



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 974 680 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**09.10.2002 Patentblatt 2002/41**

(51) Int Cl.7: **C23C 8/54**

(21) Anmeldenummer: **99112333.2**

(22) Anmeldetag: **26.06.1999**

### (54) **Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Cyanid in Nitrocarburierschmelzen**

Process for the electrolytic production of cyanide in nitrocarburizing molten baths

Procédé de production de cyanure dans des bains fondus de nitrocarburation

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

(30) Priorität: **18.07.1998 DE 19832404**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.01.2000 Patentblatt 2000/04**

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

(72) Erfinder:  
• **Baudis, Ulrich, Dr.**  
**63755 Alzenau (DE)**  
• **Doose, Mandy**  
**21698 Bargstedt (DE)**

• **Prietz, Karl-Otto, Prof.**  
**39108 Magdeburg (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-B- 1 255 438** **FR-A- 2 708 623**

• **KOSHELEV A T: "INTENSIFICATION OF THE  
CARBONITRIDING PROCESS WITH THE AID OF  
DC" METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT,  
Bd. 32, Nr. 11 / 12, 1. November 1990  
(1990-11-01), Seiten 918-921, XP000261572  
ISSN: 0026-0673**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

**EP 0 974 680 B1**

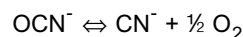
## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Cyanid in Salzschnmelzen welche Cyanat und gegebenenfalls Carbonat enthalten und welche zum Nitrocarburieren von Stahl vorgesehen sind.

**[0002]** Das Gebrauchsverhalten von Bauteilen wird maßgeblich durch das Verhalten der Bauteiloberfläche bestimmt. Zur Erhöhung des Verschleiß- und Korrosionswiderstandes sowie der Dauerfestigkeit wird seit langem das Nitrieren bzw. Nitrocarburieren von Stahl industriell angewendet. Die Salzbadtechnologie nimmt dabei eine bedeutende Stellung ein. Die Hauptkomponenten dieser Salzbad sind die Cyanate und Carbonate der Alkalimetalle Kalium und Natrium.

**[0003]** Es sind bisher einige Patente bekannt, wie z.B. FR 9309706 oder US-Patent 5,518,605, die sich mit der Durchführung von Elektrolysen in Nitriersalzschnmelzen beschäftigen. Diese Erfindungen betreffen aber einzig und allein die Verbesserung der nitrocarburierten Oberfläche von Bauteilen. Die Bauteile bzw. Chargen selbst werden dabei anodisch oder kathodisch geschaltet. Weiterhin sind Patente zur Badkontrolle solcher Schnmelzen, wie z.B. DE 24 13 643 oder DE 25 29 412, unter Ausnutzung elektrochemischer Potentialmessung mit verschiedensten Elektroden ge-  
läufig.

**[0004]** Ein Verfahren zur gezielten Herstellung von Cyanid durch Elektrolyse aus den Bestandteilen der Nitrocarburierschmelzen ist demgegenüber bislang nicht bekannt. Im Gegenteil, viele Verfahrensvarianten der Salzbadnitrocarburiierung zielen aus Umwelt- und Arbeitssicherheitsgründen darauf ab, Cyanide in diesen Schnmelzen zu vermeiden. Die Grundlage der vorliegenden Erfindung ist demgegenüber die Erkenntnis, daß zur Erzielung optimaler Gebrauchsfähigkeit (Verschleißminderung, Korrosionsschutz) der nitrierten Bauteile eine gewisse Menge an Cyanid in den Nitrocarburierschmelzen von großem Vorteil ist. Nun ist es seit langem gängige Praxis, Nitrocarburierschmelzen cyanidfrei einzuschnmelzen, weil die Produkte auf diese Weise ungefährlich transportiert und gelagert werden können. Die heute üblicherweise benutzten Einschmelzsalze und Nachfüllsalze sind völlig cyanidfrei. Das für eine optimale Nitrierung vorteilhafte Cyanid bildet sich erst im Laufe einiger Tage bei Betriebstemperatur durch allmählichen Zerfall des Cyanats bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes gemäß der Reaktion:



**[0005]** Zur Verkürzung der Wartezeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung besteht die Möglichkeit, Cyanid in Form von Kalium- und Natriumcyanid nachträglich zuzugeben oder beim Einschmelzen bzw. mit dem Nachfüllsalz einzuschnmelzen. Das größte Problem stellen dabei der Transport, die Lagerung und das Handling der cyanidhaltigen Produkten dar. Bisweilen wird auch versucht, durch Zugabe von Eisenspänen oder Einfahren von Schrott mit hoher spezifischer Oberfläche die Gleichgewichtseinstellung Cyanat/Cyanid zu beschleunigen. Alles dies ist jedoch keine befriedigende Lösung für das Problem, in kurzer Zeit ein cyanidfrei eingeschmolzenes Nitrierbad mit einem für optimale Resultate erforderlichen Gehalt an Cyanid anzureichern. Derzeit ist keine alternative Möglichkeit bekannt, Cyanid in ausreichender Menge auf anderem Wege in solchen Schnmelzen zu erzeugen.

**[0006]** Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Erzeugung von Cyanid in Nitrocarburierschmelzen ohne Verwendung cyanidhaltiger Stoffe zu entwickeln, das mit geringem Zeitaufwand durchführbar ist und eine anschließende Nitrocarburiierung von Bauteilen nicht beeinträchtigt.

**[0007]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der cyanathaltigen Nitrocarburierschmelze eine Elektrolyse durchgeführt wird. Als Elektroden können sowohl der eingesetzte Tiegel als auch in das Bad eingeführte Elektrodenbleche aus geeignetem Metall oder Metallegierungen verwendet werden. Als Elektrodenmaterialien sind korrosionsbeständige Werkstoffe wie insbesondere Titan- oder Nickel-Werkstoffe sowie hochchromhaltige Stähle, Tantal oder Graphit vorgesehen. Die Elektroden bestehen jeweils aus einem Blech mit angeschweißtem Elektrodenstab des selben Werkstoffes. Die Oberfläche der Bleche braucht nur grob geschliffen zu sein. Eine Feinbearbeitung ist vorteilhaft, aber nicht notwendig. Als Stromquelle wird ein Gleichrichter eingesetzt. Die Nitriersalzschnmelze wird mit einer Stromdichte von 4 bis 100 A/dm<sup>2</sup> über einen Zeitraum von 1 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 450 und 650°C elektrolysiert. Hierbei wird ein Cyanidgehalt von 1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.%, erzeugt.

**[0008]** Zu Beginn wird das Nitrocarburiersalz ohne die Zugabe cyanidischer Salze eingeschmolzen. Nach Einstellung des Cyanatgehaltes auf 36-38 % werden die Elektroden in den Tiegel eingehängt, über Kupferleitungen mit dem Gleichrichter verbunden und der gewünschte Strom eingestellt. Die Kontrolle des Cyanid- und Cyanatgehaltes erfolgt über die üblichen Bestimmungsmethoden.

**[0009]** Figur 1 zeigt schematisch den verwendeten Versuchsaufbau.

**[0010]** In einem Tiegel (1) befindet sich die Nitrocarburierschmelze (2). In die Schnmelze (2) sind zwei als Elektroden fungierende Bleche (3, 3'), die mit einem angeschweißten Rundstab als Stromzuführungen versehen sind, mittels der Halterungen (4, 4') eingehängt. Über die Rundstäbe wird der Strom zugeführt (5).

**[0011]** Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

Beispiel 1:

**[0012]** Es wurden in einem 18/30-Titantiegel (Durchmesser 18 cm, Tiefe 30 cm) 12 kg Nitrocarburiersalz eingeschmolzen. Gearbeitet wurde bei 580 °C Badtemperatur. Als Elektroden wurden zwei Inconel -Bleche (100x200x2 mm) eingesetzt, welche mittels Kupferleitungen von 5 mm Durchmesser an den Gleichrichter angeschlossen waren. Nach Einstellung des Cyanatgehaltes auf  $37,0 \pm 0,5$  % mit Hilfe eines handelsüblichen Regeneratormittels und der Überprüfung des Anfangscyanidgehaltes ( $< 0,1$  % bzw. nicht nachweisbar) wurde mit der Elektrolyse begonnen. Es wurde ein Strom der Stromstärke 70 A, entsprechend einer Stromdichte von ca.  $17 \text{ A/dm}^2$ , eingestellt. Die Elektrolyse lief über einen Zeitraum von 6,5 Stunden. Die Cyanidbestimmung ergab das für dieses Beispiel in Tabelle 1 aufgeführte Ergebnis.

Beispiel 2:

**[0013]** Es wurden wiederum in einem 18/30-Titantiegel 12 kg Nitrocarburiersalz eingeschmolzen. Die Badtemperatur betrug ebenfalls 580 °C. Als Elektroden dienten ein Nickelblech der Abmessungen 100x200x2 mm als Anode und der Titantiegel als Kathode. Die Elektroden waren mittels Kupferleitungen von 5 mm Durchmesser an den Gleichrichter angeschlossen. Nach Einstellung des Cyanatgehaltes auf den Sollwert von  $37,0 \pm 0,5$  % mit Hilfe eines Regeneratormittels und der Überprüfung des Anfangscyanidgehaltes ( $< 0,1$  % bzw. nicht nachweisbar) wurde mit der Elektrolyse begonnen. Es wurde ein Strom der Stromstärke 20 A, entsprechend einer Stromdichte von ca.  $4,9 \text{ A/dm}^2$ , bezogen auf die Anode, aufgebracht. Die Elektrolyse lief über einen Zeitraum von 6 Stunden. Die Cyanidbestimmung ergab das in Tabelle 1 aufgeführte Ergebnis.

Tabelle 1:

erzeugte Cyanidgehalte für Beispiel 1 und 2										
Versuch	Erzeugter Cyanidgehalt zu verschiedenen Versuchszeiten in %									
	0 h	0,33 h	0,66 h	1,0 h	2,0 h	3,0 h	4,0 h	5,0 h	6,0 h	6,5 h
Beispiel 1										
Inconel gegen Inconel $17,0 \text{ A/dm}^2$	0,0	0,3	0,5	0,7	1,3	1,9	2,3	2,7	-	3,2
Beispiel 2										
Nickel gegen Titantiegel $4,9 \text{ A/dm}^2$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	1,1	-

**[0014]** Die Werte sind in Figur 3 graphisch dargestellt und zeigen, in welchem Umfang sich in einer Nitrocarburier-Schmelze bei Durchführung einer Elektrolyse, in Abhängigkeit von der verwendeten Stromdichte und der Zeit Cyanid bildet. Die Zeit zur Bildung einer bestimmten Menge Cyanid kann durch Erhöhung der Stromdichte verkürzt werden. Günstig ist die Kombination zweier Inconel Bleche als Anode und Kathode. Typisch ist außerdem, daß das eingesetzte Cyanat in etwa doppelter Geschwindigkeit umgesetzt wird, wie in Figur 2 dargestellt ist. Die Bildung von Cyanid erfolgt also zu Lasten des Cyanats. Für eine anschließende Nitrocarburierung wird auf den üblicherweise geeigneten Cyanatgehalt von 35-38 % regeneriert.

**[0015]** Im Anschluß an die Elektrolyse durchgeführte Nitrocarburierungen von Bauteilen verschiedener Werkstoffe ergaben, daß die Dicke und der Aufbau der Verbindungsschicht den erwarteten Werten entsprach, die sich ergeben, wenn das Cyanid in Substanz zugegeben worden wäre.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Nitrocarburierung von Bauteilen, **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte:

Erzeugung von Cyanid in Cyanat enthaltenden Nitrocarburierschmelzen **durch** Elektrolyse in der Schmelze, anschließende Nitrocarburierung von Bauteilen mittels der Cyanid enthaltenden Nitrocarburierschmelze.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,

**dass** das Cyanid mit einer Stromdichte im Bereich von 4 bis 100 A/dm<sup>2</sup> über einen Zeitraum von 1 bis 12 Stunden erzeugt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** bei der Erzeugung von Cyanid als Elektrodenmaterialien Titan- oder Nickel-Werkstoffe sowie hoch chromhaltige Stähle, Tantal oder Graphit vorgesehen sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** bei der Erzeugung von Cyanid als eine der Elektroden der Schmelztiegel fungiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** bei der Erzeugung von Cyanid bei Temperaturen zwischen 450 und 650°C gearbeitet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** ein Cyanidgehalt von 1 - 5 Gew.%, vorzugsweise 2-4 Gew.%, erzeugt wird.

## Claims

1. Process for nitrocarburisation of components, **characterised by** the following method steps: production of cyanide in nitrocarburising melts, which contain cyanate, by electrolysis in the melt and subsequent nitrocarburisation of components by means of the nitrocarburising melts containing cyanide.
2. Process according to claim 1, **characterised in that**, the cyanide is produced at a current density in the range of 4 to 100 A/dm<sup>2</sup> over a period of 1 to 12 hours.
3. Process according to claim 1 or 2, **characterised in that**, in the production of cyanide, titanium or nickel materials as well as high-chromium steels, tantalum or graphite are provided as electrode materials.
4. Process according to one of claims 1 to 3, **characterised in that**, in the production of cyanide, the melt crucible acts as one of the electrodes.
5. Process according to one of claims 1 to 4, **characterised in that**, in the production of cyanide, it is performed at temperatures of between 450 and 650° C.
6. Process according to one of claims 1 to 5, **characterised in that**, a cyanide content of 1 to 5 wt.%, preferably of 2 to 4 wt.%, is produced.

## Revendications

1. Procédé de nitrocarburation de pièces de construction, **caractérisé par** les étapes de procédé suivantes :  
génération de cyanure dans un bain de nitrocarburation contenant du cyanate par électrolyse dans la masse fondue,  
nitrocarburation ultérieure des pièces de construction au moyen du bain de nitrocarburation contenant le cyanure.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le cyanure est généré avec une densité de courant dans la gamme allant de 4 à 100 A/dm<sup>2</sup>, sur une durée de 1 à 12 heures.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, lors de la génération de cyanure, on prévoit en tant que matériaux d'électrodes des matériaux de titane ou de nickel, ainsi que des aciers à forte teneur en chrome, du tantale ou du graphite.

## EP 0 974 680 B1

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, lors de la génération de cyanure, le creuset de fusion fonctionne comme une des électrodes.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, lors de la génération de cyanure, on travaille à des températures comprises entre 450 et 650 °C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on génère une teneur en cyanure comprise entre 1 et 5 % en masse, de préférence entre 2 et 4 % en masse.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

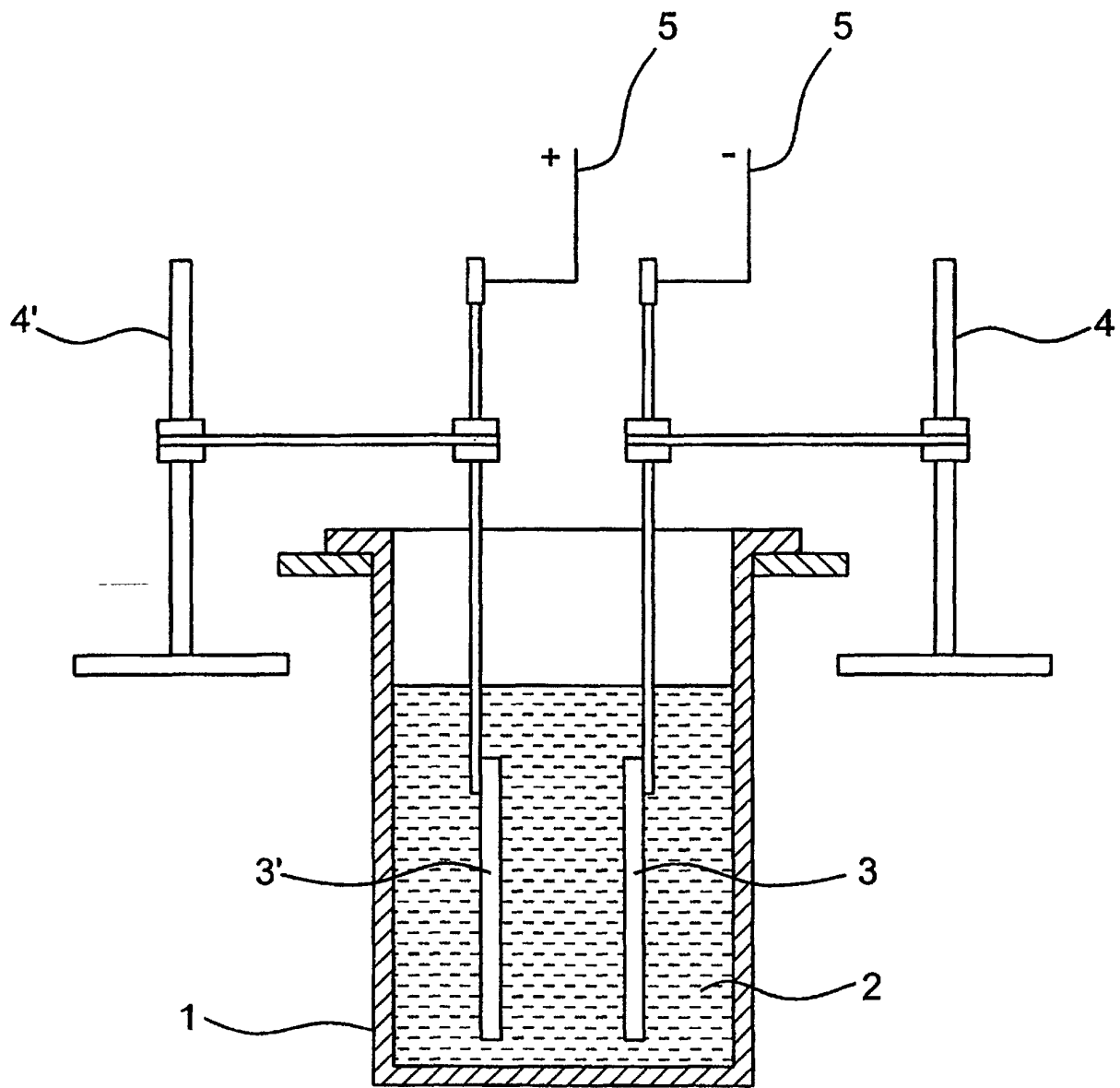


Fig. 1

Fig. 2

Veränderung des Cyanatgehalts bei der Elektrolyse

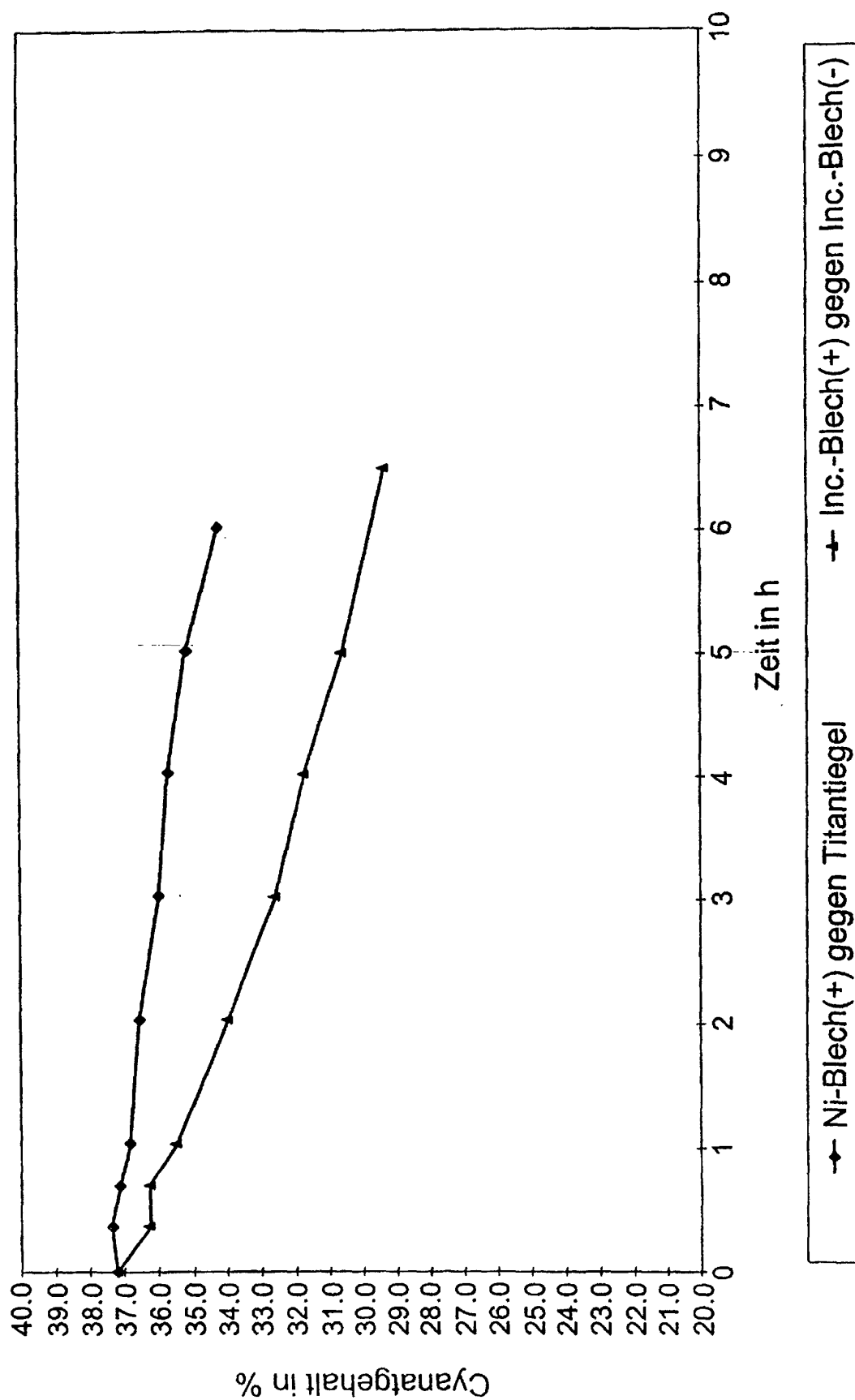


Fig. 3

Veränderung des Cyanidgehalts bei der Elektrolyse

