

(19)



(11)

EP 1 865 088 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.12.2007 Patentblatt 2007/50

(51) Int Cl.:
C23C 8/46 ^(2006.01) **C23C 8/50** ^(2006.01)
C23C 8/56 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07010534.1**

(22) Anmeldetag: **26.05.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
 HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
 SI SK TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(72) Erfinder:
 • **Baudis, Ulrich, Dr.**
63755 Alzenau (DE)
 • **Niedermeyer, Michael**
68809 Neulussheim (DE)

(30) Priorität: **09.06.2006 DE 102006026883**

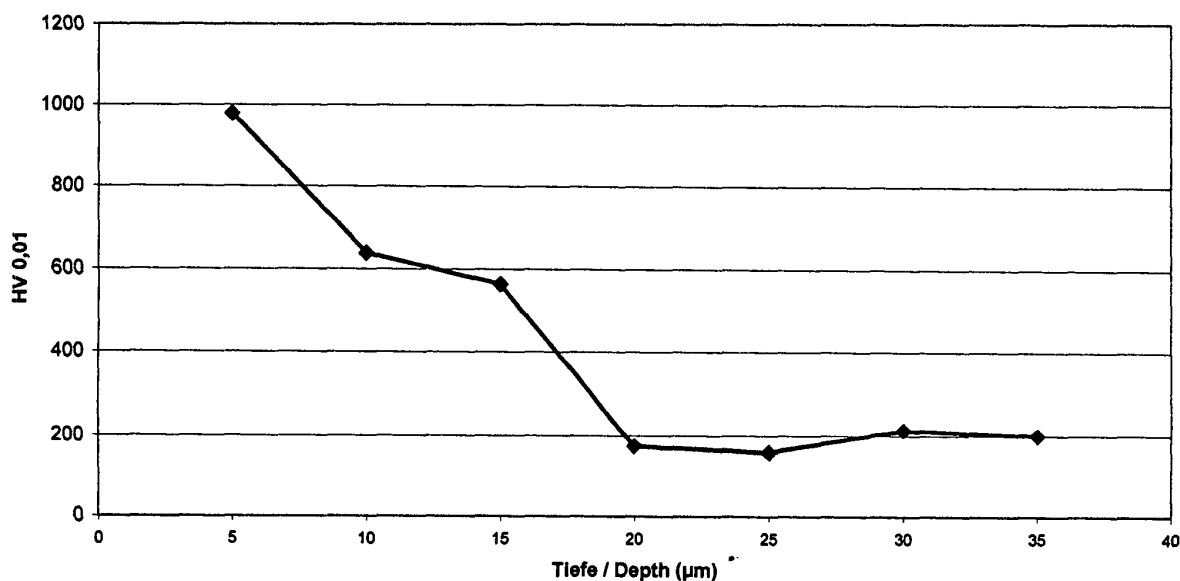
(74) Vertreter: **Ruckh, Rainer Gerhard**
Fabrikstrasse 18
73277 Owen/Teck (DE)

(71) Anmelder: **Durferrit GmbH**
68169 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zum Härten von Edelstahl und Salzschnmelze zur Durchführung des Verfahrens**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Härten von aus Edelstahl bestehenden Werkstücken durch Eindiffundieren der Elemente Kohlenstoff und/oder Stickstoff in die Werkstückoberflächen. Die Werkstücke werden in eine Salzschnmelze eingetaucht und dieser bei Temperaturen unterhalb von 450°C für einen Zeitraum

von 15 Minuten bis 240 Stunden ausgesetzt. Die Salzschnmelze enthält neben Kaliumchlorid und Lithiumchlorid eine Aktivatorsubstanz bestehend aus Barium-, Strontium-, Magnesium- und/oder Calciumchlorid sowie eine kohlenstoffspendende Substanz aus einem freien oder komplexen Cyanid.

Fig. 3

EP 1 865 088 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Härten von Edelstahl und eine Salzschnmelze zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Edelstahl wird aufgrund seiner ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit im chemischen Apparatebau, in der Lebensmitteltechnologie, in der petrochemischen Industrie, im Offshorebereich, im Schiffs- und Flugzeugbau, in der Architektur, im Hausbau und Gerätebau und in vielen weiteren Industriebereichen verwendet.

[0003] Von korrosionsbeständigem Edelstahl spricht man, wenn einem Eisenwerkstoff mindestens 13 Gew. % Chrom zulegiert sind. In den meisten Fällen ist zusätzlich noch Nickel, Titan und Molybdän in der Eisenlegierung enthalten, wie beispielsweise in Stahl Merkblatt 821 Edelstahl Rostfrei - Eigenschaften Informationsstelle Edelstahl, PF 102205, 40013 Düsseldorf www.edelstahlrostfrei.de und in P. Gümpel et al. Rostfreie Stähle, Expert Verlag, Band 349, Renningen Malsheim 1998 ausgeführt ist. Typische austenitische Edelstähle sind die Legierungen der Stähle 1.4301 oder 1.4571 mit folgenden Zusammensetzungen:

1.4301 : C 0,05 Si 0,5 Mn 1,4 Cr 18,5 Ni 9,5 Gew. %

1.4571 : C 0,03 Si 0,5 Mn 1,7 Cr 17,0 Ni 11,2 Mo 2,2 Ti 0,1 Gew. %

[0004] Beträgt der Chromgehalt weniger als 13 Gew. %, so ist der Stahl im Allgemeinen nicht ausreichend korrosionsbeständig um als Edelstahl zu gelten. Der Gehalt an metallischem Chrom im Stahl ist somit ein wichtiges Kriterium für die Korrosionsbeständigkeit, wie in P. Gümpel et al. Rostfreie Stähle, Expert Verlag, Band 349, Renningen Malsheim 1998 ausgeführt ist.

[0005] Ein großer Nachteil der meisten gebräuchlichen Edelstähle wie 1.4301, 1.4441, 1.4541 oder 1.4575 besteht darin, dass diese Stähle ziemlich weich sind und somit anfällig gegen Verkratzen der Oberfläche durch harte Partikel wie Staub oder Sand sind. Die meisten Edelstähle - abgesehen von den sehr speziellen martensitischen Edelstählen - sind nicht durch physikalische Methoden wie Glühen und Abschrecken härter. Die geringe Oberflächenhärte steht der Verwendung des Edelstahls häufig im Wege. Ein weiterer Nachteil der meisten Edelstähle ist ihre starke Neigung zum Fressen, d.h. zum Verschweißen der Oberfläche zweier gegeneinander gleitender Flächen aufgrund von Adhäsion.

[0006] Durch thermochemische Behandlung - z.B. durch Nitrieren oder Nitrocarburieren im Gas (unter Ammoniakatmosphäre), im Plasma (unter Stickstoff / Argon) oder in der Salzschnmelze (in geschmolzenen Cyanaten) kann die Oberfläche von Edelstahl mit Stickstoff angereichert werden, wobei sich Eisen- und Chromnitride bilden. Die dabei entstehenden Schichten bilden sich aus dem Werkstoff heraus, sie sind also - anders als bei galvanischen oder physikalischen Schichten - nicht von außen aufgetragen und deshalb extrem hart. Je nach Behandlungsdauer bilden sich harte Schichten von 5 bis 50 µm Dicke. Die Härte solcher nitrierter oder nitrocarburierter Schichten auf Edelstahl erreicht wegen der hohen Härte der dabei entstandenen Eisen- und Chromnitride Werte über 1000 Einheiten auf der Härteskala nach Vickers.

[0007] Das Problem beim praktischen Einsatz solcher nitrierter oder nitrocarburierter Schichten auf Edelstahl besteht darin, dass diese Schichten zwar hart sind, jedoch ihre Korrosionsbeständigkeit verlieren. Die Ursache dafür ist die relativ hohe Behandlungstemperatur, die beim Nitrieren oder Nitrocarburieren im Bereich um 580°C liegt. Bei dieser Temperatur bilden die eindiffundierenden Elemente Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Chrom stabile Chromnitride (CrN) bzw. Chromcarbid (Cr₇C₃) im Bereich der Bauteiloberfläche. Auf diese Weise wird das für die Korrosionsbeständigkeit unabdingbare freie Chrom aus der Edelstahlmatrix bis in eine Tiefe von ungefähr 50 µm unter der Oberfläche entfernt und in Chromnitrid oder Chromcarbid umgewandelt. Die Bauteiloberfläche wird aufgrund der Bildung von Eisen- und Chromnitrid zwar hart, aber korrosionsanfällig. Im Gebrauch werden solche Schichten aufgrund von Korrosion rasch abgenutzt bzw. abgetragen.

[0008] Um dieses Problem zu vermeiden, existieren folgende Verfahrensweisen.

[0009] Es ist bekannt, dass die Oberflächenhärte auf Edelstahl durch galvanische Beschichtungen, z.B. durch Vernickeln, oder physikalische Beschichtungen, z.B. mittels PVD-Beschichtung (Physical Vapor Deposition) verbessert werden kann. Dabei wird jedoch ein artfremder Stoff auf die Oberfläche des Stahls aufgebracht. Die mit dem verschleißenden oder korrosiven Medium in Kontakt stehende Oberfläche ist nicht mehr die Stahloberfläche selbst. Es ergeben sich Probleme der Haftung und der Korrosionsbeständigkeit. Diese Verfahren sind daher zur Verbesserung der Härte und des Verschleißverhaltens von Edelstahl nicht sehr verbreitet.

[0010] Eine harte und gleichzeitig korrosionsbeständige Schicht kann man durch das so genannte Kolsterisieren® auf Edelstahl thermochemisch erzeugen. Dieses Verfahren ist beispielsweise in Kolsterisieren® - korrosionsfestes Oberflächenhärten von austenitischem rostfreiem Stahl - Informationsblatt der Bodycote Hardiffbv, Parimariboweg 45, NL-7333 Apeldoorn, info@hardiff.de sowie M. Wäger Steigerung der Verschleißfestigkeit nichtrostender aust. Stähle STAHL Nr. 2 (2004) 40-43 erwähnt. Die Bedingungen des Prozesses sind weder in der Patentliteratur noch in der allgemein zugänglichen wissenschaftlichen Literatur beschrieben. So behandelte Bauteile weisen eine harte, verschleißfeste Schicht zwischen 10 und 20 µm Dicke auf, die Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffs bleibt erhalten.

Kolsterisierte® Bauteile dürfen nicht über 400°C erhitzt werden, da sie sonst ihre Korrosionsbeständigkeit verlieren.

[0011] Durch Plasmanitrieren, welches beispielsweise in H.-J. Spies et al. Mat.-Wiss. u. Werkstofftechnik 30 (1999) 457-464, Y. Sun, T. Bell et al. The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. Plasma Nitriding Heat Treatment of Metals Nr. 1 (1999) 9-16 beschrieben ist, oder durch Unterdruckaufkohlung, welches beispielsweise in D. Günther, F. Hoffmann, M. Jung, P. Mayr Oberflächenhärtung von austenitischen Stählen unter Beibehaltung der Korrosionsbeständigkeit Härterei-Techn. Mitt. 56 (2001) 74-83 beschrieben ist, kann bei niedrigen Temperaturen eine übersättigte Lösung von Stickstoff und/oder Kohlenstoff in der Oberfläche von Bauteilen aus Edelstahl erzeugt werden, die die gewünschten Eigenschaften, d.h. höhere Härte bei unveränderter Korrosionsfestigkeit, aufweist.

[0012] Beide Verfahren erfordern jedoch einen hohen apparativen Aufwand und hohe Investitions- und Energiekosten, zur Bedienung der Anlagen ist besonders geschultes, meist sogar wissenschaftlich ausgebildetes Personal erforderlich.

[0013] Aus der DE 35 01 409 A1 ist ein Verfahren zum Einsatzhärten von rostfreiem Stahl bekannt. Bei diesem Verfahren wird das zu härtende Werkstück zunächst durch Behandlung mit einer Säure oberflächenaktiviert und dann in einem erhitzten Fließbett behandelt, das aktiven Stickstoff und vorzugsweise auch aktiven Kohlenstoff enthält, die in der Lage sind in das Werkstück zu diffundieren.

[0014] Aus der DE 695 10 719 T2 ist ein Verfahren zum Aufkohlen von austenitischem Metall beschrieben. Gemäß diesem Verfahren wird das Metall in einer fluor- oder fluoridhaltigen Gastatmosphäre unter Erhitzung vor dem Aufkohlen gehalten. Das Aufkohlen des Metalls erfolgt dann bei einer Temperatur von maximal 680°C.

[0015] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein kostengünstiges rationelles Verfahren bereitzustellen, mittels dessen ein Härten von Edelstahl ermöglicht wird, bei welchem die Korrosionsbeständigkeit des Edelstahls möglichst weitgehend erhalten bleibt.

[0016] Zur Lösung dieser Aufgabe sind die Merkmale der Ansprüche 1 und 12 vorgesehen. Vorteilhafte Ausführungsformen und zweckmäßige Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0017] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt ein Härten von aus Edelstahl bestehenden Werkstücken durch Eindiffundieren der Elemente Kohlenstoff und/oder Stickstoff in die Werkstückoberflächen, in dem die Werkstücke in eine Salzschnmelze eingetaucht werden und dieser bei Temperaturen unterhalb von 450°C für einen Zeitraum von 15 Minuten bis 240 Stunden ausgesetzt werden.

[0018] Die erfindungsgemäße Salzschnmelze umfasst dabei folgende Komponenten:

- | | |
|-----------------|--|
| 30 - 60 Gew. % | Kaliumchlorid (KCL) |
| 20 - 40 Gew. % | Lithiumchlorid (LiCl) |
| 15 - 30 Gew. % | einer Aktivatorssubstanz bestehend aus Bariumchlorid (BaCl_2) und/oder Strontiumchlorid (SrCl_2) und/oder Magnesiumchlorid (MgCl_2) und/oder Calciumchlorid (CaCl_2) |
| 0,2 - 25 Gew. % | einer kohlenstoffspendenden Substanz bestehend aus einem freien Cyanid und/oder einem komplexen Cyanid. |

[0019] Die vorliegende Erfindung vermeidet hohen apparativen und energetischen Aufwand und bedient sich einer leichten, auch für weniger qualifiziertes Personal leicht ausführbaren Verfahrensweise.

[0020] Durch die Erfindung wird weiterhin die Neigung des Edelstahls zum Fressen, d.h. zum Kaltverschweissen und damit auch der adhäsive Verschleiss wesentlich reduziert. Die Härte der Oberfläche des Edelstahls wird von 200 - 300 Vickers auf Werte bis zu 1000 Vickers gesteigert, wodurch eine hohe Kratzfestigkeit entsteht.

[0021] Durch die erfindungsgemäße Verwendung der Salzschnmelze wird ein Härten von Edelstahl unter Erhaltung dessen Korrosionsbeständigkeit ermöglicht.

[0022] Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt dabei folgendes Prinzip zugrunde

[0023] Edelstahl liegt typischerweise in der Form eines austenitischen Stahls vor, d.h. die Eisenmatrix hat die Struktur des Austenits, ein kubisch flächenzentriertes Gitter. In diesem Gitter können sich nichtmetallische Elemente wie Stickstoff und Kohlenstoff in fester Lösung aufhalten. Gelingt es, Kohlenstoff oder Stickstoff oder beide Elemente in die Oberfläche eines austenitischen Edelstahls einzubringen und dort in fester gesättigter oder sogar übersättigter Lösung zu halten, so treten zwei Effekte ein:

(a) Wenn Kohlenstoff unterhalb der Bildungstemperatur des Chromcarbids (420 - 440°C) und Stickstoff unterhalb der Bildungstemperatur von Chromnitrid (350 - 370°C) eindiffundiert, bilden sich keine Carbide oder Nitride des Chroms. Demzufolge wird der Legierungsmatrix im Bereich der Diffusionsschicht kein Chrom entzogen und die Korrosionsbeständigkeit des Edelstahls bleibt erhalten.

(b) Die eindiffundierten Elemente dehnen das austenitische Gitter und führen zu einer starken Druckspannung im Bereich der Diffusionszone. Dies wiederum führt zu einer beträchtlichen Härtesteigerung. In der wissenschaftlichen Literatur spricht man von expandiertem Austenit oder einer so bezeichneten S- Phase, die eine Härte bis 1000 auf

der Vickers Skala annehmen kann. Der Begriff der S-Phase ist beispielsweise in Y. Sun, T. Bell et al. The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. Plasma Nitriding Heat Treatment of Metals Nr. 1 (1999) 9-16 erläutert.

[0024] In der vorliegenden Erfindung werden diese Vorgänge unter Verwendung der erfindungsgemäßen Salzschnmelze als reaktives Medium und als Wärmeüberträger genutzt.

[0025] Die erfindungsgemäße Salzschnmelze enthält Bestandteile, aus denen diffusionsfähiger Kohlenstoff und / oder Stickstoff frei gesetzt werden kann und geeignete Aktivatorsubstanzen, die die Freisetzung von diffusionsfähigem Stickstoff und / oder Kohlenstoff bei niedrigen Temperaturen bewirken. Wesentlich hierbei ist, dass die Behandlungstemperaturen in der Salzschnmelze unterhalb von 450°C liegen und besonders vorteilhaft auf Werte unterhalb der Bildungstemperatur von Chromcarbid (420 - 440°C) oder Chromnitrid (350 - 370°C) abgesenkt werden um die Bildung von Nitriden und Carbiden in der Stahlmatrix vollständig oder möglichst weitgehend zu vermeiden.

[0026] Die Konzentration der aktiven kohlenstoff- oder stickstoffabgebenden Stoffe in Form von komplexen oder freien Cyaniden ist in der erfindungsgemäßen Salzschnmelze sehr hoch verglichen mit der Konzentration entsprechender Stoffe (Ammoniak, Methan, Kohlenoxid) in Gasatmosphären oder in einem Plasma. Die für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlichen relativ langen Behandlungsdauern beruhen darauf, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von C und N eine Funktion der Temperatur ist und bei Temperaturen unter 450°C signifikant sinkt. Bei den notwendigen niedrigen Temperaturen zur Vermeidung der Chromcarbid- und Chromnitridbildung müssen lange Diffusionszeiten von 12 bis 60 h angewendet werden. Austenitische rostfreie Stähle oder sog. Duplex-Stähle (ferritisch - austenitische Stähle) sind gegen solch lange Wärmebehandlungsdauern sehr unempfindlich und verändern ihre sonstigen mechanischen Eigenschaften oder das Gefüge so gut wie nicht.

[0027] Die Salzschnmelze besteht aus einem Salzgemisch aus Kaliumchlorid, Bariumchlorid und Lithiumchlorid. Alternativ kann eine Schnmelze aus Strontiumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid eingesetzt werden. Alternativ oder zusätzlich kann anstelle von Bariumchlorid oder Strontiumchlorid auch Magnesiumchlorid und/oder Calciumchlorid eingesetzt werden. Die Schnmelzpunkte der eutektischen Gemische dieser Salze liegen bei 320°C bis 350°C. Diesen Salzen wird als kohlenstoffabgebende Substanz das gelbe Kaliumhexacyanoferrat (II), das heißt $K_4Fe(CN)_6$ in einer Menge 0,2 bis 25 Gew. %, insbesondere von 1 bis 25 Gew. % zugegeben. Das Salz sollte vor der Zugabe mind. 12 - 24 h bei 120-140°C getrocknet und vom Kristallwasser befreit werden, da es in der Lieferform 3 Mol-Äquivalente Kristallwasser enthält. Alternativ kann der Schnmelze das rote Kaliumhexacyanoferrat (III), das heißt $K_3Fe(CN)_6$ zugegeben werden, das kein Kristallwasser enthält. Vorzugsweise liegt die Menge des zugegebenen komplexen Cyanids im Bereich von 2 bis 10 Gew. %.

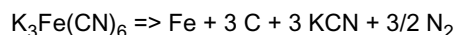
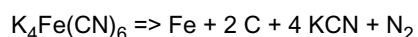
[0028] Alternativ oder zusätzlich zu den genannten komplexen Eisencyaniden können auch andere komplexe Metallcyanide als kohlenstoffspendende Substanzen verwendet werden. Beispiele hierfür sind Tetracyanonickel- oder Tetracyanozink-Verbindungen wie z.B. $Na_2Ni(CN)_4$ oder $Na_2Zn(CN)_4$.

[0029] Anstelle der komplexen ungiftigen Eisencyanide oder Metallcyanide kann auch Natrium- und/oder Kaliumcyanid in freier Form zugegeben werden, in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew. %, vorzugsweise zwischen 3 und 10 Gew. %. Die Ergebnisse sind ähnlich wie bei Verwendung von komplexen Cyaniden, auch Gemische aus komplexen und freien Cyaniden können eingesetzt werden.

[0030] Der Vorteil der Salzschnmelzen mit komplexen Cyaniden liegt darin, dass nicht mit giftigen Stoffen umgegangen wird, da Hexacyanoferrat per se ungiftig ist.

[0031] Der Vorteil der freien Cyanide ist der geringere Preis, wenn eine Abwasserentgiftungsanlage für Cyanide vorhanden ist, bietet diese Verfahrensweise Vorteile.

[0032] Im Folgenden wird anhand einer Salzschnmelze mit Eisencyaniden als kohlenstoffspendenden Substanzen exemplarisch der Ablauf der Eindiffusion von Kohlenstoff und Stickstoff aus der Salzschnmelze in den Edelstahl und die hierbei von den Aktivatorsubstanzen übernommene Funktion erläutert. Die Betriebstemperatur der Salzschnmelze wird in diesem Beispiel auf 350 bis 420°C gesetzt. Bei dieser Temperatur zerfallen die komplexen Eisencyanide gemäß folgender Beziehungen:

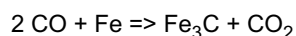
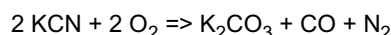
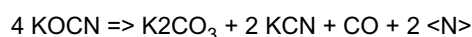
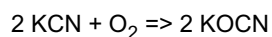


[0033] Der Zerfall ist jedoch sehr langsam. Der bei dem Zerfall entstehende Kohlenstoff diffundiert in den zu härtenden, austenitischen Edelstahl ein und bleibt dort bei Temperaturen unterhalb von 420°C in fester, gesättigter oder übersättigter Lösung. Austenit hat ein hohes Lösungsvermögen für Kohlenstoff, ein geringeres für Stickstoff.

[0034] Auch ein Teil des entstehenden Stickstoffs diffundiert in die Edelstahloberfläche ein. Ist die Behandlungstemperatur unterhalb von 350 - 370°C, so bleibt auch der Stickstoff - wie der Kohlenstoff - in fester Lösung, liegt die Temperatur zwischen 370°C und 420°C, so bildet der Stickstoff mit dem Legierungselement Chrom Chromnitrid und kann dadurch potentiell die Korrosionsbeständigkeit des Edelstahls an der Oberfläche vermindern. Jedoch wird auch

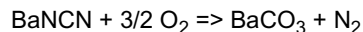
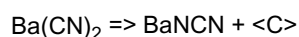
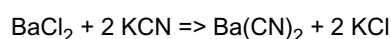
in diesem Temperaturbereich eine Bildung von Chromcarbid noch vermieden, so dass der Legierungsmatrix des Edelstahls trotz der in diesem Temperaturbereich gegebenen Chromnitridbildung noch wenig Chrom entzogen wird, so dass die Reduzierung der Korrosionsbeständigkeit des Edelstahls noch akzeptabel sein kann. Um die Korrosionsbeständigkeit in diesem Temperaturbereich weiter zu verbessern, ist die Eindiffusion von Stickstoff zu vermeiden und nur Kohlenstoff in fester Lösung in die Bauteiloberfläche zu bringen, wobei dann Temperaturen bis zu 440°C angewendet werden können. Bei Temperaturen unterhalb von 370°C können dagegen Stickstoff und Kohlenstoff gemeinsam in fester Lösung einzudiffundieren, ohne dass sich Chromnitrid oder Chromcarbid bildet.

[0035] In der Salzschnmelze sind weiterhin folgende Reaktionen möglich:

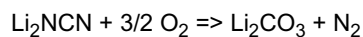
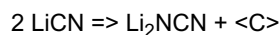
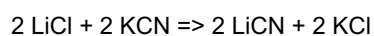


[0036] Cyanidionen, die aus dem Zerfall des komplexen Metallsalzes entstanden sind, werden durch Luftsauerstoff, der in der Schmelze allgegenwärtig ist, zu Cyanationen oxidiert. Diese können unter Bildung von Kohlenmonoxid und Stickstoff zerfallen. Cyanationen sind meistens die Quelle diffusionsfähigen Stickstoffs. Cyanidionen können aber auch weiter oxidiert werden zu Carbonationen, wobei Kohlenmonoxid entsteht. Kohlenmonoxid kann unter Abgabe von diffusionsfähigem Kohlenstoff weiter zu Kohlendioxid reagieren.

[0037] Daneben kann Cyanid mit Bariumionen der als Bariumchlorid in der Salzschnmelze enthaltenen Aktivatorsubstanz zu Bariumcyanid $\text{Ba}(\text{CN})_2$ reagieren, das sich in Bariumcyanamid BaNCN umwandelt. Dabei wird Kohlenstoff frei, der in die Bauteile diffundieren kann.



[0038] Das Bariumcyanamid reagiert weiter mit Luftsauerstoff zu Bariumcarbonat und Stickstoff, der freigesetzt wird. Ähnliche Reaktionen sind mit Strontium, Calcium und Magnesium zu erwarten, falls als Aktivatorsubstanz Strontiumchlorid, Calciumchlorid beziehungsweise Magnesiumchlorid verwendet wird. Die Erdalkalimetalle in Form ihrer Halogenide bilden somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Aktivatorsubstanzen, die die Freisetzung von diffusionsfähigem Stickstoff und Kohlenstoff in dem Temperaturbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens bewirken. Ohne Beteiligung wenigstens eines Erdalkalielements der Reihe Magnesium, Calcium, Strontium und Barium ist die Eindiffusion des notwendigen Kohlenstoffs in die Edelstahloberfläche nicht möglich. Eine ähnliche Rolle spielt das Element Lithium, das in ähnlicher Weise wie die Erdalkalimetalle ebenfalls als Aktivator für die Diffusion von Kohlenstoff wirkt:



[0039] Die übrigen Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs zeigen diese Wirkung nicht.

[0040] Die angeführten Reaktionen erklären den Mechanismus der Übertragung von Kohlenstoff und Stickstoff auf die behandelten Bauteile aus Edelstahl in eutektischen Salzschnmelzen aus Erdalkalichloriden und Lithiumsalzen. Sie erklären auch das Auftreten kleiner Mengen von Cyanat- und Carbonationen nach einer gewissen Betriebsdauer der Schmelzen aufgrund der Oxidationsvorgänge.

[0041] Eine analytische Kontrolle der erfindungsgemäßen Salzschnmelzen kann wie folgt durchgeführt werden: Die Änderung der Konzentration der wirksamen Bestandteile (komplexe Cyanide oder freies Cyanid) kann durch potentiometrische Titration überwacht werden. Im Falle des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ kann mit Cer(IV) Sulfat-Lösung titriert werden. Freies Cyanid kann mit Nickel(II)Sulfat sehr gut bestimmt werden. Verbrauchtes Cyanid oder komplexes Cyanid wird dementsprechend ergänzt.

[0042] Zur Verdrängung von Luft und zur Verhinderung der Oxidation des freien und/oder komplexen Cyanids in der

erfindungsgemäßen Salzschnmelze kann in dieser ein inertes Gas wie zum Beispiel Argon, Stickstoff oder Kohlendioxid eingeleitet werden. Besonders vorteilhaft kann zur Verdrängung von Luft und zur Verhinderung der Oxidation des freien und komplexen Cyanids die Salzschnmelze in einer abgeschlossenen Retorte unter Verwendung von Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid als Schutzgas betrieben werden.

[0043] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen und Darstellungen erläutert. Dabei zeigen:

Figur 1: Darstellung eines Querschnitts einer mit einer erfindungsgemäßen Salzschnmelze gehärteten Probe aus Edelstahl 1.4571.

Figur 2: Element-Tiefenprofilanalyse für einen mit einer erfindungsgemäßen Salzschnmelze gehärteten Edelstahl 1.4541.

Figur 3: Härteverlauf in Abhängigkeit der Eindringtiefe im Oberflächenbereich eines mit einer erfindungsgemäßen Salzschnmelze behandelten Edelstahls 1.4541.

Beispiel 1:

[0044] In einen Tiegel aus hitzefestem Stahl, z.B. aus dem Werkstoff 1.4828, werden 42 kg trockenes Kaliumchlorid, 34 kg trockenes Lithiumchlorid und 20 kg Bariumchlorid siccum eingewogen und locker vermischt. Alle Salze müssen eine Restfeuchte von weniger als 0,3 Gew. % aufweisen. Die Mischung wird auf 400°C aufgeheizt und ergibt eine wasserklare Schmelze. In diese werden 4 kg Kaliumhexacyanoferrat (II) langsam eingetragen, welches vorher 12 h bei 140°C in einem Muffelofen getrocknet worden war. Beim Eintragen des Kaliumhexacyanoferrats (II) scheidet sich eine sehr kleine Menge Kohlenstoff an der Tiegelwand und an der Oberfläche der Schmelze ab. Dieser Kohlenstoff wird mit einem Sieblöffel abgeschöpft. Danach liegt eine wasserklare Schmelze vor, die auf eine Betriebstemperatur von 400°C gebracht wird. In diese Schmelze werden 10 kg Werkstücke aus dem Edelstahl 1.4571 (Werkstoff X6CrNiMoTi17-12,2), an Stahldrähten befestigt, eingetaucht und über einen Zeitraum von 48 h dem Einfluss der Schmelze ausgesetzt.

[0045] Das Resultat dieser Behandlung ist eine 20 - 22 µm dicke Diffusionsschicht auf der Oberfläche der behandelten Bauteile und Proben, die metallographisch durch einen Querschliff und anätzen mit dem Ätzmittel V2A-Beize sichtbar gemacht werden kann. V2A Beize ist ein Gemisch aus 100 ml Wasser und 100 ml Salzsäure conc. (HCl, 30 %) und 0,3 % "Vogels Reagenz". Vogels Reagenz ist ein Gemisch aus 60 % 2 - Methoxy- 2 - propanol (H3C-O-CH2OH-CH3) 5 % Thioharnstoff (H2N-CS-NH2) 5 % Nonyl-phenol-ethoxylat Rest Ethanol. Der Querschnitt ist photographisch in Figur 1 in einer 500-fachen Vergrößerung dargestellt. Die Oberflächenhärte dieser Schicht wird zu 642 - 715 HV (0,5) beziehungsweise 1100 - 1210 HV (0,025) ermittelt. Die Elementverteilung innerhalb der Schicht kann mit der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) ermittelt werden und ist beispielhaft in Figur 2 dargestellt. In Figur 2 ist die Eindringtiefe der Elemente N, C, Fe, Cr₂, Ni, Mo in die Oberfläche des mit der Salzschnmelze gehärteten Werkstücks dargestellt, das heißt es sind die Massekonzentrationen dieser Elemente in Prozent in Abhängigkeit der Tiefe im Werkstück in µm aufgetragen. Die in Figur 2 dargestellten Kurvenverläufe von Fe, O, Cr₂ und Ni sind jeweils auf Massekonzentrationen von 100 % bezogen, während die Kurvenverläufe von C, Mo auf Massekonzentrationen von 10 % und der Kurvenverlauf von N auf eine Massekonzentration von 25 % bezogen sind. Wie aus Figur 2 ersichtlich beträgt die erreichte Diffusionstiefe für Kohlenstoff etwa 25 - 27 µm, die Diffusionstiefe für Stickstoff ist etwas geringer. Die in der Randzone des Werkstücks festgestellten Mengen an Stickstoff und Kohlenstoff liegen nicht als Nitride oder Carbide vor, sondern größtenteils in der Form von Stickstoff und Kohlenstoff in fester, übersättigter Lösung.

[0046] Figur 3 zeigt für dieses Werkstück den Härteverlauf in Abhängigkeit der Tiefe (in µm). Der Härteverlauf wurde gemessen mit der Vickers Methode unter einer Prüflast von 0,010 kp (10 Gramm). Wie aus dem Vergleich der Figuren 2 und 3 ersichtlich, ist in der Randzone des Werkstücks, in welche mittels der Salzschnmelze Stickstoff und Kohlenstoff eindiffundiert wurde, die Härte des Werkstücks signifikant erhöht.

Beispiel 2:

[0047] In einen Tiegel aus hitzefestem Stahl werden 43 kg trockenes Kaliumchlorid, 30 kg trockenes Lithiumchlorid, 17 kg Strontiumchlorid siccum und 3 kg Bariumchlorid siccum, eingewogen und locker vermischt. Alle Salze müssen eine Restfeuchte von weniger als 0,3 Gew. % aufweisen. Die Mischung wird auf 400°C aufgeheizt und ergibt eine wasserklare Schmelze. In diese wird 7 kg Kaliumhexacyanoferrat (II) langsam eingetragen welches vorher 12 h bei 140°C in einem Muffelofen getrocknet worden war. Danach liegt eine wasserklare Schmelze vor, die auf eine Betriebstemperatur von 370°C abgesenkt wird. In diese Schmelze werden 10 kg Werkstücke aus dem Edelstahl 1.4301, an Stahldrähten befestigt, eingetaucht und über einen Zeitraum von 24 - 48 h dem Einfluss der Schmelze ausgesetzt.

[0048] Das Resultat dieser Behandlung ist je nach Behandlungsdauer eine 10 - 25 µm dicke Diffusionsschicht auf der Oberfläche der behandelten Bauteile und Proben, die metallographisch durch einen Querschliff und Anätzen mit

dem Ätzmittel V2A-Beize sichtbar gemacht werden kann.

Beispiel 3:

- 5 **[0049]** In einen Tiegel aus hitzefestem Stahl werden 37 kg trockenes Kaliumchlorid, 26 kg trockenes Lithiumchlorid und 17 kg Strontiumchlorid siccum eingewogen und locker vermischt. Alle Salze müssen eine Restfeuchte von weniger als 0,3 Gew. % aufweisen. Die Mischung wird auf 400°C aufgeheizt und ergibt eine wasserklare Schmelze. In diese werden 10 kg KCN und 10 kg NaCN langsam eingetragen. Die entstandene Schmelze wird auf eine Betriebstemperatur von 400 - 410°C gebracht. In diese Schmelze werden 10 kg Werkstücke aus dem Edelstahl 1.4301, an Stahldrähten befestigt, eingetaucht und über einen Zeitraum von 24 h dem Einfluss der Schmelze ausgesetzt.
- 10 **[0050]** Das Resultat dieser Behandlung ist eine ca. 10 µm dicke Diffusionsschicht auf der Oberfläche der behandelten Bauteile und Proben, die metallographisch durch einen Querschliff und anätzen mit dem Ätzmittel V2A-Beize sichtbar gemacht werden kann. Die Härte dieser Schicht wird zu 620 HV (0,5) ermittelt.

15 Beispiel 4:

- [0051]** In einen Tiegel aus hitzefestem Stahl werden 42 kg trockenes Kaliumchlorid, 34 kg trockenes Lithiumchlorid, 10 kg Bariumchlorid siccum und 10 kg Strontiumchlorid siccum eingewogen und locker vermischt. Alle Salze müssen eine Restfeuchte von weniger als 0,3 Gew. % aufweisen. Die Mischung wird auf 400°C aufgeheizt und ergibt eine wasserklare Schmelze. In diese wird 4 kg $K_3Fe(CN)_6$ langsam eingetragen. Es bildet sich eine wasserklare Schmelze, die auf eine Betriebstemperatur von 400 - 410°C gebracht wird. In diese Schmelze werden 10 kg Werkstücke aus dem Edelstahl 1.4301 und 14541, an Stahldrähten befestigt, eingetaucht und über einen Zeitraum von 24 h dem Einfluss der Schmelze ausgesetzt.

25 Beispiel 5:

- [0052]** In einen Tiegel aus hitzefestem Stahl werden 42 kg trockenes Kaliumchlorid, 34 kg trockenes Lithiumchlorid, 10 kg Bariumchlorid siccum und 2 kg Strontiumchlorid siccum eingewogen und locker vermischt. Alle Salze müssen eine Restfeuchte von weniger als 0,3 Gew. % aufweisen. Die Mischung wird auf 400°C aufgeheizt und ergibt eine wasserklare Schmelze. In diese werden 4 kg $K_3Fe(CN)_6$ sowie 4 kg KCN und 4 kg NaCN langsam eingetragen. Es bildet sich eine klare Schmelze, die auf eine Betriebstemperatur von 400 - 410°C gebracht wird. In diese Schmelze werden 10 kg Werkstücke aus dem Edelstahl 1.4301 und 1.4541, an Stahldrähten befestigt, eingetaucht und über einen Zeitraum von 24 h dem Einfluss der Schmelze ausgesetzt.

35 **Patentansprüche**

1. Salzschnmelze zum Härten von Oberflächen aus Edelstahl, umfassend folgende Komponenten

- 40 30 - 60 Gew. % Kaliumchlorid (KCl)
20 - 40 Gew. % Lithiumchlorid (LiCl)
15 - 30 Gew. % eine Aktivatorssubstanz bestehend aus Bariumchlorid ($BaCl_2$) und/oder Strontiumchlorid ($SrCl_2$) und/oder Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) und/oder Calciumchlorid ($CaCl_2$)
- 45 0,2 - 25 Gew. % eine kohlenstoffspendenden Substanz bestehend aus einem freien Cyanid und/oder einem komplexen Cyanid.
- 50 2. Salzschnmelze nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als Aktivatorssubstanz zusätzlich zu Bariumchlorid und/oder Strontiumchlorid auch Magnesiumchlorid und/oder Calciumchlorid in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew. % enthält.
3. Salzschnmelze nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als kohlenstoffspendende Substanz Kaliumhexacyanoferrat (II) und/oder Kaliumhexacyanoferrat (III) enthält.
- 55 4. Salzschnmelze nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese folgende Komponenten enthält:

- 5 42 Gew. % KCl
 34 Gew. % LiCl
 20 Gew. % BaCl₂ als Aktivatorsubstanz
 4 Gew. % Kaliumhexacyanoferrat(II) als kohlenstoffspendende Substanz.

- 10 5. Salzschnmelze nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese folgende Komponenten enthält:

- 40 Gew. % KCl
 33 Gew. % LiCl
 2 Gew. % BaCl₂ und 20 Gew. % SrCl₂ als Aktivatorsubstanzen
 15 5 Gew. % Kaliumhexacyanoferrat(II) als kohlenstoffspendende Substanz.

- 20 6. Salzschnmelze nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als kohlenstoffspendende Substanz eine Tetracyanonickelverbindung oder eine Tetracyanozinkverbindung enthält.

- 20 7. Salzschnmelze nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als kohlenstoffspendende Substanz Na₂Ni(CN)₄ oder Na₂Zn(CN)₄ enthält.

- 25 8. Salzschnmelze nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als kohlenstoffspendende Substanz freies Cyanid der Alkalimetalle Li, Na und/oder K in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew. % enthält.

9. Salzschnmelze nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese folgende Komponenten enthält:

- 30 44 Gew. % KCl
 30 Gew. % LiCl
 5 Gew. % BaCl₂ und 15 % SrCl₂ als Aktivatorsubstanzen
 3 Gew. % Kaliumhexacyanoferrat (II), 2 Gew. % NaCN und 1 Gew. % KCN als kohlenstoffspendende Substanzen.

- 35 10. Salzschnmelze nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese folgende Komponenten enthält:

- 40 37 Gew. % KCl
 26 Gew. % LiCl
 17 Gew. % SrCl₂ als Aktivatorsubstanz
 10 Gew. % NaCN und 10 Gew. % KCN als kohlenstoffspendende Substanzen.

- 45 11. Salzschnmelze nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als zusätzliche Komponenten Cyanationen (NCO⁻) in einer Menge von 0,1 Gew. % bis 10 Gew. % und Carbonationen (CO₃)²⁻ in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew. % enthält.

- 50 12. Verfahren zum Härten von aus Edelstahl bestehenden Werkstücken durch Eindiffundieren der Elemente Kohlenstoff und/oder Stickstoff in die Werkstückoberflächen, in dem die Werkstücke in eine Salzschnmelze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 eingetaucht werden und dieser bei Temperaturen unterhalb von 450°C für einen Zeitraum von 15 Minuten bis 240 Stunden ausgesetzt werden.

- 55 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke der Salzschnmelze bei einer Temperatur im Bereich von 350°C bis 410°C ausgesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke für eine Zeitdauer von 48 Stunden einer Salzschnmelze mit folgender Zusammensetzung ausgesetzt werden:

42 Gew. % KCl
34 Gew. % LiCl
20 Gew. % BaCl₂
4 Gew. % Kaliumhexacyanoferrat (II).

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Verdrängung von Luft und zur Verhinderung der Oxidation des freien und komplexen Cyanids ein inertes Gas durch die Salzschnelze geleitet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** als inertes Gas Argon, Stickstoff oder Kohlendioxid verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Verdrängung von Luft und zur Verhinderung der Oxidation des freien und komplexen Cyanids die Salzschnelze in einer abgeschlossenen Retorte unter Verwendung von Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid als Schutzgas betrieben wird.

Fig. 1

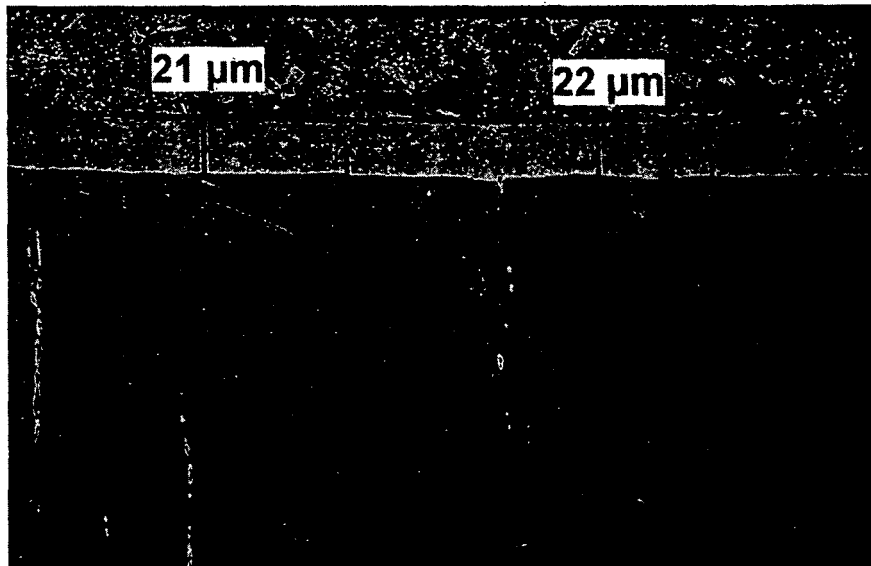


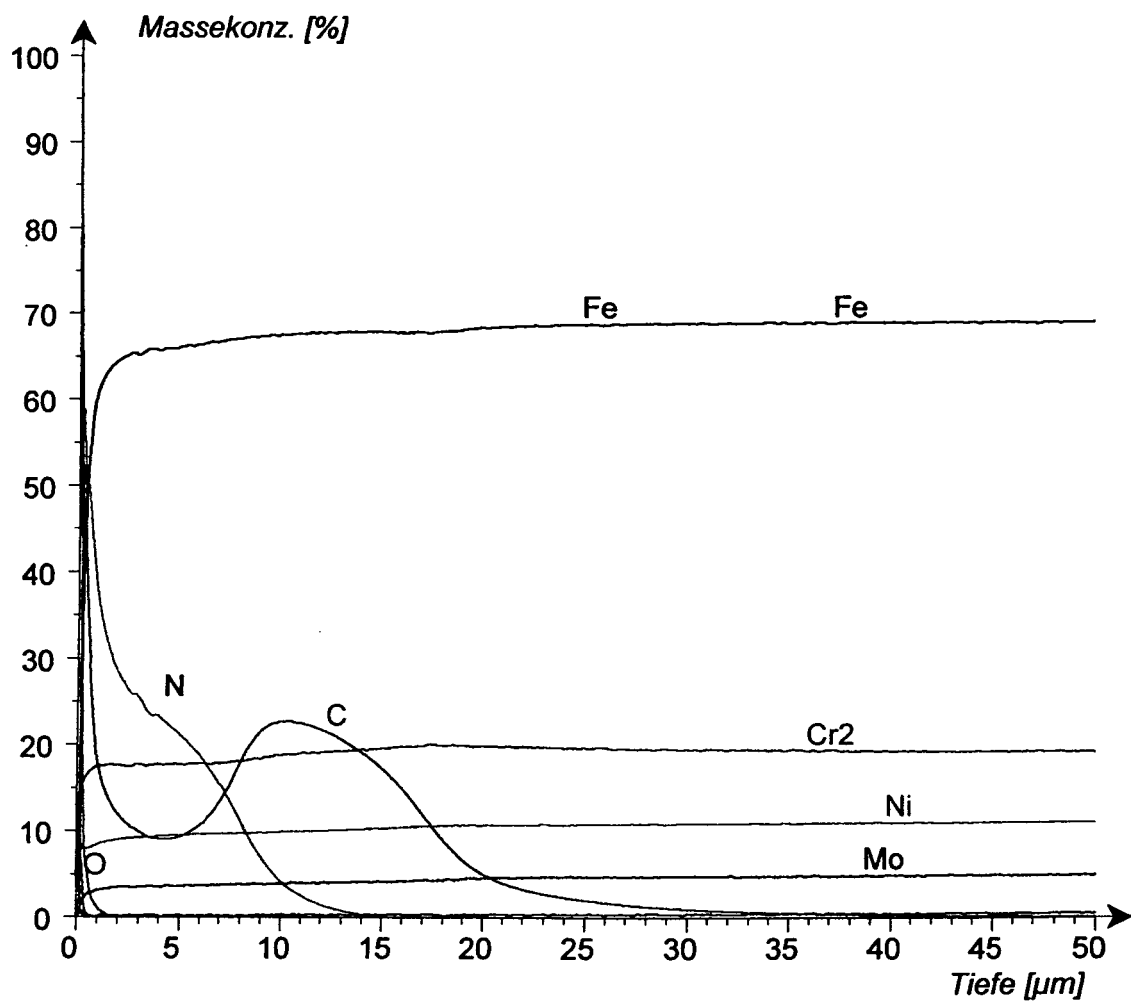
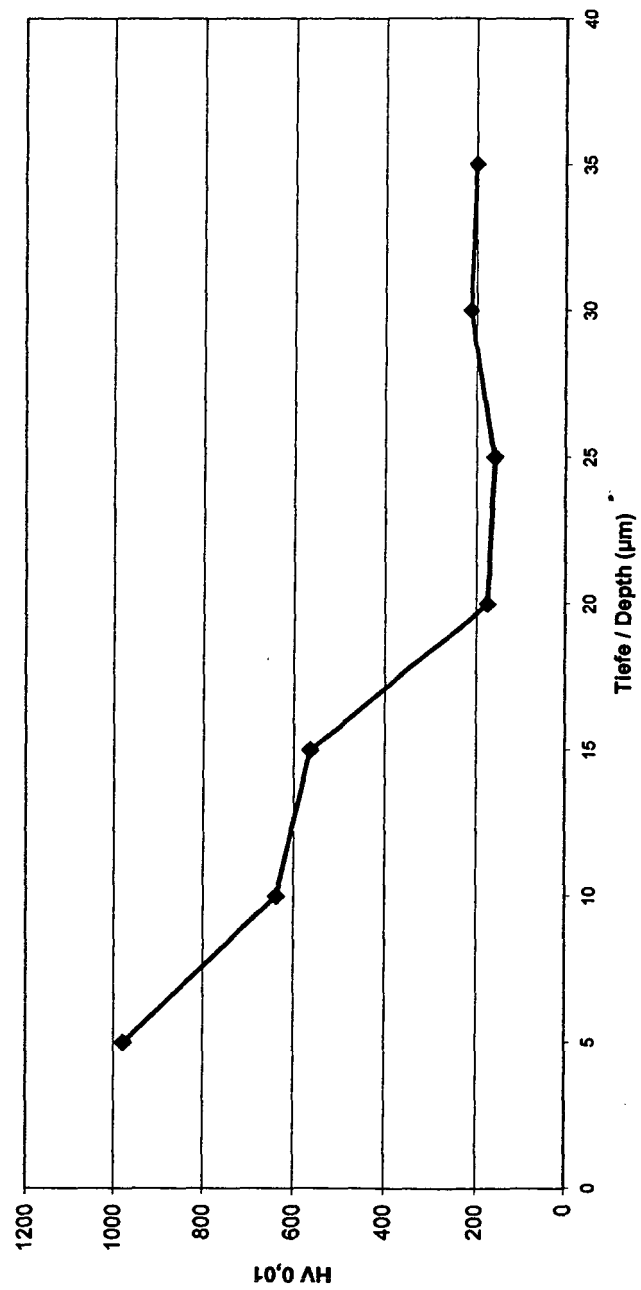
Fig. 2

Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 01 0534

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 1 996 269 A (WALTER BECK ET AL) 2. April 1935 (1935-04-02) * Ansprüche 1-6 *		INV. C23C8/46 C23C8/50 C23C8/56
A	JP 52 123345 A (WANI YOSHIO; WANI SOUICHIROU; SUDO ISAMU) 17. Oktober 1977 (1977-10-17) * Zusammenfassung *		
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOREV, K. V. ET AL: "Dependence of the properties of cyanided steel on the active salt concentration in the bath" XP002446633 gefunden im STN Database accession no. 92:218917 * Zusammenfassung * & VESTSI AKADEMII NAVUK BSSR, SERYYA FIZIKA-TEKHNICHNYKH NAVUK , (1), 25-8 CODEN: VABFAF; ISSN: 0002-3566, 1980,		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. August 2007	Prüfer Elsen, Daniel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 01 0534

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-08-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 1996269 A	02-04-1935	KEINE	
JP 52123345 A	17-10-1977	JP 1217235 C	17-07-1984
		JP 58048026 B	26-10-1983

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 3501409 A1 [0013]
- DE 69510719 T2 [0014]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P. GÜMPEL et al.** Rostfreie Stähle. Expert Verlag, 1998, vol. 349 [0003] [0004]
- **M. WÄGNER.** Steigerung der Verschleißfestigkeit nichtrostender aust. *Stähle STAHL*, 2004, (2), 40-43 [0010]
- **H.-J. SPIES et al.** Mat.-Wiss. u. *Werkstofftechnik*, 1999, vol. 30, 457-464 [0011]
- **Y. SUN ; T. BELL et al.** The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. *Plasma Nitriding Heat Treatment of Metals*, 1999, (1), 9-16 [0011] [0023]
- **D. GÜNTHER ; F. HOFFMANN ; M. JUNG ; P. MAYR.** Oberflächenhärtung von austenitischen Stählen unter Beibehaltung der Korrosionsbeständigkeit. *Härterei-Techn. Mitt.*, 2001, vol. 56, 74-83 [0011]