

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **83107597.3**

(51) Int. Cl.³: **C 21 D 1/46**

(22) Anmeldetag: **02.08.83**

(30) Priorität: **25.08.82 DE 3231540**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.84 Patentblatt 84/13

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

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

(72) Erfinder: **Eysell, Friedrich-Wilhelm, Dipl.-Ing.**
Fürstenbergstrasse 23
D-6450 Hanau 9(DE)

(54) **Inertes Salzbad zum Erwärmen von Stählen.**

(57) Es wird ein inertes Salzbad zum Erwärmen von Stählen auf Austenitisierungstemperatur beschrieben, bestehend aus einem Gemisch von im wesentlichen Alkali- und Erdalkalichloriden und einem Regenerator, das keine Schlamm Bildung zeigt, keine Korrosion und keine Aufschmelzungen auf den Oberflächen der behandelten Teile verursacht und auch bei relativ tiefen Temperaturen betrieben werden kann. Dazu versetzt man das Salzgemisch mit 0,01 bis 2 Gew.% einer Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden polymeren organischen Verbindung, insbesondere mit Melon.

82 165 DF

1

D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weißfrauenstr. 9, 6000 Frankfurt am Main

5

Inertes Salzbad zum Erwärmen von Stählen

10 Die Erfindung betrifft ein inertes Salzbad zum Erwärmen von Stählen auf Austenitisierungstemperaturen, bestehend aus einem Gemisch von im wesentlichen Alkali- und Erdalkali-chloriden und einem Regenerator.

15 Zum Härten von Stahlteilen, wie beispielsweise Werkzeugen, müssen die Teile auf die Austenitisierungstemperatur erwärmt werden. Diese Erwärmung erfolgt in vielen Fällen in Salzbadern. Dabei muß die Erwärmung im Salzbad
20 aber so erfolgen, daß die Oberfläche der zu härtenden Bauteile keinerlei chemische Veränderungen erfährt. Die verwendeten Salzbadern sollen also zum Beispiel weder eine Sauerstoffeinwirkung ausüben, wodurch Entkohlung eintreten könnte, noch sollte eine Aufkohlung stattfinden,
25 die bei entsprechenden Härtetemperaturen eventuell zu Aufschmelzungen und damit zur Zerstörung der Werkstücke führen kann. Auch sollen sie nicht korrodierend wirken.

30 Salzschnmelzen zum Erwärmen von Stahlteilen auf Austenitisierungstemperaturen enthalten im allgemeinen Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle, meist Chloride von Natrium, Kalium und Barium. Die Zusammensetzung richtet sich nach dem besonderen Anwendungsfall, insbesondere nach der Arbeitstemperatur, d.h. dem Schmelzpunkt des Salzgemisches.
35 Schmelzen dieser Art, die aus sehr reinen Substanzen her-

1

gestellt werden, erfüllen im allgemeinen die gestellten Anforderungen an die Oberflächenqualität, sie sind inert. Die Herstellung derartiger Glühbäder aus sehr reinen Substanzen ist jedoch sehr teuer, so daß man geringerwertige Ausgangsstoffe verwenden muß und damit die Inertheit der Bäder verliert. Dazu kommt, daß selbst ursprünglich inerte Glühbäder durch das Hereinschleppen von Verunreinigungen, insbesondere durch das unvermeidliche Hereinschleppen von Eisenoxid, Waschmittelreste, Bearbeitungsöle usw. ihren inerten Charakter verlieren. Dadurch kommt es nicht nur zur Entkohlung der Werkstücke, sondern auch zu einem vermehrten Korrosionsangriff auf die Bauteile und die Elektroden der die Salzschnmelzen enthaltenden Öfen und damit zu höheren Kosten.

Um dennoch die gewünschte Inertheit der Salzschnmelzen zu erreichen, arbeitet man mit sogenannten Regeneratoren oder Regenerierungsverfahren. Es ist bekannt, daß man Salzschnmelzen für Hochtemperaturbäder, beispielsweise zum Härten von Schnellarbeitsstahl, Methylchlorid zusetzen kann, wodurch eine Abkühlung vermieden wird. Der Erfolg dieser Behandlung ist jedoch oft nicht ausreichend und auf jeden Fall nur vorübergehend, da während der Behandlung von Werkstücken eine Methylchlorideinleitung in die Schmelze nicht erfolgen darf.

Andere Stoffe, die als Regeneratoren verwendet werden, sind z.B. Silizium oder Siliziumcarbid. Das Silizium erfüllt zwar im allgemeinen den gewünschten Zweck, d.h. verhindert die Abkühlung, jedoch kommt es gelegentlich zum Aufsintern des Siliziums auf die Werkstückoberfläche, womit unter Umständen irreparable Schäden entstehen. Außerdem bildet es

1

im allgemeinen einen schwer entfernbaren zähen Schlamm in der Salzschnmelze.

5

Siliziumcarbid hat praktisch die gleichen Nachteile wie das Silizium selbst, kann aber vor allen Dingen dann nicht verwendet werden, wenn eine Aufkohlung der Werkstückoberfläche unter allen Umständen vermieden werden muß.

10

Ähnlich arbeiten Regenerierungsverfahren, bei denen Kohle oder Graphit verwendet wird, z.B. in Form von Stäben, die in die Schmelze getaucht werden. Auch hier ist nicht zu vermeiden, daß Kohlepartikelchen im Bad verbleiben und da-

15

mit eine aufkohlende Wirkung hervorrufen.

Besonders wirksame Regenerierungssubstanzen sind für die sogenannten Hochtemperaturbäder gefunden worden. Dort ver-

20

wendet man Magnesiumfluorid in Mischung mit Bortrioxid als

Regenerator. Solche Bäder sind absolut inert. Dies setzt jedoch voraus, daß verhältnismäßig große Mengen von Magnesiumfluorid (z.B. 6%) verwendet werden. Dieser hohe Zusatz führt jedoch zu einem verhältnismäßig hohen Schlamm-

25

anfall aus Magnesium- und Eisenoxid, was in solchen Fällen stört, wo die Elektrodenbeheizung der Salzbäder vom Boden her erfolgt. In solchen Fällen ist die Verwendung dieser Regeneratoren nicht möglich. Außerdem sind sie nur bei Temperaturen über 1.100°C verwendbar.

30

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein inertes Salzbad zum Erwärmen von Stählen auf Austenitisierungstemperatur zu finden, bestehend aus einem Gemisch von im wesentlichen Alkali- und Erdalkalichloriden und einem Regenerator,

35

1

daß auch bei relativ tiefen Temperaturen wirkt, keine Korrosion und keine Aufschmelzungen auf den Oberflächen der behandelten Teile hervorruft und keine Schlamm-
5 in der Salzschnmelze verursacht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Salzgemisch als Regenerator 0,01 bis 2 Gew.% einer Kohlen-
10 stoff und Stickstoff enthaltenden polymeren organischen Verbindung zugesetzt wird. Diese Verbindungen können dem Bad während des Betriebs oder bereits bei der Herstellung des Salzgemisches bzw. der Salze zugesetzt werden.

15

Besonders bewährt als Regeneratoren haben sich polymere Triazinverbindungen, polymere Cyanwasserstoffsäuren, poly-
mere Carbonsäureamide und/oder polymerer Harnstoff. Der
20 Polymerisationsgrad muß dabei so gewählt werden, daß die Reaktion im Bad nicht zu stürmisch abläuft. Zum Teil sind Polymerisationsgrade $n \geq 3$ bereits ausreichend, vorzugsweise liegen sie jedoch wesentlich höher.

25 Geeignete Regeneratoren sind Triaminotriazin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und insbesondere Melon, ein Polymerisationsprodukt des Melamins, herstellbar durch Erwärmen von Melamin auf Temperaturen von 500°C. Bewährt haben sich
30 jedoch auch andere stickstoffhaltige polymere organische Verbindungen, wie Cyanursäure oder Azulminsäure. Die Bäder können bei Temperaturen von 700 bis 1300°C betrieben werden,

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Salzbad
35 näher erläutern:

1. Ein Glühsalzbad mit 70 % Bariumchlorid und 30 % Alkali-

1

chlorid wird bei Temperaturen von 1050°C eingesetzt,
um Werkzeuge aus Warmarbeitsstahl zu härten. Trotz
Regenerierung mit Silizium zeigt eine Stahlfolie
mit einem Kohlenstoffgehalt von 1 %, die 20 Minuten
bei dieser Temperatur in das Bad gehängt und dann ab-
geschreckt wurde, einen starken Gewichtsverlust von
ca. 180 mg/dm^2 . Stahlwerkzeuge, die in diesem Bad be-
handelt wurden, zeigten insbesondere an den feinbear-
beiteten Oberflächen kräftige Anfressungen, die die
Weiterverarbeitung des Werkzeuges unmöglich machten.
Die Werkzeuge sind Ausschuß.

15

Dem gleichen Bad wurden dann 0,05 % Melon zugesetzt.
Nach Beendigung der nach der Zugabe einsetzenden Reak-
tion zeigte eine Folie, die wie oben beschrieben be-
handelt wird, nur noch einen Gewichtsverlust von ca.
20 mg/dm^2 . Stahlwerkzeuge, die darin behandelt wurden,
hatten einwandfreie Oberflächen.

20

2. Bei einem weiteren Versuch, unter Bedingungen wie unter
Beispiel 1 geschildert, wird das Glühbad von vornherein
mit einer Mischung angesetzt, die außer Alkali- und Erd-
alkalichloriden ca. 1 % Melon enthält. Die in diesem
Bad behandelten Werkzeuge aus Warmarbeitsstahl waren
frei von Oberflächenkorrosion.

25

30

3. Ein magnesiumfluoridhaltiges Bad wird wie folgt ange-
setzt:

35

ca. 98,0 % Bariumchlorid
ca. 1,0 % Magnesiumfluorid
ca. 0,2 % B_2O_3
0,5 % Melon

1

5

10

In einem solchen Bad behandelte Werkzeuge aus Schnellarbeitsstahl weisen keine Abkühlung auf. Eine 20 Minuten bei 1220°C behandelte Folie mit einem Ausgangskohlenstoffgehalt von 1,0 % hat nach Abschluß dieser Behandlung immer noch einen Kohlenstoffgehalt von über 0,9 %, was beweist, daß das Bad praktisch nicht abkühlt. Der Gewichtsverlust einer Folie liegt bei 80 mg/dm^2 , ohne Zusatz von Melon führen derartige Schmelzen zu Gewichtsverlusten von über 200 mg/dm^2 .

15

Der Versuch wird nach 50 Laufstunden des Bades wiederholt. Bei den geringen Magnesiumfluoridgehalten hätte das Bad ohne Melonzusatz stark abkühlende Wirkung gezeigt. Mit Melonzusatz verhält sich das Bad jedoch genauso inert wie bei der Inbetriebnahme.

20

25

30

35

82 165 DF

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Weißfrauenstr. 9, 6000 Frankfurt am Main

5

Patentansprüche

10

1. Inertes Salzbad zum Erwärmen von Stählen auf Austenit-
sierungstemperatur, bestehend aus einem Gemisch von im
wesentlichen Alkali- und Erdalkalichloriden und einem
15 Regenerator, dadurch gekennzeichnet, daß dem Salzgemisch
als Regenerator 0,01 bis 2 Gew.% einer Kohlenstoff und
Stickstoff enthaltenden polymeren organischen Verbin-
dung zugesetzt wird.
- 20 2. Inertes Salzbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als Regenerator polymere Triazinverbindungen, poly-
mere Cyanwasserstoffsäuren, polymere Carbonsäureamide
und/oder polymerer Harnstoff zugesetzt werden.
- 25 3. Inertes Salzbad nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Regenerator Melon zugesetzt wird.
4. Inertes Salzbad nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß es zwischen 700 und 1300°C betrieben
wird.

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0103717

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 7597

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	DE-C- 622 802 (E. KLEISINGER)		C 21 D 1/46
A	DE-C-1 108 719 (ICI)		
A	DE-B-1 233 423 (ICI)		
A	DE-B-1 264 475 (DEGUSSA)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 21 D 1/46
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechercheport BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 28-11-1983	
		SUTOR W Prüfer	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			