlt, in Öl abgeschreckt und in einer Industriewaschmaschine gereinigt.

Behandlungsergebnis:

[0018] Es wurde exakt der zu isolierende Bereich geschützt, es gab keinerlei Verlauf der Schutzmasse. Die Härte im abgedeckten Bereich betrug 32-36 HRC, im ungeschützten Bereich 61-63 HRC. Die Isolierung war einwandfrei. Das Bauteil ließ sich problemlos in der Industriewaschmaschine reinigen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

[0019] Eine Schutzmasse aus 55 Gew.% Boroxid und 45 Gew.% eines organischen Bindemittelsystems wurde bei Raumtemperatur auf ein Bauteil aufgetragen und 10 Tage bei erhöhter Luftfeuchtigkeit gelagert. Danach wurde das Bauteil bei 930°C 5 h auf eine Eht von 1,2 mm aufgekühlt, in Öl abgeschreckt und in einer Industriewaschmaschine gereinigt.

Behandlungsergebnis:

[0020] Es gab mehrere Verlaufsspuren, die auf ein Fließen der Schutzmasse während der Behandlung zurückzuführen sind. Die Härte im abgedeckten Bereich betrug meist 32-36 HRC, im Bereich der Verlaufsspuren 49-55 HRC, im ungeschützten Bereich außerhalb der Verlaufsspuren 61-63 HRC. Die Isolierung war fehlerhaft und das Bauteil war deshalb unbrauchbar.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

[0021] Eine Schutzmasse aus 50 Gew.% Boroxid, 5 Gew.% Magnesiumtrisilikat und 45 Gew.% eines organischen Bindemittelsystems wurde bei Raumtemperatur auf ein Bauteil aufgetragen und 10 Stunden bei Raum-

temperatur getrocknet. Danach wurde das Bauteil in einer Unterdruckkohlungsanlage auf eine Eht von 0,6 mm aufgekühlt, in einer kalten Kammer abgeschreckt und in einer Industriewaschmaschine gereinigt.

Behandlungsergebnis:

[0022] Es wurde exakt der zu isolierende Bereich geschützt, es gab keinerlei Verlauf der Schutzmasse. Die Schutzmasse platzte während der Abschreckung nicht ab. Die Härte im abgedeckten Bereich betrug 31-33 HRC, im ungeschützten Bereich 61-63 HRC. Die Isolierung war einwandfrei. Das Bauteil ließ sich problemlos in der Industriewaschmaschine reinigen.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

[0023] Eine Schutzmasse aus 55 Gew.% Boroxid und 45 Gew.% eines organischen Bindemittelsystems wurde bei Raumtemperatur auf ein Bauteil aufgetragen und 10 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde das Bauteil in einer Unterdruckkohlungsanlage auf eine Eht von 0,6 mm aufgekühlt, in einer kalten Kammer abgeschreckt und in einer Industriewaschmaschine gereinigt.

Behandlungsergebnis:

[0024] Es gab mehrere Verlaufsspuren, die auf ein Fließen der Schutzmasse während der Behandlung zurückzuführen sind. Die Härte im abgedeckten Bereich betrug meist 31-34 HRC, im Bereich der Verlaufsspuren 47-54 HRC, im ungeschützten Bereich außerhalb der Verlaufsspuren 61-63 HRC. Die Isolierung war fehlerhaft und das Bauteil war deshalb unbrauchbar.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

[0025] Eine Schutzmasse auf Wasserglasbasis wurde bei Raumtemperatur auf ein Bauteil aufgetragen und 10 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde das Bauteil in einer Unterdruckkohlungsanlage auf eine Eht von 0,6 mm aufgekühlt, in einer kalten Kammer abgeschreckt und in einer Industriewaschmaschine gereinigt.

Behandlungsergebnis:

[0026] Es gab keine Verlaufsspuren, die Härte im abgedeckten Bereich betrug 29-32 HRC, im ungeschützten Bereich 61-63 HRC. Es war ein teilweises Abplatzen der Schutzmasse von etwa 20% der aufgetragenen Masse während des Abschreckens festzustellen. Die abgeplatzten Rückstände der Schutzmasse waren hart und nur mit sehr großem Aufwand aus der Abschreckkammer, insbesondere aus den Wärmetauschern zu entfernen. Durch den Verbleib dieser Partikel in der Anlage ist mit einer Verkürzung der Anlagenlaufzeit und Verschlechte-

rung der Funktion zu rechnen. Die Rückstände der Schutzmasse ließen sich nicht in der Industriewaschmaschine abwaschen. Das Bauteil konnte nur durch Strahlen mit Sand oder Glasperlen gereinigt werden.

Patentansprüche

1. Härteschutzmassen auf Basis von Borglas bildenden Substanzen, enthaltend Borsäure, Boroxid, Alkali- und/oder Erdalkaliborate, für das partielle Aufkohlen von metallischen Bauteilen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Borglas bildende Substanzen und als Zusatz Magnesium-Silicium-Verbindungen im Massenverhältnis 2:1 bis 100:1 enthalten, und dass sie in flüssiger, halbflüssiger oder pastöser Konsistenz formuliert sind. 10
2. Härteschutzmassen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Borglas bildende Substanzen und Magnesium-Silicium-Verbindungen im Massenverhältnis 5:1 bis 15:1, vorzugsweise im Massenverhältnis von ungefähr 10:1 enthalten. 20
3. Härteschutzmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Magnesium-Silicium-Verbindungen Magnesiumsilikate, wie insbesondere Magnesiumorthosilikat (Mg_2SiO_4), Magnesiummetasilikat ($MgSiO_3$), Magnesiumtrisilikat ($Mg_2Si_3O_8$) und Talkum, enthalten. 25
4. Härteschutzmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Magnesium-Silicium-Verbindung Magnesiumtrisilikat enthalten. 30
5. Härteschutzmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie, bezogen auf die Gesamtmenge, 35-70 Gew. % eines organischen Bindemittelsystems enthalten. 35
6. Härteschutzmassen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie, bezogen auf die Gesamtmenge, 40-55 Gew. % Boroxid, 3-6 Gew. % Magnesiumtrisilikat und 39-57 Gew. % eines organischen Bindemittelsystems enthalten. 40
7. Härteschutzmasse nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie, bezogen auf die Gesamtmenge, 45 Gew. % Boroxid, 5 Gew. % Magnesiumtrisilikat und 50 Gew. % eines organischen Bindemittelsystems enthält. 45
8. Verwendung der Härteschutzmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 in Verfahren zum partiellen Aufkohlen von metallischen Bauteilen. 50

Claims

1. Compositions for protection against hardening, the compositions being on the basis of substances which form boron glass and which contain boric acid, boric oxide, alkali borates and/or earth alkali borates, for the partial carburisation of metallic components, **characterised in that** they contain substances forming boron glass and, as an additive, magnesium-silicon compounds in a composition ratio of 2:1 to 100:1, and that they are formulated in a liquid, semi-liquid or pasty consistency. 5
2. Compositions for protection against hardening according to claim 1, **characterised in that** they contain substances forming boron glass and magnesium-silicon compounds in a composition ratio 5:1 to 15:1, preferably in a composition ratio of approximately 10:1. 15
3. Compositions for protection against hardening according to claim 1 or 2, **characterised in that** they contain, as magnesium-silicon compounds, magnesium silicates, such as, in particular, magnesium orthosilicate (Mg_2SiO_4), magnesium metasilicate ($MgSiO_3$), magnesium trisilicate ($Mg_2Si_3O_8$) and talcum. 20
4. Compositions for protection against hardening according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** they contain magnesium trisilicate as magnesium-silicon compound. 25
5. Compositions for protection against hardening according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** they contain 35 to 70 weight % of an organic binder system referred to the total quantity. 30
6. Compositions for protection against hardening according to claim 5, **characterised in that** they contain 40 to 55 weight % of boric oxide, 3 to 6 weight % of magnesium trisilicate and 39 to 57 weight % of an organic binder system referred to the total quantity. 35
7. Compositions for protection against hardening according to any one of claims 5 or 6, **characterised in that** they contain 45 weight % of boric oxide, 5 weight % of magnesium trisilicate and 50 weight % of an organic binder system referred to the total quantity. 40
8. Use of the compositions for protection against hardening according to any one of claims 1 to 7 in a method for partial carburisation of metallic components. 45

Revendications

ques.

1. Matières de protection contre le durcissement à base de substances formant du verre de bore, contenant de l'acide borique, de l'oxyde de bore, des borates alcalins et/ou alcalino-terreux, pour la carburation sélective de pièces métalliques, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent des substances formant du verre de bore et en tant qu'additif des composés de magnésium-silicium selon un rapport de masse compris entre 2:1 et 100:1, et **en ce qu'**elles sont formulées selon une consistance fluide, semi-fluide ou pâteuse. 5
10
2. Matières de protection contre le durcissement selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent des substances formant du verre de bore et des composés de magnésium-silicium selon un rapport de masse compris entre 5:1 et 15:1, de préférence selon un rapport de masse environ égal à 10:1. 15
20
3. Matières de protection contre le durcissement selon les revendications 1 ou 2, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent en tant que composés de magnésium-silicium des silicates de magnésium, tel qu'en particulier de l'orthosilicate de magnésium (Mg_2SiO_4), du métasilicate de magnésium ($MgSiO_3$), du trisilicate de magnésium ($Mg_2Si_3O_8$) et du talc. 25
30
4. Matières de protection contre le durcissement selon les revendications 1 à 3, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent en tant que composé de magnésium-silicium du trisilicate de magnésium. 35
5. Matières de protection contre le durcissement selon les revendications 1 à 4, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent, sur la base de la quantité totale, 35 à 70 % en masse d'un système de liant organique. 40
6. Matières de protection contre le durcissement selon la revendication 5, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent, sur la base de la quantité totale, 40 à 55 % en masse d'oxyde de bore, 3 à 6 % en masse de trisilicate de magnésium et 39 à 57 % en masse d'un système de liant organique. 45
7. Matières de protection contre le durcissement selon la revendication 5 ou 6, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent, sur la base de la quantité totale, 45 % en masse d'oxyde de bore, 5 % en masse de trisilicate de magnésium et 50 % en masse d'un système de liant organique. 50
55
8. Utilisation des matières de protection contre le durcissement selon les revendications 1 à 7 dans un procédé de carburation sélective de pièces métalli-

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0867524 A1 [0004]