



(11)

EP 2 055 801 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.2012 Patentblatt 2012/49

(51) Int Cl.:
C23C 8/46 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08018519.2**

(22) Anmeldetag: **23.10.2008**

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

Method for hardening stainless steel surfaces on workpieces and fused salt for performing the method

Procédé destiné au durcissement de surfaces de pièces usinées en acier inoxydable et sels fondus pour l'exécution du procédé

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK FR IT LU NL

(30) Priorität: **31.10.2007 DE 102007051949**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.2009 Patentblatt 2009/19

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

(72) Erfinder:
• **Baudis, Ulrich, Dr.**
63755 Alzenau (DE)
• **Merz, Michael, Dr.**
68239 mannheim (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 054 962 DE-B3-102006 026 883
US-A- 2 249 581 US-A- 3 840 450
US-A- 4 461 655

- **BAUDIS U ET AL: "UNTERSUCHUNGEN ZUM VERSTAENDNIS DER CHEMISCHEN REAKTIONEN BEIM NITROCARBURIEREN IN SALZSCHMELZEN" HTM HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, DE, Bd. 58, Nr. 5, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seiten 251-256, XP001186002 ISSN: 0341-101X**
- **ALWART S ET AL: "LOW-TEMPERATURE NITROCARBURIZING" ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, AMERICA SOCIETY FOR METALS. METALS PARK, OHIO, US, Bd. 154, Nr. 3, 1. September 1998 (1998-09-01), Seiten 41-43, XP000778078 ISSN: 0882-7958**

EP 2 055 801 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 ein Verfahren zum Härten von Oberflächen von Werkstücken aus Edelstahl sowie 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.edelstahl-rostfrei.de" und in "P.Gümpel et al. Rostfreie Stähle, Expert Verlag, Band 349, Renningen Malsheim 1998", betrieben ist.

[0004] 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. %

[0005] 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 insbesondere in der genannten Veröffentlichung von P. Gümpel angeführt ist.

[0006] Ein großer Nachteil der meisten gebräuchlichen Edelstähle wie 1.4301, 1.4441, 1.4541 oder 1.4575 besteht darin, dass diese ziemlich weich sind und somit anfällig gegen Verkratzen der Oberfläche durch harte Partikel wie Staub, Sand und dergleichen. Die meisten Edelstähle - abgesehen von den sogenannten martensitischen Edelstählen - sind nicht durch physikalische Methoden wie Glühen und Abschrecken härtbar. Die geringe Oberflächenhärte steht der Verwendung des Edelstahls häufig im Wege. Ein weiterer Nachteil der meisten Edelstähle ist ihre starke Neigung zum Fressen, das heißt zum Verschweißen der Oberfläche zweier gegeneinander gleitender Flächen aufgrund von Adhäsion.

[0007] Um diesem Problem zu begegnen ist es bekannt, eine thermochemische Behandlung von Werkstücken aus Edelstahl durchzuführen. Hierbei wird durch Nitrieren oder Nitrocarburieren im Gas (unter Ammoniakatmosphäre), im Plasma (unter Stickstoff / Argon) oder in der Salzschnmelze (in geschmolzenen Cyanaten) die Oberfläche von Edelstahl mit Stickstoff angereichert, 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 haftfest. 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.

[0008] Das Problem beim praktischen Einsatz solcher nitrierter oder nitrocarburierter Schichten auf Edelstahl besteht darin, dass diese Schichten zwar hart sind, aber die 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) beziehungsweise 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 beziehungsweise abgetragen.

[0009] Um dieses Problem zu vermeiden, existieren folgende Verfahrensweisen.

[0010] Es ist bekannt, dass die Oberflächenhärte auf Edelstahl durch galvanische Beschichtungen, zum Beispiel durch Vernickeln, oder physikalische Beschichtungen, zum Beispiel mittels PVD-Beschichtung (Physical Vapor Deposition) verbessert werden können. 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.

[0011] Eine harte und gleichzeitig korrosionsbeständige Schicht kann man durch das so genannte Kolsterisieren auf Edelstahl thermochemisch erzeugen. Dieses Verfahren ist beispielsweise erwähnt in "Kolsterisieren - korrosionsfestes Oberflächenhärten von austenitischem rostfreiem Stahl - Informationsblatt der Bodycote Hardiff bv, Parimariboweg 45, NL-7333 Apeldoorn, info@hardiff.de". Die Bedingungen des Prozesses sind jedoch weder in der Patentliteratur noch in der allgemein zugänglichen wissenschaftlichen Literatur beschrieben. So behandelte Bauteile weisen eine harte, verschleißfeste Schicht zwischen 10 und 35 µm Dicke auf, die Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffs

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

[0012] Durch Plasmanitrieren, wie in "H.-J. Spies et al. Mat.-Wiss. u. Werkstofftechnik 30 (1999) 457-464" und in "Y. Sun, T. Bell et al. The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. Plasma Nitriding" beschrieben, oder durch Unterdruckaufkohlung bei niedrigen Temperaturen, wie in "D. Günther, F. Hoffmann, M. Jung, P. May: Oberflächenhärtung von austenitischen Stählen unter Beibehaltung der Korrosionsbeständigkeit Härtereitechn. Mitt. 56 (2001) 74-83", beschrieben, kann man eine übersättigte Lösung von Stickstoff und/oder Kohlenstoff in der Oberfläche von Bauteilen aus Edelstahl erzeugen, die die gewünschten Eigenschaften, das heißt höhere Härte bei unveränderter Korrosionsfestigkeit, aufweist.

[0013] 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.

[0014] Die DE 10 2006 026 883 B3 betrifft ein Verfahren zum Härten von aus Edelstahl bestehenden Werkstücke 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.

[0015] Die US 3,840,450 A betrifft ein elektrolytisches Verfahren zur Oberflächenhärtung von Metallen. Die Elektrolytlösung kann Acetate enthalten.

[0016] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mittels dessen ein Härten von Werkstücken aus Edelstahl ermöglicht wird, bei welchem zugleich eine hohe Korrosionsbeständigkeit der Werkstücke erhalten wird.

[0017] Zur Lösung dieser Aufgabe sind die Merkmale des Anspruchs 1 vorgesehen. Vorteilhafte Ausführungsformen und zweckmäßige Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Härten von Oberflächen von Werkstücken aus Edelstahl. Die Werkstücke werden in eine Salzschnmelze eingetaucht und dieser für einen Zeitraum von 24 Stunden bis 240 Stunden ausgesetzt. Die Temperatur der Salzschnmelze ist kleiner als 400°C. Die Salzschnmelze weist folgende Zusammensetzung auf:

Kaliumacetat	mit einem Anteil größer gleich 60 Gew.-% und kleiner 100 Gew.-%
Natriumacetat	< 100 Gew.-%
Metallsalz	≤ 2 Gew.-%

[0019] Das verwendete Metallsalz besteht aus wenigstens einem der folgenden Kationen:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Ti}^{3+/4+}$, $\text{V}^{2+/3+/4+/5+}$, $\text{Cr}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+/4+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Ni}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{+/2+}$, Zn^{2+} , $\text{Mo}^{4+/5+/6+}$, $\text{Ru}^{2+/3+}$, $\text{Rh}^{1+/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $\text{Ir}^{+/4+}$

[0020] Weiterhin besteht das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Anionen: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

[0021] Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Behandlungstemperatur der Werkstücke, das heißt die Temperatur der erfindungsgemäß eingesetzten Salzschnmelze, kleiner ist als die Bildungstemperatur von Chromcarbid, die im Bereich von 420°C bis 440°C liegt, wird die Bildung von Carbiden in der Stahlmatrix, das heißt der Gitterstruktur des Edelstahls, vermieden.

[0022] Da die Bildung von Chromcarbiden weitgehend vermieden wird, bedeutet dies, dass das für die Korrosionsbeständigkeit der Edelstahl-Werkstücke unabdingbare freie Chrom nicht aus dem Oberflächenbereich der Werkstücke verdrängt wird. Die Werkstücke weisen somit harte, verschleißhemmende und leicht gleitende Oberflächen bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit auf.

[0023] Wesentlich zur Erzielung dieser vorteilhaften Wirkungen ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Salzschnmelze, die Bestandteile enthält, aus denen diffusionsfähiger Kohlenstoff freigesetzt werden kann und geeignete Aktivatoren, die die Freisetzung von diffusionsfähigem Kohlenstoff bei niedrigen Temperaturen bewirken.

[0024] Die Konzentration der aktiven kohlenstoffabgebenden Stoffe (Acetate oder sich als Zwischenstufe bildende Carbide) ist in der erfindungsgemäßen Salzschnmelze sehr hoch verglichen mit der Konzentration entsprechender Stoffe (Ammoniak, Methan, Kohlenoxid) in Gasatmosphären oder im Plasma. Die relativ langen Behandlungsdauern der Werkstücke in der Salzschnmelze beruhen darauf, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff eine Funktion der Temperatur ist und bei Temperaturen unter 450°C signifikant sinkt. Bei den notwendigen niedrigen Temperaturen zur Vermeidung der Chromcarbidbildung müssen lange Diffusionszeiten von 24 bis 240 h angewendet werden. Die sich

dadurch ergebenden langen Behandlungsdauern sind jedoch unkritisch, da Edelstähle, insbesondere austenitische rostfreie Stähle oder sog. Duplex-Stähle (ferritisch - austenitische Stähle), gegen solch lange Wärmebehandlungsdauern sehr unempfindlich sind, das heißt sie verändern ihre sonstigen mechanischen Eigenschaften oder das Gefüge so gut wie nicht.

[0025] Edelstahl liegt meistens in der Form eines austenitischen Stahls vor, das heißt die Eisenmatrix hat die Struktur des Austenits, ein kubisch flächenzentriertes Gitter, wie beispielsweise in "Stahl Merkblatt 821 Edelstahl Rostfrei - Eigenschaften Informationsstelle Edelstahl, PF 102204, 40013 Düsseldorf www.edelstahl-rostfrei.de" und in "P. Gümpel et al. Rostfreie Stähle, Expert Verlag, Band 349, Renningen Malmshheim 1998" beschrieben ist.

[0026] In diesem Gitter kann sich ein nichtmetallisches Element wie Kohlenstoff in fester Lösung aufhalten. Gelingt es, Kohlenstoff 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) eindiffundiert, bilden sich keine Carbide 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. Dies ist in "Y. Sun, T. Bell et al. The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. Plasma Nitriding" erwähnt.

[0027] In der vorliegenden Erfindung werden diese Überlegungen unter Verwendung einer Salzschnmelze als reaktives Medium und als Wärmeüberträger genutzt, wobei die Salzschnmelze folgende Zusammensetzung aufweist:

Kaliumacetat	mit einem Anteil größer gleich 60 Gew.-% und kleiner als 100 Gew.-%
Natriumacetat	< 100 Gew.-%
Metallsalz	≤ 0-2 Gew.-%

wobei das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Kationen besteht:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Ti}^{3+/4+}$, $\text{V}^{2+/3+/4+/5+}$, $\text{Cr}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+/4+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Ni}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{+/2+}$, Zn^{2+} , $\text{Mo}^{4+/5+/6+}$, $\text{Ru}^{2+/3+}$, $\text{Rh}^{1+/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $\text{Ir}^{+/4+}$,

und wobei das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Anionen besteht: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

[0028] Als Basisschnmelze dient ein Salzgemisch aus Kaliumacetat, Natriumacetat und eines Metallsalzes. Durch die Haltedauer bei einer festgelegten Temperatur, die in jedem Fall unterhalb von 400°C und damit unter der Bildungstemperatur von Chromcarbid liegt, und welche bevorzugt im Bereich zwischen 320°C und 380°C liegt, zersetzt sich das Acetat und bildet freien Kohlenstoff. Das zugesetzte Metallsalz kann ebenfalls eine katalytische Zersetzung des Acetates zu einem Metallcarbid bewirken, welches sich wiederum bei der vorhandenen Temperatur zersetzt und "atomaren" Kohlenstoff an den Edelstahl abgibt.

[0029] Die vorliegende Erfindung vermeidet hohen apparativen und energetischen Aufwand und bedient sich einer leichten, auch für weniger qualifiziertes Personal leicht ausführbaren Verfahrensweise.

[0030] Durch die Erfindung wird die Neigung des Edelstahls zum Fressen, das heißt zum Kaltverschweißen und damit auch der adhäsive Verschleiß wesentlich reduziert. Die Härte der Oberfläche des Edelstahls wird von 200 bis 300 Vickers auf Werte bis zu 1000 Vickers gesteigert, wodurch eine hohe Kratzfestigkeit entsteht.

[0031] Das in der erfindungsgemäßen Salzschnmelze enthaltene Metallsalz weist bevorzugt die in den Ansprüchen 3 und 4 angeführten Kationen und Anionen auf.

[0032] In einer besonders kostengünstigen und einfachen Ausgestaltung der Erfindung wird die Salzschnmelze unter Luft betrieben. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass durch Luftkontakt eine beschleunigte Zersetzung der Acetate in der Salzschnmelze durch Oxidationsprozesse erfolgt, wodurch der Wirkungsgrad bei der Behandlung der Werkstücke in der Salzschnmelze reduziert wird.

[0033] Dieser Nachteil kann dadurch vermieden werden, wenn die Salzschnmelze in einer Schutzgasatmosphäre betrieben wird. Dabei können als Schutzgase N_2 , Ar, CO, CO_2 oder Mischungen dieser Gase verwendet werden. In diesem Fall zerfallen die Acetate nur noch aufgrund von Wärmeeinwirkung, nicht mehr zusätzlich durch Oxidationsprozesse, das heißt die Zerfallsrate der Acetate ist erheblich reduziert.

[0034] Die Herstellung einer Schutzgasatmosphäre erfordert einen erheblichen Konstruktionsaufwand, da die Salzschnmelze in einer Retorte gelagert werden muss, in welche das Schutzgas eingeführt werden muss, wobei das Einführen des Schutzgases nach jedem Öffnen der Retorte wiederholt werden muss.

[0035] Der Zerfall der Acetate kann mit geringem konstruktivem Aufwand auch dadurch reduziert werden, dass die Schutzgase in die Salzschnmelze eingeführt, das heißt eingeleitet werden. Hierdurch ergibt sich gleichzeitig ein Umwälzen der Salzschnmelze, was zu einer gleichmäßigen Verteilung der Salze in der Salzschnmelze führt. Generell kann eine Umwälzung auch durch Einleitung von Luft in die Salzschnmelze erfolgen.

[0036] Alternativ kann die Salzschnmelze auch mechanisch bewegt werden, beispielsweise durch Rühren oder Umwälzen.

[0037] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungen und Abbildungen erläutert. Es zeigen:

Abb. 1: Querschliff eines mit einer ersten Salzschnmelze behandelten Werkstücks.

Abb. 2: Ortsabhängiger Verlauf der Kohlenstoffkonzentration im Oberflächenbereich des Werkstücks gemäß Abb. 1.

Abb. 3: Querschliff des mit einer zweiten Salzschnmelze behandelten Werkstücks.

Abb. 4: Ortsabhängiger Verlauf der Konzentrationen von Fe, Cr, C im Oberflächenbereich des Werkstücks gemäß Abb.3.

[0038] Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse der Behandlung desselben Werkstücks, nämlich eines Bolzens, bestehend aus dem Werkstoff X5 Cr Ni Mo 17 - 12 - 2, mit zwei unterschiedlichen Varianten der erfindungsgemäßen Salzschnmelze.

Beispiel 1

[0039] Eine Mischung aus 120 g Kaliumacetat und 0,2 g NiCl₂ wird in einem Tiegel aufgeschmolzen und bei 380°C wird für 53,5 h ein Bolzen (Werkstoff: X5 Cr Ni Mo 17-12-2) eingetaucht. Nach der Behandlung wird der Bolzen in Wasser abgeschreckt. Es bilden sich Schichtdicken von 11 µm bis 13 µm aus. Die GDOS-Analyse gemäß Abb. 2 zeigt einen deutlichen Anstieg von Kohlenstoff (bis zu 16%) in dieser Schicht (Abb. 2 zeigt den Kohlenstoffgehalt in Gew.% in Abhängigkeit des Abstands von der Oberfläche des Werkstücks). Abb. 1 zeigt einen Querschliff des Werkstücks (Bolzen) im Bereich dieser Schicht.

Beispiel 2

[0040] Eine Mischung aus 120 g Kaliumacetat und 0,2 g NiCl₂ wird in einem Tiegel aufgeschmolzen und bei 380°C wird für 100 h ein Bolzen (Werkstoff: X5 Cr Ni Mo 17-12-2) eingetaucht. Nach der Behandlung wird der Bolzen in Wasser abgeschreckt. Es bilden sich Schichtdicken von 17 µm bis 21 µm aus. Abb. 4 zeigt hierbei die Konzentration von Fe, C, Cr im Werkstück in Gew.% in Abhängigkeit des Abstands von der Oberfläche des Werkstücks. Wie aus Abb.4 ersichtlich, wird wiederum ein deutlicher Anstieg von Kohlenstoff in der Schicht erhalten, wobei in der Schicht der Anteil an Cr, Fe reduziert ist. Abb. 3 zeigt einen Querschliff des Werkstücks (Bolzen) im Bereich dieser Schicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Härten von Oberflächen von Werkstücken aus Edelstahl, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke in eine Salzschnmelze eingetaucht werden und dieser für einen Zeitraum von 24 Stunden bis 240 Stunden ausgesetzt werden, wobei die Temperatur der Salzschnmelze kleiner als 400°C ist, und wobei die Salzschnmelze folgende Zusammensetzung aufweist:

Kaliumacetat 60-100 Gew.-% mit einem Anteil größer gleich 60 Gew.-% und kleiner als 100 Gew.-%
Natriumacetat < 100 Gew.-%
Metallsalz ≤ 2 Gew.-%,

wobei das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Kationen besteht:

Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ti^{3+/4+}, V^{2+/3+/4+/5+}, Cr^{2+/3+}, Mn^{2+/4+}, Fe^{2+/3+}, Co^{2+/3+}, Ni^{2+/3+}, Cu^{+/2+}, Zn²⁺, Mo^{4+/5+/6+}, Ru^{2+/3+}, Rh^{1+/3+}, Pd²⁺, W⁶⁺, Os⁴⁺, Ir^{+/4+},

und wobei das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Anionen besteht: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Salzschnmelze im Bereich von 330°C bis 380°C liegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Salzschnmelze unter Luft betrieben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Salzschnmelze in einer Schutzgasatmosphäre betrieben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch die Salzschnmelze Luft oder ein Schutzgas gerührt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Schutzgas N_2 , Ar, CO, und/oder CO_2 verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Salzschnmelze mit kohlenstoffhaltigem Pulver oder Granulat abgedeckt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Salzschnmelze bewegt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Salzschnmelze gerührt oder umgewälzt wird.
10. Verwendung einer Salzschnmelze zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese folgende Zusammensetzung aufweist:

Kaliumacetat mit einem Anteil größer gleich 60 Gew.-% und kleiner als 100 Gew.-%
 Natriumacetat < 100 Gew.-%
 Metallsalz $\leq 0-2$ Gew.-%

wobei das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Kationen besteht:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $Ti^{3+/4+}$, $V^{2+/3+/4+/5+}$, $Cr^{2+/3+}$, $Mn^{2+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+} , $Mo^{4+/5+/6+}$, $Ru^{2+/3+}$, $Rh^{1+/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $Ir^{+/4+}$,

und wobei das verwendete Metallsalz aus wenigstens einem der folgenden Anionen besteht: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

Claims

1. Method of hardening surfaces of workpieces of stainless steel, **characterised in that** the workpieces are immersed in a molten salt bath and exposed to this for a period of 24 hours to 240 hours, wherein the temperature of the molten salt bath is less than 400° C and wherein the molten salt bath has the following composition:

potassium acetate	60 to 100 weight % with a proportion equal to or greater than 60 weight % and smaller than 100 weight %
sodium acetate	< 100 weight %
metal salt	≤ 2 weight %

wherein the metal salt used consists of at least one of the following cations:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $Ti^{3+/4+}$, $V^{2+/3+/4+/5+}$, $Cr^{2+/3+}$, $Mn^{2+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$, $CU^{+/2+}$, Zn^{2+} , $Mo^{4+/5+/6+}$, $Ru^{2+/3+}$, $Rh^{1+/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $Ir^{+/4+}$,

and wherein the metal salt used consists of at least one of the following anions: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the temperature of the molten salt bath lies in the range of 330° C to 380° C.
3. Method according to one of claims 1 and 2, **characterised in that** the molten salt bath is used under air.
4. Method according to one of claims 1 and 2, **characterised in that** the molten salt bath is used in a protective gas atmosphere.
5. Method according to one of claims 1 and 2, **characterised in that** air or a protective gas is conducted through the molten salt bath.
6. Method according to one of claims 4 and 5, **characterised in that** N_2 , Ar, CO and/or CO_2 is or are used as protective gas.
7. Method according to one of claims 1 and 2, **characterised in that** the molten salt bath is covered by powder or granulate containing carbon.
8. Method according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the molten salt bath is set in motion.
9. Method according to claim 8, **characterised in that** the molten salt bath is stirred or circulated.
10. Use of a molten salt bath for carrying out the method according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** this has the following composition:

potassium acetate	with a proportion equal to or greater than 60 weight % and smaller than 100 weight %
sodium acetate	< 100 weight %
metal salt	$\leq 0 - 2$ weight %

wherein the metal salt used consists of at least one of the following cations:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $Ti^{3+/4+}$, $V^{2+/3+/4+/5+}$, $Cr^{2+/3+}$, $Mn^{2+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+} , $Mo^{4+/5+/6+}$, $Ru^{2+/3+}$, $Rh^{1+/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $Ir^{+/4+}$,

and wherein the metal salt used consists of at least one of the following anions: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

Revendications

1. Procédé pour durcir les surfaces de pièces en acier inoxydable, **caractérisé en ce que** les pièces sont plongées dans un bain de sels et exposées à celui-ci pendant une durée de 24 heures à 240 heures, la température du bain de sels étant inférieure à 400 °C et le bain de sels présentant la composition suivante :

acétate de potassium	60 à 100 % en poids avec une fonction pondérale supérieure égale à 60 % et inférieure à 100 %
acétate de sodium	< 100 % en poids
sel métallique	≤ 2 % en poids,

le sel métallique utilisé étant composé d'au moins un des cations suivants :

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $Ti^{3+/4+}$, $V^{2+/3+/4+/5+}$, $Cr^{2+/3+}$, $Mn^{2+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+} , $Mo^{4+/5+/6+}$, $Ru^{2+/3+}$, $Rh^{1+/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $Ir^{+/4+}$,

le sel métallique utilisé étant composé d'au moins un des anions suivants : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , NCO^- ,

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température du bain de sels est comprise entre 330 °C et 380 °C.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le bain de sels est exploité à l'air.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le bain de sels est exploité sous une atmosphère de gaz protecteur.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** de l'air ou un gaz protecteur est conduit à travers le bain de sels.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise N_2 , Ar, CO et/ou CO_2 comme gaz protecteur.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le bain de sels est recouvert de poudre ou granulat contenant du carbone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le bain de sels est mis en mouvement.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le bain de sels est agité ou mis en circulation.

10. Utilisation d'un bain de sels pour réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** celui-ci présente la composition suivante :

acétate de potassium	60 % avec une fonction pondérale supérieure égale à et inférieure à 100 %
acétate de sodium	< 100 % en poids
sel métallique	≤ 0 - 2 % en poids,

le sel métallique utilisé étant composé d'au moins un des cations suivants :

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $Ti^{3+/4+}$, $V^{2+/3+/4+/5}$, $Cr^{2+/3+}$, $Mn^{2+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+} , $Mo^{4+/5+/6+}$, $Ru^{2+/3+}$, $Rh^{1/3+}$, Pd^{2+} , W^{6+} , Os^{4+} , $Ir^{+/4+}$,

le sel métallique utilisé étant composé d'au moins un des anions suivants : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , NCO^- .

Abb. 1

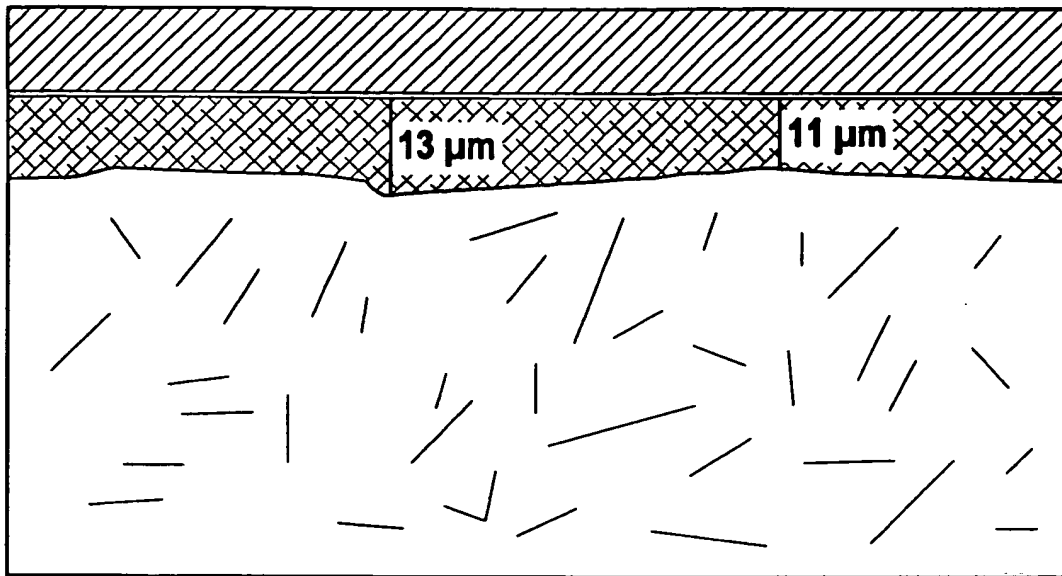


Abb. 2

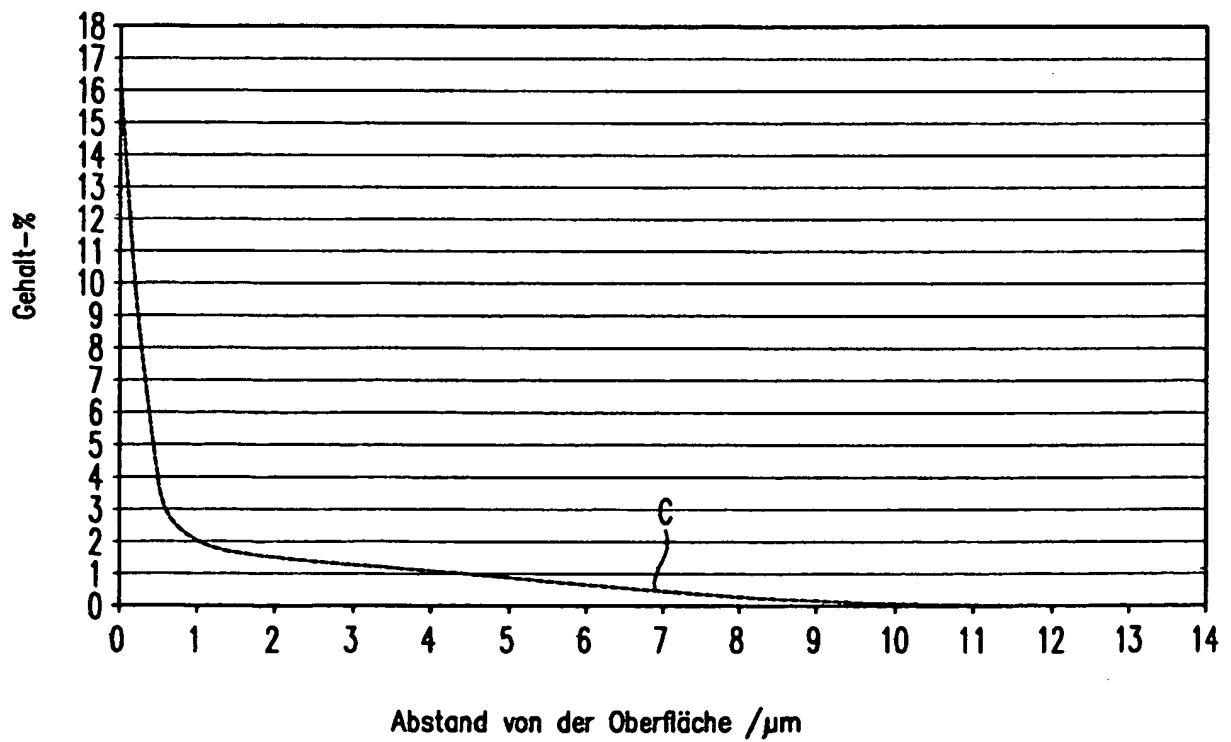


Abb. 3

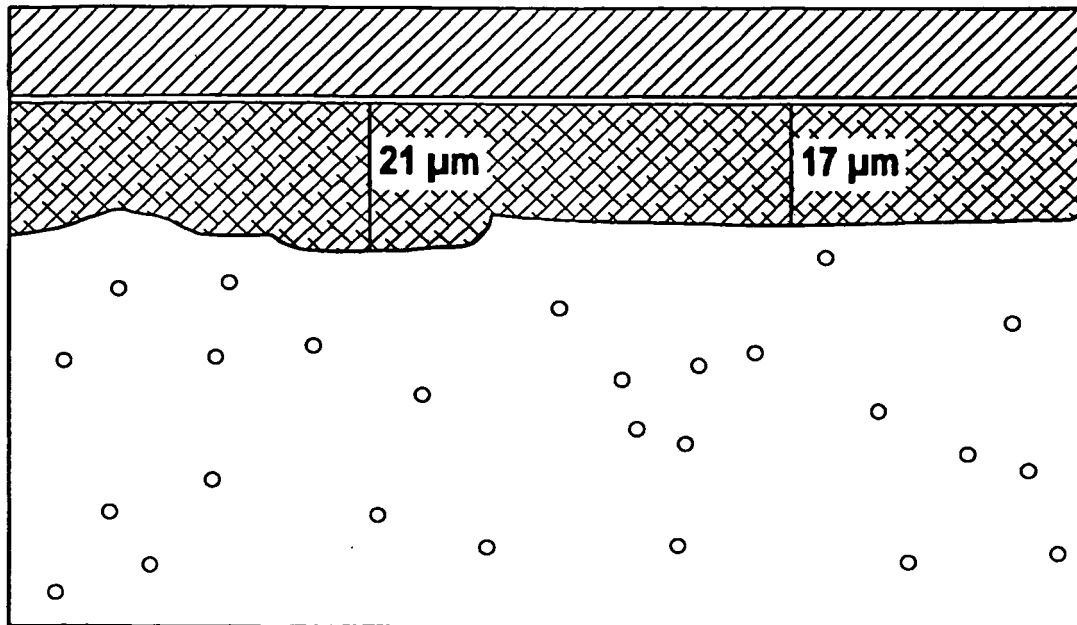
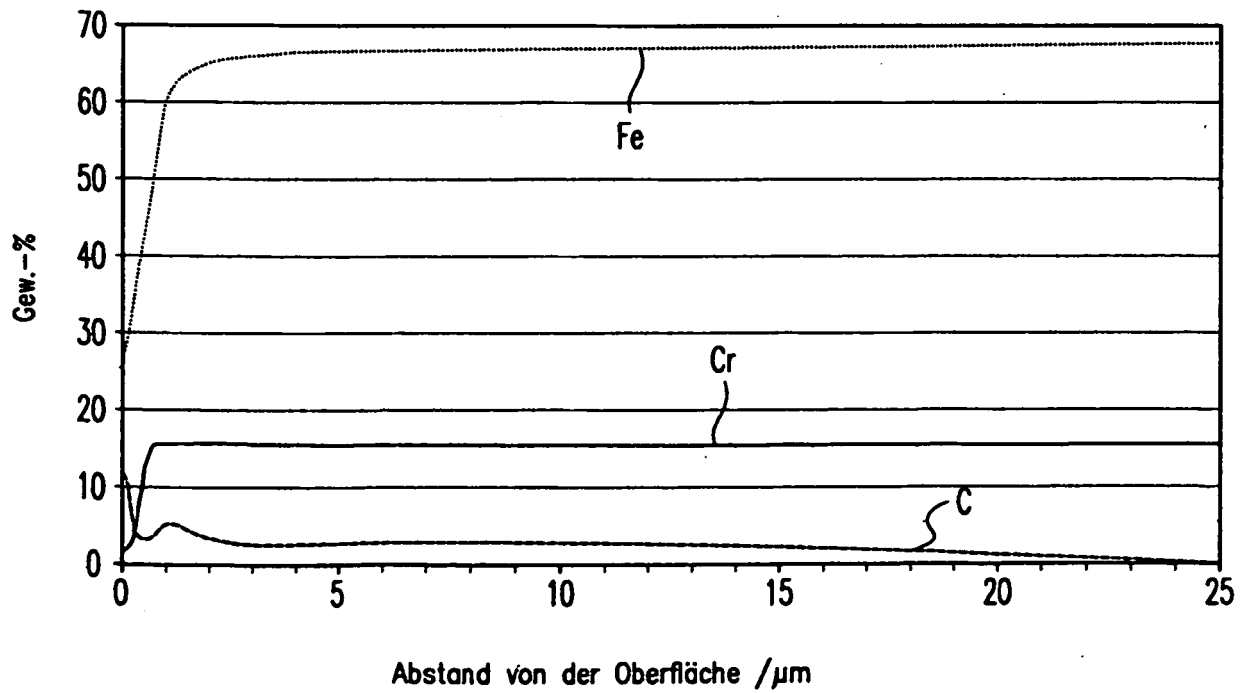


Abb. 4



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 102006026883 B3 [0014]
- US 3840450 A [0015]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P.GÜMPEL et al.** Rostfreie Stähle. Expert Verlag, 1998, vol. 349 [0003]
- **H.-J. SPIES et al.** *Mat.-Wiss. u. Werkstofftechnik*, 1999, vol. 30, 457-464 [0012]
- **Y. SUN ; T. BELL et al.** The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. *Plasma Nitriding* [0012]
- **D. GÜNTHER ; F. HOFFMANN ; M. JUNG ; P. MAY.** Oberflächenhärtung von austenitischen Stählen unter Beibehaltung der Korrosionsbeständigkeit Härtereitechn. Mitt, 2001, vol. 56, 74-83 [0012]
- **P. GÜMPEL et al.** Rostfreie Stähle. Expert Verlag, 1998, vol. 349 [0025]
- **Y. SUN ; T. BELL et al.** The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. *Plasma Nitriding* [0026]