



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 647 810 A5

⑤ Int. Cl.4: C 21 D 1/18
C 21 D 1/63
C 22 F 1/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 7892/80</p>	<p>⑦③ Inhaber: Stahlwerke Röchling-Burbach GmbH, Völklingen (DE)</p>
<p>⑳ Anmeldungsdatum: 23.10.1980</p>	
<p>㉓ Priorität(en): 25.10.1979 DE 2943065</p>	<p>⑦② Erfinder: Möbius, Hans-Eberhard, Dr., Wadgassen (DE) Soraya, Sorayapur, Saarlouis (DE)</p>
<p>㉔ Patent erteilt: 15.02.1985</p>	
<p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.02.1985</p>	<p>⑦④ Vertreter: Hepatex-Ryffel AG, Zürich</p>

⑤④ Verfahren zum Abschrecken von Metallegierungen.

⑤⑦ Es wird eine wässrige Lösung verwendet, die 20 bis 50 Massenanteile Natriumtetraborat auf 100 Massenanteile Wasser enthält, und das Härten bzw. Abschrecken erfolgt bei Kochtemperatur der Lösung. So wird ein hoher, nicht stark schwankender Wärmeübergang erreicht und ist das Bad leicht zu kühlen und auf konstanter Temperatur zu halten. Das Verfahren wird zweckmässig in einer Vorrichtung durchgeführt, in der oberhalb des Abschreckbades gekühlte Kondensationsflächen sowie ein Absaugtrichter mit anschliessendem Kühler vorgesehen sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Abschrecken von Metallegierungen mit Hilfe einer wässrigen Lösung, die einen Zusatz von Natriumtetraborat aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser Gehalte an Natriumtetraborat zwischen 20 und 50 Gewichtsprozent aufweist und das Abschrecken bei Kochtemperatur der Lösung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Abschreckmittel 1 bis 30 Massenteile Natriumsulfat auf 100 Massenteile Wasser zugegeben werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Abschreckmittel zusätzlich 0,1 bis 20 Massenteile Glycerin auf 100 Massenteile Wasser zugegeben werden.

4. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass oberhalb des Abschreckbades (101) gekühlte Kondensationsflächen sowie ein Absaugtrichter (201) mit anschliessendem Kühler (202) vorgesehen sind, dass der Abschreckbehälter (101) einen mit Thermalöl gefüllten Doppelmantel (102) aufweist, der eine Heizschlange (103) hat, und dass der Abschreckbehälter (101) am Boden kegelförmig verjüngt ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abschrecken von Metallegierungen mit Hilfe einer wässrigen Lösung, die einen Zusatz von Natriumtetraborat aufweist.

Das Abschrecken von grossvolumigen Einheiten mit hoher Wärmeabgabeoberfläche bei kurzen Taktzeiten, so beispielsweise von grossen Drahttringen im Arbeitstakt einer Walzstrasse, stellt an Abschreckmittel und Abschreckvorrichtung besondere Anforderungen. Das Abschreckmittel muss in seiner Wirkung gleich bleiben, obwohl in enger Folge der hohe Wärmeinhalt schwerer Drahttringe an das Abschreckmittel abgegeben und damit leicht eine Temperaturerhöhung oder aber Temperaturschwankungen möglich sind. Eine Änderung der Temperatur des Bades hätte aber eine Änderung der Abschreckung zur Folge. Die aufeinander folgenden Drahttringe würden unter diesen Bedingungen nicht gleich abgeschreckt. Es ist darum ein Abschreckmittel nötig, das ohne grossen Aufwand auf konstanter Temperatur gehalten werden kann.

Zudem sollte ein Programmwechsel hinsichtlich Drahtdurchmesser oder -Qualität einen Wechsel des Abschreckmittels und des Abschreckverfahrens nicht notwendig machen, da mit dem Wechsel ein Zeitverlust und damit eine Verringerung der Produktion verbunden ist. Das Abschreckmittel sollte darum so geartet sein, dass der Wärmeübergang von hohen bis tiefen Temperaturen einerseits ausreichend hoch, andererseits ohne sehr starke Unterschiede oder Sprünge und damit für das Abschreckgut so schonend ist, dass auch kritische, härterisempfindliche Qualitäten mit Erfolg abgeschreckt werden können.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, in welchem die Wärmeübergangszahl während des Abschreckvorganges bei höheren Temperaturen erhöht und in einem breiten Temperaturbereich auf etwa gleicher Höhe gehalten wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass bei einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 das Wasser Gehalte an Natriumtetraborat zwischen 20 und 50 Gewichtsprozent aufweist und das Abschrecken bei Kochtemperatur der Lösung erfolgt.

Darüber hinaus sollte, um die Aufgabe gut erfüllen zu können, die in das Abschreckmittel eingegebene grosse Wärmemenge wirtschaftlich abgeführt werden können.

Hinzu treten weitere Forderungen an das Abschreckmittel. Es muss eine über alle Oberflächenelemente auch bei unterschiedlicher Lage gleiche Wirkung besitzen, es muss thermisch stabil sein, darf sich nicht absetzen oder auf dem Werkstück ablagern und sollte preiswert sein, so dass die Wirtschaftlichkeit der Abschreckung nicht in Frage zu stellen ist. Ebenso muss gewährleistet sein, dass die Abschreckwirkung auf die üblichen Unreinheiten des gebrauchten Abschreckmittels nicht empfindlich reagiert.

Die bekannten und eingeführten Abschreckmittel erfüllen die skizzierte komplexe Aufgabe jeweils nur zu einem Teil. So erfordern die bekannten Mittel zum Abschrecken («Härteöle») einen erheblichen Aufwand, um die Temperatur des Ölades konstant zu halten, indem sehr grosse Ölmengen durch entsprechend grosse Kühlsysteme gepumpt werden. Zudem zeigen die bekannten Härteöle nicht den geforderten, annähernd gleich bleibenden Wärmeübergang. Auch ist das Härteöl nicht thermisch stabil, es wird bei hohen Temperaturen gespalten, seine Wirksamkeit ändert sich dadurch. Brandgefahr und Qualmbildung sind weitere Nachteile. Es ist bekannt, den üblichen Härteölen auf Kohlenwasserstoffbasis Zusätze zuzugeben, die z.B. die Risempfindlichkeit bestimmter Stähle nicht zur Wirkung kommen lassen sollen. So werden in der DE-AS 1 533 966 Zusätze von 2 bis 20% eines schwefelhaltigen Netzmittels auf Phenolbasis empfohlen, die thermische Stabilität solcher Zusätze ist jedoch nicht ausreichend gegeben.

Das billige Abschreckmittel Wasser erfüllt die Forderungen des annähernd gleich bleibenden Wärmeübergangs von hoher bis tiefer Temperatur gleichfalls nicht. Gibt man Zusätze zur Vermeidung der Dampfhaut im Bereich höherer Temperatur (Leidenfrost'sches Phänomen), so bleibt ein steiler Anstieg des Wärmeübergangs bei fallender Oberflächentemperatur und ein späterer Abfall bei noch tieferen Temperaturen erhalten. Mit üblichen Zusätzen von 10% Kochsalz oder Natronlauge oder zyanhaltigen Salzen ist darum die skizzierte Aufgabe nicht zu lösen.

In der DE-OS 2 815 090 wird empfohlen, dem Wasser Zusätze von Wasserglas, Borax, Natrium- oder Kaliumnitrat, organischen Substanzen, Netzmitteln oder ähnlich wirkenden Mitteln zuzusetzen. Dieser sehr allgemein gehaltenen Empfehlung kann allerdings der Fachmann schwerlich eine Regel zum Handeln entnehmen, weil das Angebot zu gross ist und die präzise Angabe hinsichtlich Auswahl, Anwendung und Konzentration des Mittels fehlt. Nach diesem Stand der Technik sind auch wässrige Lösungen von

6-10% Wasserglas kochend oder
8-12% Borax, siedend oder
4- 6% Natrium- oder Kaliumnitrat,

kochend brauchbare Kühlmittel, um zu patentieren. Die dabei gestellte Aufgabe unterscheidet sich jedoch von derjenigen, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, erheblich. Das bekannte Abschreckmittel ist hinsichtlich der Zusätze und der Temperatur so gewählt und eingestellt, dass keine Härtung des zu behandelnden Drahtes eintritt, sondern lediglich ein dichtstreifiger Perlit entsteht. Zudem erfolgte die Abkühlung des Drahtes, der in offene, horizontale Schlingen gelegt wird, auf Bandförderern im Durchlauf. Auch die Art und Weise, wie abgekühlt wird, unterscheidet sich von der Erfindung. Darum kann der DE-OS 2 815 090 nicht die Lösung der oben skizzierten Aufgabe entnommen werden.

Schliesslich sind auch Wasser-Salz-Lösungen bekannt geworden (C.R.M. Nr. 32, Sept. 1972, Seite 14). Nach dieser Veröffentlichung ist ein Salzanteil, der das 1- bis 10-fache des Wassers ausmacht, und auch noch höher sein kann, zu

wählen, um den Kochpunkt dieser Lösungen auf höhere Temperaturen bis 340°C zu verschieben. Der Veröffentlichung kann z.B. die Empfehlung entnommen werden, 222 Gramm CaCl₂ in 100 Gramm Wasser zu lösen. Diese Lösung hat einen Kochpunkt von 160°C. Auf Grund der niedrigen Wassergehalte dieser Lösung wirkt sich ein Wasserverlust besonders auf die Abkühlwirkung dieses Mittels aus.

Der erhebliche Salzaustrag und der sich daraus ergebende, aufwendige Waschprozess bringen technische und wirtschaftliche Nachteile mit sich. Zudem reicht der zu erzielende Wärmeübergang für das Härten von Drahtungen bei den bekannten Lösungen nicht aus. Das Niveau der mittleren Wärmeübergangszahl liegt bei diesen Lösungen bei 600 W/m²K, das des erfindungsgemässen Abschreckmittels bei 2000 W/m²K. Die hohe Badtemperatur um 160°C und die genannte, relativ niedrige mittlere Wärmeübergangszahl des Kühlmittels zeigen, dass dieses Mittel nicht als Abschreckmittel zur Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe gedacht ist; es wird für das Patentieren von Drähten vorgeschlagen.

Damit ist aufgezeigt, dass die erfindungsgemässe Aufgabe mit den bekannten Kühlmitteln nicht lösbar ist. Vielmehr ist – wie gesagt – erforderlich, ein Abschreckmittel zu finden, das hohe, dem Härteöl vergleichbare Wärmeübergangszahlen in einem breiten Temperaturbereich des Abschreckvorganges ermöglicht. Gefunden wurde nach umfangreichen Versuchen, dass bei Beachtung der folgenden Tatbestände ein Abschreckmittel einstellbar ist, das überraschenderweise die gestellte Aufgabe hervorragend erfüllt:

- a) Wässrige Lösung, um die Verdampfungswärme des Wassers zur Kühlung des Bades zu nutzen.
- b) Abschreckbad auf Kochtemperatur, um die geforderte Temperaturkonstanz zu erhalten.
- c) Zusatz von 200–500 Gramm Natriumtetraborat zu 1000 Gramm Wasser, um den Wärmeübergang bei hoher Temperatur anzuheben und die Kochphase zu mindern und zugleich zu höherer Temperatur zu verschieben.
- d) Vorzugsweise Zusatz von 10 bis 300 Gramm Natriumsulfat, um die Dichte des Abschreckmittels weiter erhöhen zu können. – Das Natriumsulfat erweitert die Löslichkeit von Natriumtetraborat in Wasser.
- e) Vorzugsweise Zusatz von 1 bis 200 Gramm Glycerin, um den Wärmeübergang in einem weiteren Temperaturbereich zu vergleichmässigen.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendete, optimale Konzentration von Natriumtetraborat geht weit über die bislang als günstig angesehene Konzentration hinaus. Die darüber hinaus vorzugsweise vorgesehenen Zusätze von Natriumsulfat und Glycerin sind wesentliche Bestandteile, wenn sie auch nicht in jedem Anwendungsfall dringend notwendig sind.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen erläutert. In diesen zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung von Wärmeübergangszahlen für verschiedene Abschreckmittel und

Fig. 2 schematisch ein Ausführungsbeispiel der ebenfalls erfindungsgemässen Vorrichtung.

In Figur 1 ist die Wärmeübergangszahl für verschiedene Abschreckmittel in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur des Härtegutes dargestellt. Die Kurve 1 gilt für handelsübliches Härteöl bei 60 bis 80°C und die Kurve 2 für destilliertes Wasser im Siedezustand. Die Kurven 3 bis 7 gelten für Abschreckmittel, die folgende Zusammensetzung hatten:

	Wasser (H ₂ O)	Natriumtetra- borat (Na ₂ B ₄ O ₇)	Natrium- sulfat (Na ₂ SO ₄)	Glycerin (C ₃ H ₈ O ₃)
5 (3)	1,0	0,320	–	–
(4)	1,0	0,340	–	–
(5)	1,0	0,360	–	–
(6)	1,0	0,450	–	0,070
(7)	1,0	0,490	0,260	–

Aus Figur 1 ergibt sich, dass die neuen Abschreckmittel in einem grossen Temperaturbereich eine hohe Wärmeübergangszahl haben, ohne dass störende grosse Sprünge vorhanden sind.

Zur Durchführung des Verfahrens gemäss der Erfindung wird zweckmässig eine spezielle Anlage vorgesehen.

Der Behälter ist vorzugsweise mittelbar beheizt, er hat einen Doppelmantel, der mit Thermalöl gefüllt ist. Der beheizte Mantel überragt den Badspiegel und schliesst auch den Boden ein, so dass ausgeschlossen ist, dass die Zusätze ausfallen oder sich Verkrustungen bilden. Die Zusammensetzung des Bades kann auf diese Weise besser konstant gehalten werden. Der kegelförmige Boden des Bades hat einen solchen Winkel, dass ein Absetzen von Zunderteilchen vermieden wird. In einem Nebenstrom wird das Bad gefiltert und von Zunderteilchen freigemacht. In dem Nebenstrom wird nur so viel Wasser zugegeben, dass diese Wassermenge dem Verdampfungsverlust entspricht. Es sind zweckmässigerweise auch Mittel vorgesehen, diesen Vorgang zu regeln, so dass die Konstanz der Badzusammensetzung gesichert ist.

Ferner tragen Kondensationsflächen oberhalb des Bades zur Konstanz der Zusammensetzung des Bades bei. Das Kondensat, das sich an diesen Kondensationsflächen niederschlägt wird dem Bad wieder zugeführt. Der nicht an diesen Flächen kondensierende Dampf wird abgesaugt, gekühlt und das dabei anfallende Kondensat gleichfalls zurückgeführt. Die mit dem Härtegut ausgetragenen Zusätze werden stetig oder auch diskontinuierlich, ausgelöst durch einen Konzentrationswächter, dem Bad wieder zugegeben.

In Figur 2 ist eine Anlage zum Abschrecken dargestellt, die diese Merkmale aufweist und im folgenden beschrieben wird. Ein Behälter 101 mit einem mit Thermalöl gefüllten Doppelmantel 102 ist nach unten hin kegelförmig verjüngt. Eine Heizschlange 103 umschliesst diesen Behälter. Messgeräte 104 und 105 zur Kontrolle und Regelung von Konzentration, Dichte und Temperatur bzw. des Standes des Flüssigkeitsspiegels sind vorgesehen. Die Zugabe von Zusätzen kann manuell wie automatisch erfolgen und ist nicht in das Schemabild eingetragen. Der Wasserzulauf erfolgt über ein Rohr 106, geregelt von einem Dreiwegventil 107, das das Rücklaufwasser zu einem Teil über ein Rohr 108 einem Vorratstank 501 zuzuführen erlaubt. Das Rücklaufwasser kann durch einen Zusatzheizer 114, geregelt durch einen Temperaturwächter 109, auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Durch eine Strahlpumpe 111 wird, vom Strom des Rücklaufwassers angetrieben, ein Nebenstrom aus dem Bad 101 über ein Ventil 112 abgezogen und mit dem von einer Pumpe 113 bewegten Rücklaufwasser durch einen Filter 110 gedrückt. Ein Ventil 115 und eine Messblende 116 erlauben, den Wasserzulauf zum Vorratsbehälter 501 bzw. Bad zu regeln.

Oberhalb des Bades sind Kondensationsflächen, die nicht gezeichnet wurden, vorgesehen, die das kondensierte Wasser unmittelbar an das Bad zurückgeben. Der nicht kondensierte Dampf wird von einem Absaugtrichter 201 aufgefangen und

in einem Kühler 202 kondensiert. Das Kondensat wird zum Überfluten und damit Waschen der Ringe in einem Behälter 301 verwandt.

Über ein Ventil 302 wird das Wasser mit Hilfe einer Pumpe 304 über einen Filter 305 und ein Rohr 306 einem Waschbehälter 401 zugeführt, wo die erste Wäsche der Ringe durch Tauchen erfolgt. Dieses Wasser wird über ein Ventil 403 von einer Pumpe 404 über einen Filter 405 dem Bad 101 oder dem Vorratsbehälter 501 zugeführt.

Die schematische Darstellung in Figur 2 kann nur einen Überblick über die Anlage zum Abschrecken geben, und

Varianten sind denkbar. So ist z.B. der Verbund der einzelnen Elemente der Anlage auf eine solche Weise, dass in keinem Fall während des Betriebes eine zweite Energiequelle erforderlich ist, ohne weiteres möglich.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung zur Durchführung desselben sind beispielsweise für zu härtende Stahlringe einsetzbar. Aber auch Stäbe oder Schmiedestücke sind mit Vorteil mit dem neuen Verfahren in der erläuterten Anlage abzuschrecken. Darüber hinaus ist die Erfindung
10 auch verwendbar für Nichteisenmetallegerungen, die von höher Lösungstemperatur abzuschrecken sind.

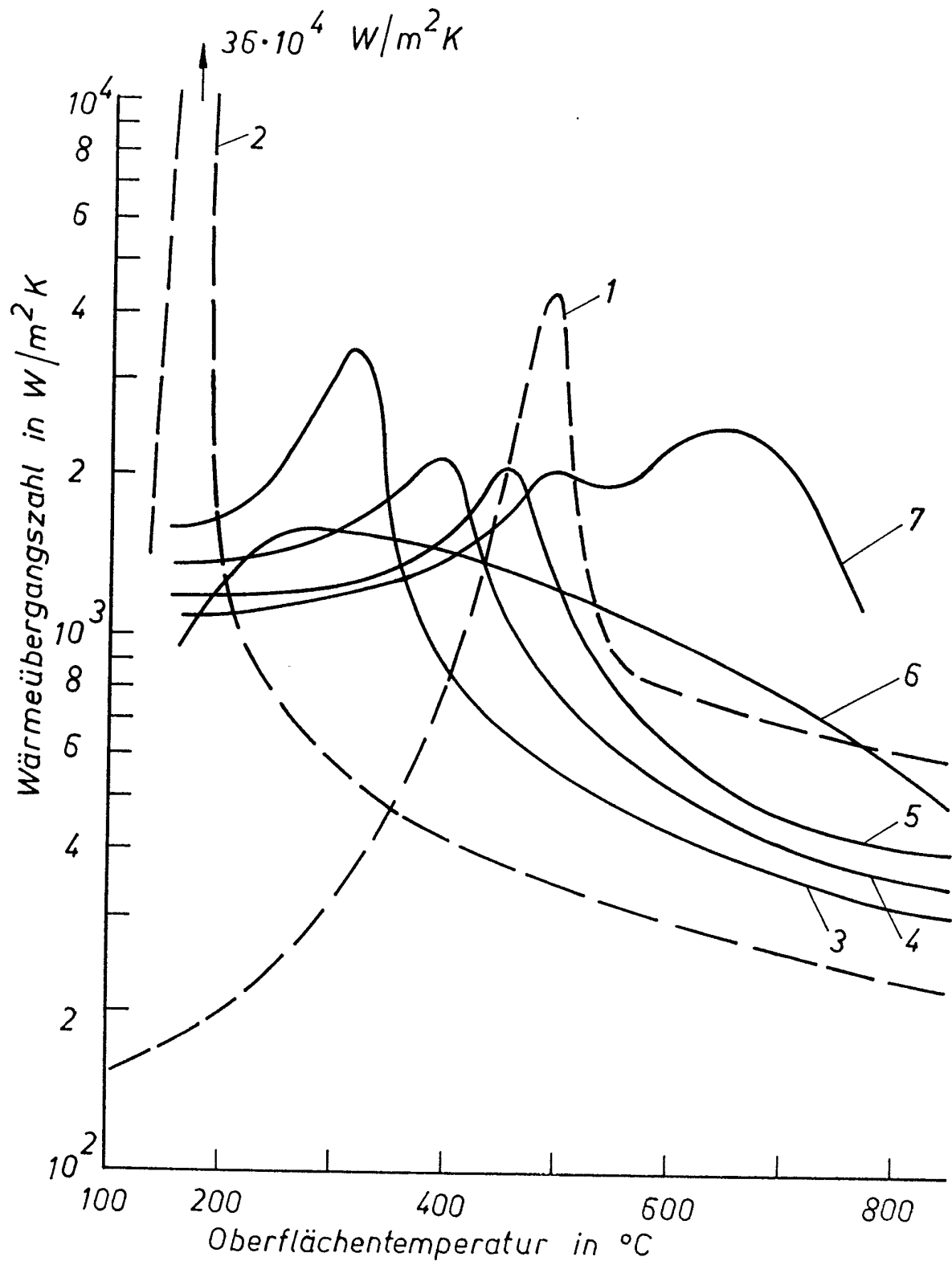


Fig.1

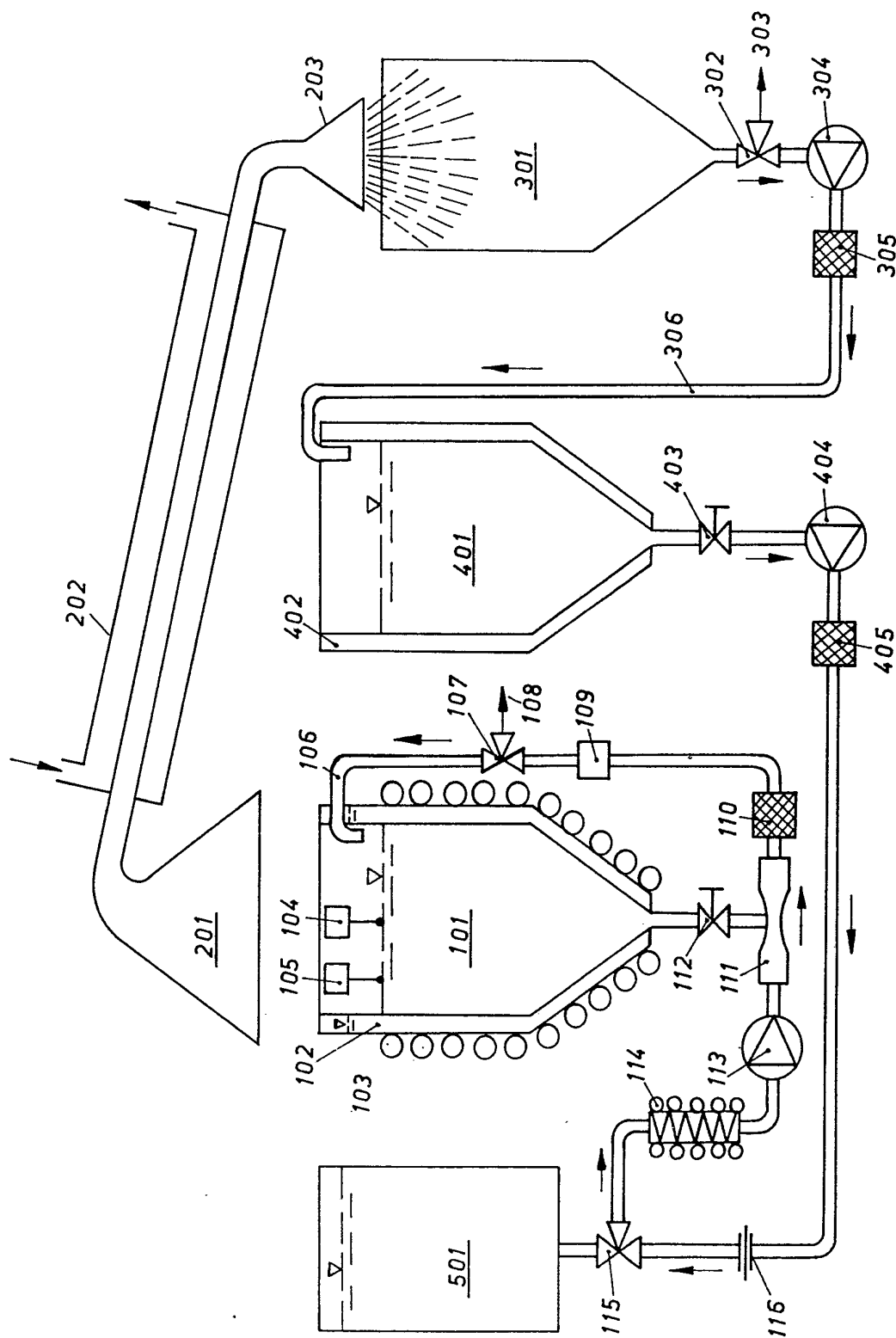


Fig. 2