

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 695 813 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.02.1996 Patentblatt 1996/06

(51) Int. Cl.⁶: C23C 8/36

(21) Anmeldenummer: 95109082.8

(22) Anmeldetag: 13.06.1995

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

(30) Priorität: 06.08.1994 DE 4427902

(71) Anmelder: ALD Vacuum Technologies GmbH
D-63526 Erlensee (DE)

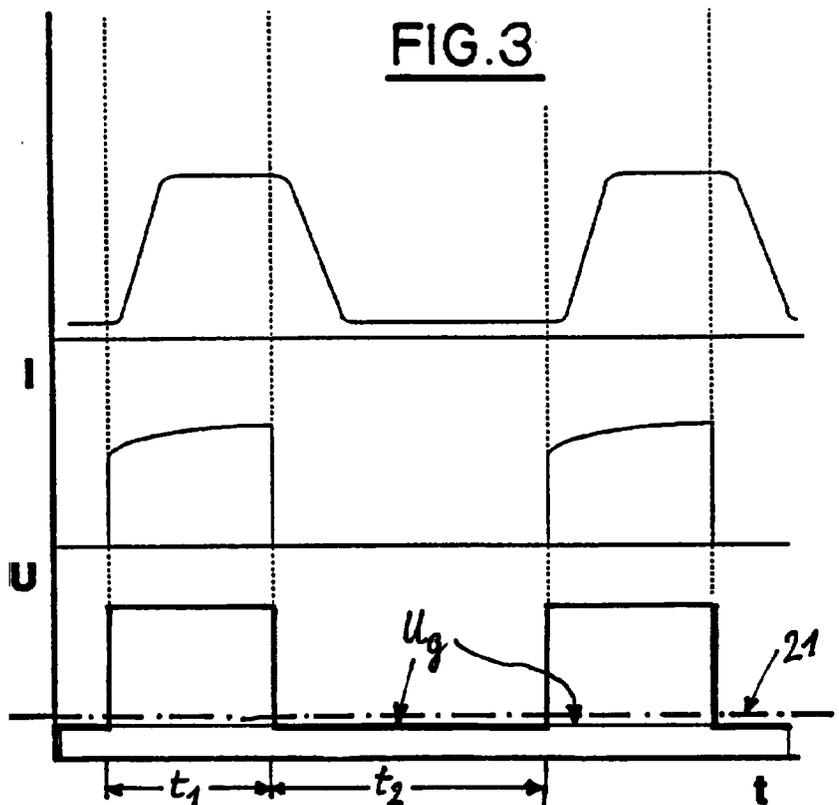
(72) Erfinder:
• Schnatbaum, Frank, Dr.
D-38104 Braunschweig (DE)
• Melber, Albrecht, Dr.
D-64287 Darmstadt (DE)

(74) Vertreter: Zapfe, Hans, Dipl.-Ing.
D-63136 Heusenstamm (DE)

(54) Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlungsfähigen Werkstoffen mittels einer impulsförmig betriebenen Plasma-entladung

(57) Bei einem Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlungsfähigen Werkstoffen, insbesondere aus Stählen, mittels einer impulsförmig betriebenen Plasmaentladung in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre bei Drücken zwischen 0,1 und 30 mbar und bei Impulsspannungen zwischen 200 und 2000 Volt, vor-

zugsweise zwischen 300 und 1000 Volt, wird der Impulsspannung eine ständig anstehende Grundspannung überlagert, die unterhalb der Durchschlagsspannung liegt. Die Grundspannung ist vorzugsweise eine Gleichspannung, die zwischen 10 und 150 Volt, vorzugsweise zwischen 20 und 100 Volt, beträgt.



EP 0 695 813 A2

Beschreibung

Die Erfindung ein Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlungsfähigen Werkstoffen, insbesondere aus Stählen, mittels einer impulsförmig betriebenen Plasmaentladung in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre bei Drücken zwischen 0,1 und 30 mbar und bei Impulsspannungen zwischen 200 und 2000 Volt, vorzugsweise zwischen 300 und 1000 Volt.

Bei einem derartigen, durch die EP 0 552 460 A1 bekannten Verfahren beträgt die an den Elektroden, die aus mindestens einer vorrichtungsseitigen Elektrode einerseits und aus den Bauteilen bzw. der Halterung für die Bauteile andererseits bestehen, anliegende Spannung in den sogenannten Impulspausen Null, d.h. das Verfahren wird ohne eine sogenannte Grundspannung betrieben.

Zu den kohlungsfähigen Werkstoffen gehören außer eisenhaltigen Werkstoffen auch Nichteisenwerkstoffe wie beispielsweise Titan.

Beim Aufkohlen von Bauteilen aus Stahl in einer impulsförmig betriebenen Glimmentladung (Plasma) wird zu Beginn der Aufkohlung ein hoher Kohlenstoffstrom eingestellt, damit der Randkohlenstoffgehalt im Bauteil möglichst rasch auf Werte bis knapp unter die Sättigungsgrenze ansteigt. Dadurch wird zu Beginn der Behandlung ein möglichst steiler Kohlenstoffgradient in das Bauteil hinein eingestellt, was sich positiv auf die Eigenschaften der Endprodukte auswirkt.

Der Kohlenstoffstrom ist von den Plasmaparametern abhängig: Um einen hohen Kohlenstoffstrom zu erzeugen, muß in das Plasma eine entsprechend hohe Plasmaleistung eingebracht werden. Der sich im Plasma einstellende elektrische Strom ist dabei während eines Impulses abhängig von der Größe der Oberfläche der zu behandelnden Bauteile und erreicht dabei üblicherweise Größenordnungen von 25 A/m² Oberfläche. Für die Behandlung großer Chargen ist es daher notwendig, Generatoren mit Pulsleistungen von mehr als 200 A bei Spannungen zwischen 500 und 1000 Volt einzusetzen. Die entsprechenden Leistungen müssen dabei im Bereich zwischen etwa 10 und 100 µs geschaltet werden. Generatoren mit derartigen Leistungen sind serienmäßig nicht verfügbar; es handelt sich um aufwendige Sonderkonstruktionen.

Durch die DE-PS 601 847 ist es bekannt, beim Vergüten von einzelnen Werkstücken aus Metallen durch Gasdiffusion unter Zusatzbeheizung und impulsförmiger Plasmaeinwirkung die Pausen zwischen den einzelnen Stoßimpulsen so lang zu wählen, mindestens zehnmal so lang wie die Stoßimpulse selbst, daß in der Zwischenzeit eine Entionisierung der Gasstrecke eintreten kann. Infolgedessen muß die Ionisation jedesmal vom Energiepegel Null neu aufgebaut werden. Beispielhaft beträgt die Impulsfrequenz 10 Hz und der mittlere Strom 100 mA.

Durch die US-PS 4 490 190 ist es bei Anwendung einer herkömmlichen Zusatzbeheizung der Werkstücke bekannt, durch eine entsprechend hohe Frequenz kurz-

zeitiger Impulse und langer Pausendauern ein kaltes Plasma zu erzeugen und dadurch die Heizwirkung des Plasmas von seiner thermochemischen Einwirkung auf die Werkstücke zu entkoppeln. Dadurch soll eine thermische Schädigung der Werkstücke vermieden werden. Maßnahmen zur Erhaltung eines Teils des Ionisationszustandes in den Impulspausen sind jedoch nicht angegeben, so daß eine längere Einwirkungsdauer und/oder eine geringere Eindringtiefe der Gase unterstellt werden kann. Die Größe der Werkstücke oder gar der Charge, die Stromdichte oder der Gesamtstrom sind gleichfalls nicht angegeben.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, höhere Kohlenstoffströme unter Einsatz kleinerer Generatoren zu erzeugen und dadurch die Investitions- und Betriebskosten einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens zu reduzieren.

Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch, daß der Impulsspannung eine ständig anstehende Grundspannung überlagert wird, die unterhalb der Durchschlagsspannung liegt.

Die Durchschlagsspannung ist diejenige Spannung, bei der unter den gegebenen Parametern in der Vorrichtung ein Plasma gezündet werden kann. Die Einhaltung der erfindungsgemäßen Bedingung läßt sich also dadurch kontrollieren, daß beim Anlegen der Grundspannung an die Elektroden gerade eben keine Zündung eines Plasmas erfolgt.

Es ist dabei vorteilhaft, wenn für die Grundspannung Werte zwischen 2 % und 35 % der Impulsspannung gewählt werden, insbesondere dann, wenn als Grundspannung eine Gleichspannung mit Werten zwischen 10 und 150 Volt, vorzugsweise zwischen 20 und 100 Volt, gewählt wird.

Die Impulsfrequenz ist dabei keine allzu kritische Grenze; vorteilhafte Ergebnisse haben sich bei einer Impulsfrequenz von 15 kHz eingestellt.

Auch das Verhältnis von Impulsdauer t_1 zu Pausendauer t_2 ist wenig kritisch, es kann mit besonderem Vorteil zwischen 4:1 und 1:100 gewählt werden. In besonders zweckmäßiger Weise wird dabei die Impulsdauer zwischen 50 und 200 µs und die Pausendauer zwischen 500 und 2000 µs gewählt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den übrigen Unteransprüchen.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ein Verfahren nach dem Stande der Technik und das erfindungsgemäße Verfahren werden nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 4 näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

- Figur 2 ein Diagramm zur Erläuterung eines Impuls-Plasma-Verfahrens nach dem Stande der Technik,
 Figur 3 ein Diagramm zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Impuls-Plasma-Verfahrens und
 Figur 4 ein weiteres Diagramm mit einer Gegenüberstellung der Verfahren nach dem Stande der Technik und nach der Erfindung.

Figur 1 zeigt einen Vertikalschnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, deren wesentlicher Teil ein Vakuumofen 1 mit einer Ofenkammer 2 ist, die mit einer Wärmedämmeinrichtung 3 ausgekleidet ist. Vor den Seitenwänden 3a der Wärmedämmeinrichtung 3 befindet sich eine an Masse gelegte Elektrode, die als Anode 4 eines Stromkreises dient. Durch die Ofendecke 2a ist mittels einer Isolierdurchführung 5 eine senkrechte Tragstange 6 hindurchgeführt, die an ihrem unteren Ende einen plattenförmigen, waagrechten Werkstückhalter trägt, der gleichfalls Elektrodenfunktion hat und als Katode 7 dient. Von den auf diesem Werkstückhalter angeordneten Werkstücken 8 ist nur ein einziges dargestellt.

Die Anode 4 und die Katode 7 sind an eine Stromversorgung 9 angeschlossen, die zur Erzeugung von Spannungsimpulsen für die Bildung des Plasmas dient. Der Stromversorgung 9 ist ein Steuergerät 10 zugeordnet, mit dem die elektrischen Verfahrensparameter für die Beeinflussung des Plasmas einstellbar sind. Insbesondere liefert die Stromversorgung 9 außer den Impulsen auch eine ständig anstehende Grundspannung, die den Impulsen überlagert ist. Sowohl die Höhe der Impulse als auch die Höhe der Grundspannung sind durch das Steuergerät 10 beeinflussbar.

Katode 7 und Werkstücke 8 sind konzentrisch von einem Widerstandsheizkörper 11 umgeben, der an eine regelbare Stromquelle 12 angeschlossen ist. Die Energiebilanz des Ofens und damit die Werkstücktemperatur wird von den Verlusten einerseits und von der Summe der Energiebeiträge des Plasmas und der Strahlung des Widerstandsheizkörpers andererseits bestimmt.

In die Ofenkammer 2 mündet eine Versorgungsleitung 13, die mit einer regelbaren Gasquelle 14 verbunden ist und durch die die gewünschten Prozeßgase oder Gasgemische zugeführt werden. Die Gasbilanz wird durch die Gaszufuhr, den Verbrauch durch die Werkstücke und gegebenenfalls Verlustsenken, nicht zuletzt aber durch den Einfluß der Vakuumpumpe 15 bestimmt, die über eine Saugleitung 16 mit der Ofenkammer 2 verbunden ist und auch als Pumpsatz ausgebildet sein kann.

Im Boden 2b der Ofenkammer 2 befindet sich eine Öffnung 17, die durch einen Absperrschieber 18 verschließbar ist und unter der sich - vakuumdicht angeschlossen - ein beheizbarer Flüssigkeitstank 19 mit einer Abschreckflüssigkeit befindet. Über der Öffnung 17 befindet sich in der Katode 7 eine Öffnung 20, durch die die Werkstücke 8 mittels eines nicht gezeigten Manipu-

lators in die Abschreckflüssigkeit abgesenkt werden können. Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ergibt sich aus der allgemeinen Beschreibung und aus dem Ausführungsbeispiel.

In den Figuren 2 und 3 ist jeweils auf der Abszisse die Zeit t aufgetragen, und zwar kennzeichnet t_1 die Impulsdauer und t_2 die Impulspause. Jedes Diagramm enthält übereinander die jeweilige Impulsspannung U , den während eines Impulses fließenden Strom I und einen Kurvenzug, der den Zustand der Anregung durch Ionisation und Dissoziation und der Abregung durch Rekombination symbolisiert. In Figur 3 ist außer der Impulsspannung auch die Grundspannung dargestellt, die unterhalb der sogenannten Durchschlagsspannung liegt, die durch eine strichpunktierte Linie 21 dargestellt ist.

Wird gemäß Figur 2 eine gepulste Gleichspannung ohne überlagerte Grundspannung verwendet, so werden während eines Spannungsimpulses Kohlenwasserstoffmoleküle angeregt, die über die Versorgungsleitung 13 zugeführt werden. Diese Kohlenwasserstoffmoleküle werden dissoziiert und ionisiert. In Abhängigkeit von der Höhe der verwendeten Spannung und der Dauer der verwendeten Spannungsimpulse werden die Höhe der Anregung und der Umfang der Dissoziation und Ionisation der Teilchen beeinflusst, und es fließt ein entsprechender Strom I , der durch den mittleren Kurvenzug in Figur 2 angedeutet wird. In der Impulspause, d.h. in dem Zeitraum, in dem keine Spannung anliegt, überwiegen Rekombinationsvorgänge, und die angeregten Spezies fallen auf Energieniveaus zurück, in denen sie weniger oder nicht mehr zum Aufkohlvorgang bzw. zu einem Schichtbildungsvorgang beitragen. Dies geht aus dem oberen Kurvenzug von Figur 2 hervor, bei dem die nahezu mit den Impulspausen t_2 zusammenfallenden Kurvenabschnitte den Wert 0 haben.

Die Rekombinationsvorgänge und der Rückfall aus energiereichen in energetisch stabilere oder energieärmere Zustände erfordert Zeit. Durch Variation von Spannung und Impulsdauer (entspricht Umfang und Höhe der Anregung, Dissoziation und Ionisation) und Pausendauer (entspricht Rekombination und Abregung) zwischen den Spannungsimpulsen wird der Kohlenstoffstrom gezielt beeinflusst.

Figur 3 zeigt anhand des unteren Kurvenzuges die erfindungsgemäße Überlagerung einer ständig anstehenden Grundspannung U_g , die unterhalb einer von den gegebenen Prozeßparametern abhängigen Durchschlagsspannung liegt, wie sie durch die Linie 21 angedeutet ist, und einer gepulsten Gleichspannung von mehrfacher Höhe. Dadurch werden die Anregung, Dissoziation und Ionisation sowie die Abregung und Rekombination beeinflusst. Da die ständig anstehende Grundspannung U_g unterhalb der Durchschlagsspannung liegt, fließt während der Impulspause der gepulsten Gleichspannung auch kein Strom, wie sich aus dem Kurvenzug I in Figur 3 ergibt.

Für die ständig anstehende Grundspannung wird infolgedessen keine Lichtbogen-Erkennungseinrichtung

benötigt, da von dieser Grundspannung kein Plasma erzeugt wird. Durch die Grundspannung fallen aber die angeregten Spezies während der Impulspausen der gepulsten Gleichspannung nicht auf derart energiearme Zustände zurück, wie sie in den Impulspausen ohne überlagerte Grundspannung nach dem Stande der Technik (Figur 2) vorhanden sind. Durch die erfindungsgemäße Maßnahme werden die angeregten Spezies in energiereicheren Zuständen gehalten, und aus diesen Zuständen heraus können die besagten Spezies im nachfolgenden Impuls leichter angeregt, ionisiert und dissoziiert werden. Bei gleicher Spannung, Impulsdauer und Pausendauer können damit im Vergleich zum Stande der Technik ohne überlagerte Grundspannung höhere Kohlenstoffströme erzeugt werden, wie dies in Figur 4 dargestellt ist.

In Figur 4 ist auf der Abszisse der Abstand "T" von der Bauteiloberfläche dargestellt, die mit 0,0 bezeichnet ist. Auf der Ordinate ist der Kohlenstoffgehalt "C" in Prozent angegeben. Die untere Kurve 22 gibt die Verhältnisse bei einer gepulsten Gleichspannung ohne Überlagerung einer Grundspannung wieder, während die Kurve 23 die Verhältnisse bei einer Überlagerung einer gepulsten Gleichspannung mit einer ständig anstehenden Grundspannung wiedergibt. Es wird also sowohl an der Oberfläche als auch bis zu einer Tiefe von 0,5 mm ein deutlich höherer Kohlenstoffgehalt erreicht. Dabei wurden folgende Verhältnisse gewählt: Die gepulste Gleichspannung betrug 600 Volt, das Verhältnis von Impulsdauer t_1 zu Pausendauer t_2 betrug 1:10, und die Höhe der ständig anstehenden Grundspannung betrug 100 Volt.

Beispiel:

In einer Vorrichtung nach Figur 1 mit einem Nutzvolumen innerhalb des Widerstandsheizkörpers 11 von 0,25 m³ wurde eine Anzahl von zylindrischen Bolzen mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 16 mm aus der Legierung 16MnCr5 während einer Dauer von 120 Minuten einer gepulsten Gleichspannung von 600 Volt und einer Grundspannung von 100 Volt ausgesetzt. Die Impulsdauer betrug $t_1 = 100 \mu\text{s}$, die Impulspause betrug $t_2 = 1000 \mu\text{s}$. Die Zusammensetzung des über die Versorgungsleitung 13 zugeführten Gasgemisch betrug 10 Volumenprozent Argon, 10 Volumenprozent Methan und 80 Volumenprozent Wasserstoff. Unter diesen Bedingungen wurde das Ergebnis gemäß der Kurve 23 in Figur 4 erzielt. Will man keinen höheren Kohlenstoffgehalt erzielen, so führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer sehr viel schnelleren Aufkohlung sowohl an der Oberfläche als auch in der Tiefe. Dennoch können kleinere Spannungs- bzw. Stromquellen eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlenstofffähigen Werkstoffen, insbesondere aus Stäh-

len, mittels einer impulsförmig betriebenen Plasmaentladung in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre bei Drücken zwischen 0,1 und 30 mbar und bei Impulsspannungen zwischen 200 und 2000 Volt, vorzugsweise zwischen 300 und 1000 Volt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Impulsspannung eine ständig anstehende Grundspannung überlagert wird, die unterhalb der Durchschlagsspannung liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Grundspannung Werte zwischen 2 % und 35 % der Impulsspannung gewählt werden..

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Grundspannung eine Gleichspannung mit Werten zwischen 10 und 150 Volt, vorzugsweise zwischen 20 und 100 Volt, gewählt wird..

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von Impulsdauer t_1 zu Pausendauer t_2 zwischen 4:1 und 1:100 gewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Impulsdauer zwischen 50 und 200 μs und die Pausendauer zwischen 500 und 2000 μs gewählt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Plasmaentladung in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die 2 bis 50 % Argon, 3 bis 50 % gasförmigen Kohlenwasserstoff, Rest Wasserstoff, enthält, jeweils in Volumensprozenten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Plasmaentladung in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die 10 bis 30 % Argon, 10 bis 30 % gasförmigen Kohlenwasserstoff, Rest Wasserstoff, enthält, jeweils in Volumensprozenten.

FIG. 1

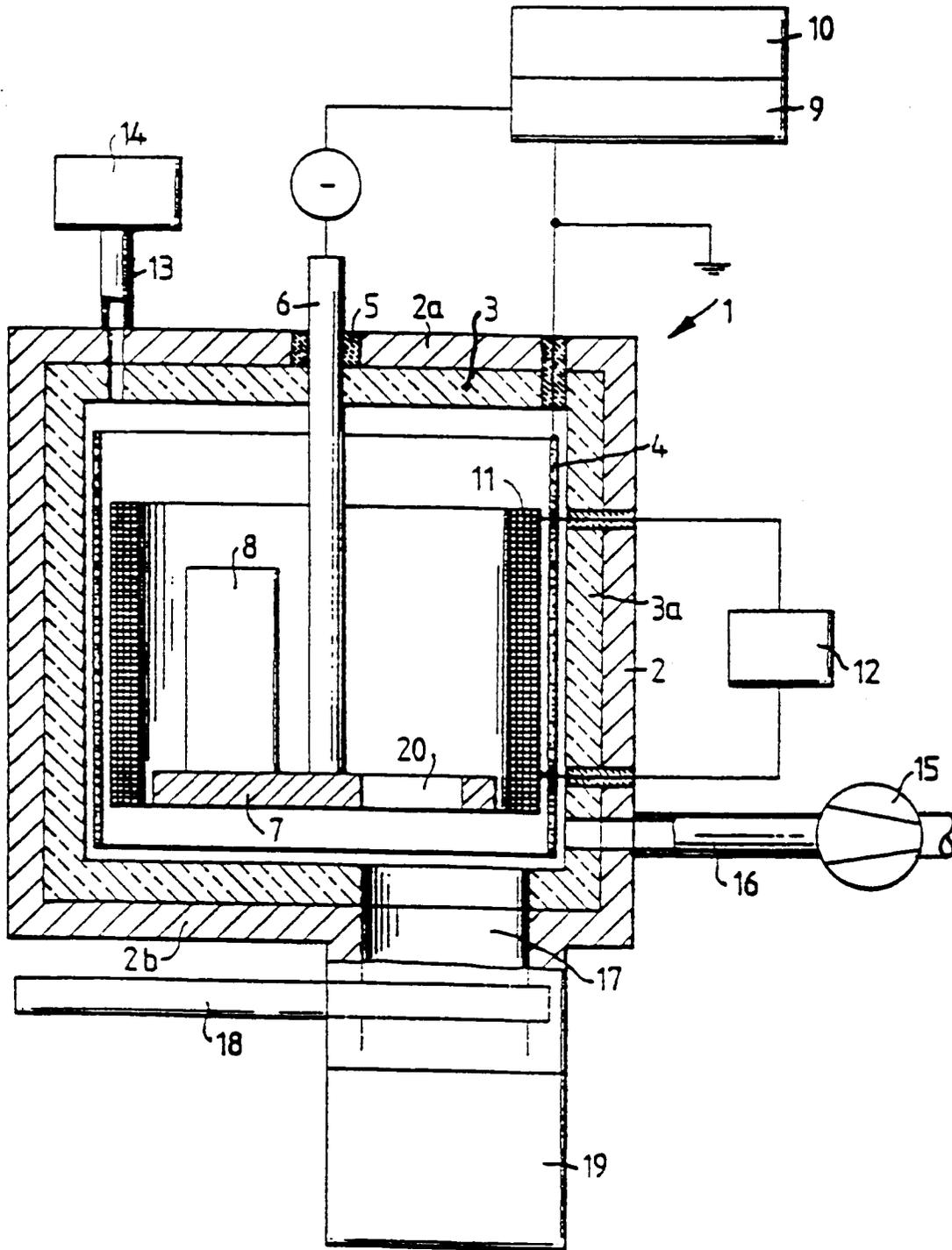


FIG.2

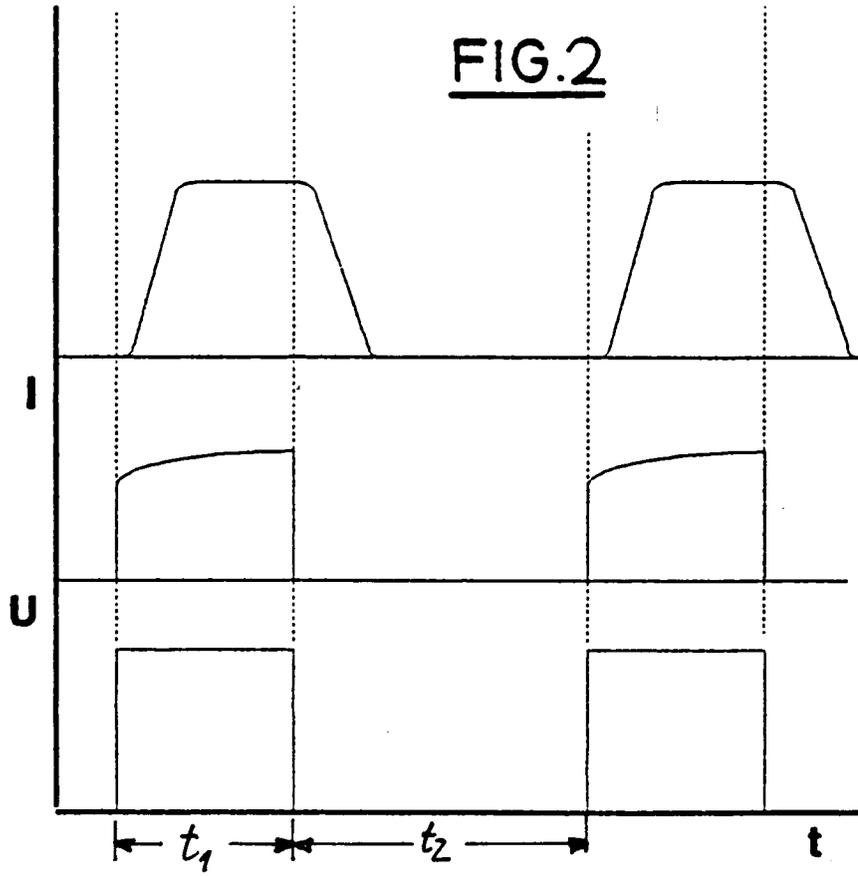
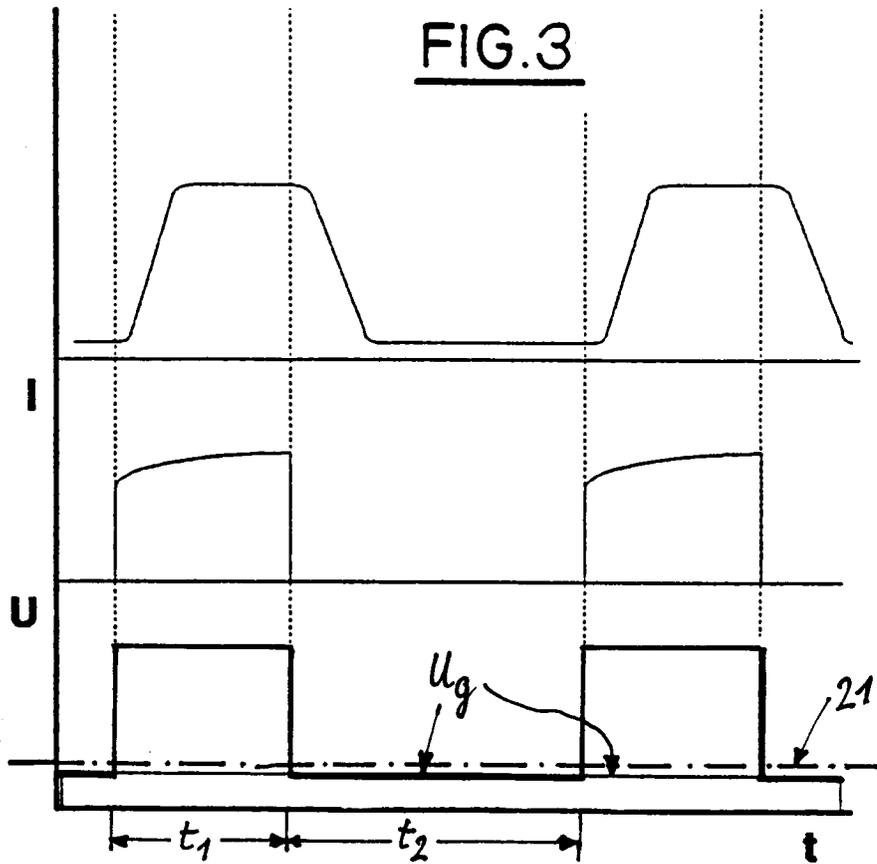


FIG.3



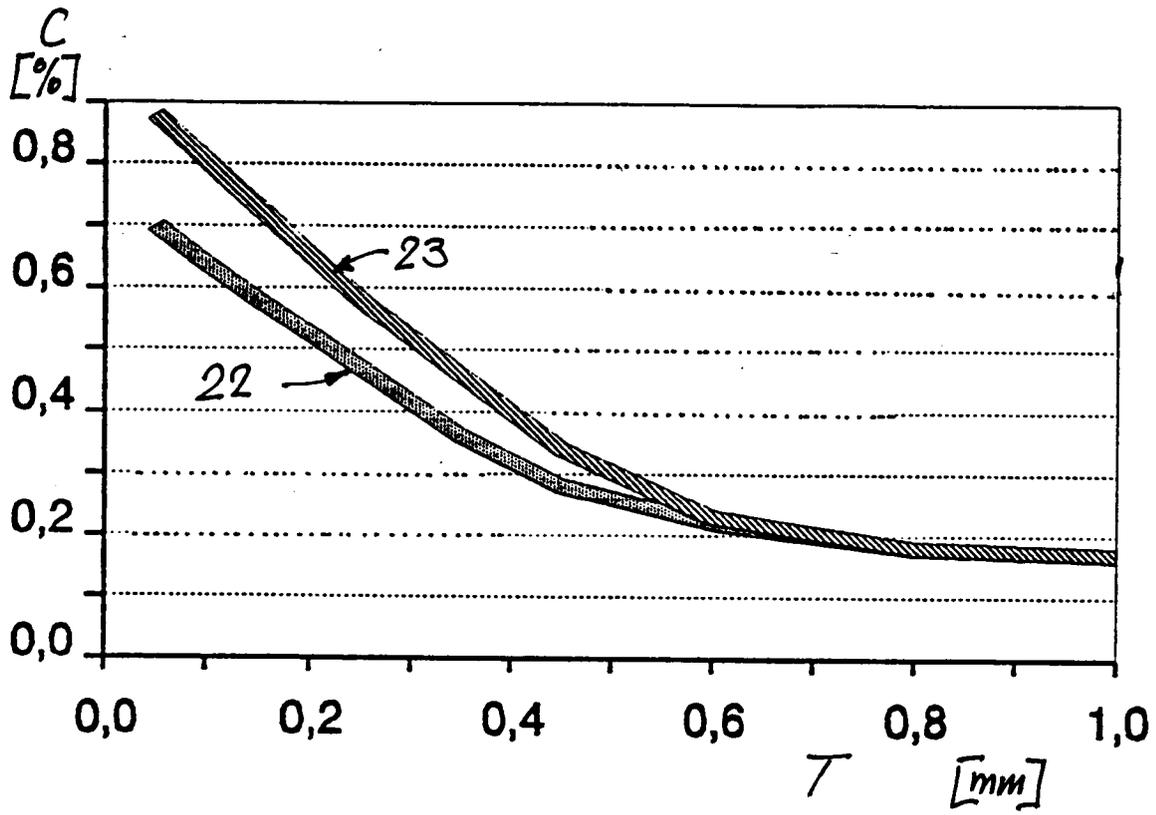


FIG.4