



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 779 376 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Entscheidung über den  
Einspruch:  
**18.12.2002 Patentblatt 2002/51**

(51) Int Cl.7: **C23C 8/38**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**26.01.2000 Patentblatt 2000/04**

(21) Anmeldenummer: **96118592.3**

(22) Anmeldetag: **20.11.1996**

(54) **Verfahren zur Plasmaaufkohlung metallischer Werkstücke**

Plasma carburizing of metallic workpieces

Carburation par plasma de pièces métalliques

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

(30) Priorität: **16.12.1995 DE 19547131**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.06.1997 Patentblatt 1997/25**

(73) Patentinhaber: **Ipsen International GmbH**  
**47533 Kleve (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Gräfen, Winfried, Dipl.-Phys.**  
**47198 Duisburg (DE)**  
• **Edenhofer, Bernd, Dr. Mont.**  
**47533 Kleve (DE)**

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**  
**Kaiser-Friedrich-Ring 70**  
**40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-C- 4 427 902 US-A- 5 366 205**

- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 102, no. 26, 1.Juli 1985 Columbus, Ohio, US; abstract no. 224092u, **SGIBNEV V.V.:** "machine experiment study of mechanisms of processes occurring in a glow discharge in a medium of hydrocarbons" Seite 212; **XP002028317 & FIZ. KHIM. OBRAB. MATER.**, Bd. 2, Nr. 75-8, 1985, OMSK, SU,
- **HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN**, Bd. 49, Nr. 2, 1.März 1994, Seiten 103-111, **XP000436013 HOFFMANN F ET AL:** "ASPEKTE DES UNTERDRUCK- UND PLASMAAUFKOHLENS"
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 7, no. 219 (C-188), 29.September 1983 & **JP 58 113371 A** (**SUWA SEIKOSHA**), 6.Juli 1983,
- **MATERIALS TRANSACTIONS, JIM**, Vol. 35, No. 5 (1994), Seiten 351-355; **Masahiro OKUMIYA ET AL**, "APPLICATION OF PROPANE GAS TO PLASMA CARBURIZING"
- **HTM 49** (1994), SEITEN 58-63, **H. ALTENA** "NIEDERDRUCK- UND PLASMAAUFKOHUNG AUFKOHUNGSPROZESSE IN VACUUMANLAGEN"

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

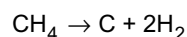
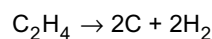
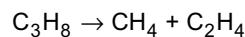
**EP 0 779 376 B2**

## Beschreibung

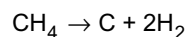
**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Plasmaaufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen, wobei die Ofenatmosphäre einen Kohlenstoff-Träger enthält, der unter den Prozeßbedingungen der Plasmaaufkohlung unter Abgabe von reinem Kohlenstoff gespalten wird.

**[0002]** Unter den thermochemischen Behandlungsverfahren zur Einsatzhärtung metallischer Werkstücke haben sich in den letzten Jahren neben der konventionellen Gasaufkohlung immer mehr die Aufkohlungsprozesse in Vakuumanlagen durchgesetzt, da nur mit diesen Verfahren eine randoxidationsfreie Aufkohlung realisierbar ist. Bei diesen Aufkohlungsprozessen in Vakuumanlagen handelt es sich um die Niederdruck- und die Plasmaaufkohlung. Da bei diesen Aufkohlungsverfahren ohne sauerstoffhaltige Reaktionsgase gearbeitet wird, kann keine C-Pegelregelung erfolgen; die entscheidende Kenngröße für den Kohlenstoffübergang ist bei diesen Verfahren die Kohlenstoff-Massenstromdichte, die als Kohlenstoffmenge definiert ist, die pro Zeit und Flächeneinheit in den Werkstoff übergeht. Dieser zur Aufkohlung benötigte Kohlenstoff wird von einem in der Ofenatmosphäre befindlichen Kohlenstoff-Träger - meist einem Kohlenwasserstoff - zur Verfügung gestellt, der bei den gegebenen Prozeßbedingungen unter Abgabe von reinem Kohlenstoff gespalten wird.

**[0003]** Bei den bekannten Niederdruck-Aufkohlungsverfahren wird als Kohlenstoff-Träger in der Regel Propan ( $C_3H_8$ ) verwendet, welches im Laufe der sogenannten Propanpyrolyse nach folgenden Reaktionsgleichungen gespalten wird:



**[0004]** Bei der Plasmaaufkohlung wird als Kohlenstoff-Träger meist Methan ( $CH_4$ ) verwendet, welches im Wege der Methanpyrolyse nach der Gleichung



gespalten wird. Bei der Plasmaaufkohlung ist es jedoch auch möglich, anstelle von Methan Propan zu verwenden.

**[0005]** Die Verwendung von Methan oder Propan als Kohlenstoff-Träger ist jeweils mit verschiedenen Vor- und Nachteilen verbunden. So ist beispielsweise Propan aufgrund seiner größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen - 3 C-Atome beim Propan gegenüber 1 C-Atom

beim Methan - ein wirksamerer Kohlenstoff-Träger als Methan. Andererseits weist Propan jedoch den Nachteil auf, daß Propan bereits im Temperaturbereich über  $600^\circ C$  thermisch gespalten wird, wodurch bereits im Ofen eine Aufkohlung stattfindet, die zum Verrußen des Ofens führt. Methan hingegen weist zwar nur ein C-Atom auf, jedoch ist das Methan-Molekül so stabil, daß es nicht bereits bei der notwendigen Aufkohlungstemperatur gespalten wird. Die Spaltung erfolgt vielmehr erst im Plasma und somit wirklich nur an der Werkstückoberfläche. Da die Kohlenstoff-Massenstromdichte bei der Spaltung von Methan nur sehr gering ist, lassen sich großflächige Chargen nur sehr schwer gleichmäßig mit Methan aufkohlen.

**[0006]** Die Verwendung von Methan, Propan oder Gemischen aus Methan und Stickstoff sowie Propan und Stickstoff als Kohlenstoff-Träger ist beispielsweise aus der DE-Publikation "Härterei-Technische Mitteilungen", Band 49, Nr. 2, März/April 1994, Seite 105 bekannt.

**[0007]** Aus den Chemical Abstracts, Vol. 102, No. 26, 1985, Abstract No. 224092 u ist schließlich ein durch Computer-Simulation getestetes Verfahren zum Aufkohlen von Eisenlegierungen mittels Glimm-Entladung bekannt, bei dem als Prozeßgas Methan, Propan und Methan-Propan-Gemisch mit Ar oder  $H_2$  mit Verdünnungszusätzen in einem Druckbereich zwischen 13,3 - 146,6 Pa bzw. 0,13 - 1,46 mbar (0,1 und 1,1 Torr) mit einer Konzentration der gasförmigen Verdünnung von 80 - 95 %. Der Gegenwert von H und H-Ionen verhindert hierdurch die Rußbildung.

**[0008]** In Anbetracht des voranstehend geschilderten Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Plasmaaufkohlung metallischer Werkstücke bereitzustellen, das eine Aufkohlung mit einer hohen Kohlenstoff-Massenstromdichte gewährleistet, ohne daß gleichzeitig die Gefahr der Verrußung des Ofens besteht.

**[0009]** Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst wird, daß die Ofenatmosphäre aus einem Gemisch von Methan und Propan besteht, das als Kohlenstoff-Träger dient, wobei das Methan-Propan-Gemisch 5 Vol. % - 60 Vol. % enthält, und daß der Gasdruck der Ofenatmosphäre unter 10 mbar beträgt.

**[0010]** Das Erreichen der hohen Kohlenstoff-Massenstromdichte einerseits und das Vermeiden der Verrußung des Ofens andererseits kommt dabei dadurch zustande, daß Propan aufgrund seiner drei C-Atome bei der thermischen und elektrischen Spaltung im Plasma viel mehr Kohlenstoff zur Verfügung stellen kann als Methan. Das Methan auf der anderen Seite spaltet sich bei den Aufkohlungstemperaturen zwischen  $800^\circ C$  und  $1000^\circ C$  fast gar nicht. Die Spaltung des Methans findet erst im Plasma, also wirklich nur an der Werkstückoberfläche statt, so daß diese frei werdenden Kohlenstoffatome nur zum Aufkohlen der Werkstücke, nicht jedoch zur Verrußung des Ofens beitragen können.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Erhöhung der Kohlenstoff-Massenstromdichte bei gleichzeitigem Vermeiden von Rußbildung dadurch erreicht wird, daß ein nur aus Methan und Propan bestehendes Gasgemisch mit einem Propan-Anteil von 5 Vol.% bis 60 vol.% bei einem Gasdruck in der Ofenatmosphäre von unter 10 mbar verwendet wird. Bei einem Gasdruck von unter 10 mbar ist eine thermische Spaltung des Methans nahezu unmöglich. Die Zugabe von weiteren Gasen wie beispielsweise Wasserstoff, zu dem Methan-Propan-Gemisch ist zur Vermeidung der Rußbildung unter den erfindungsgemäßen Verfahrensparametern nicht notwendig.

[0012] Bei den Versuchen hat sich herausgestellt, daß insbesondere ein Propan-Anteil von 5 bis 50 Vol.% besonders geeignet ist, um ohne Rußbildung eine hohe Kohlenstoff-Massenstromdichte bzw. Kohlenstoff-Übertragungsrate zu erhalten.

[0013] In der Zeichnung ist für den Werkstoff 27 CrMo 4 der Härteverlauf nach dem Plasmaaufkohlungsverfahren mit einem Methan-Propan-Gemisch als Kohlenstoff-Träger dargestellt.

[0014] Die Prozeßparameter für den in der Abbildung dargestellten Plasmaaufkohlungsprozeß waren:

- zehnminütiges Aufkohlen bei einer Aufkohlungstemperatur von 940°C.
- Die anschließende Diffusionsphase betrug 51 Minuten,
- woran anschließend nach dem Absenken auf die Härtetemperatur von 860°C die Charge mittels Hochdruckgasabschreckung abgeschreckt wurde.

[0015] Als Ergebnis dieses Prozesses wurde eine Einsatzhärtungstiefe (550 HV 1) von 0.7 mm auf der Zahnflanke erzielt.

[0016] Mit dem voranstehend dargestellten Verfahren ist es somit möglich, durch die Verwendung des Methan-Propan-Gemisches als Kohlenstoff-Träger die Kohlenstoff-Massenstromdichte bei der Plasmaaufkohlung deutlich zu erhöhen, ohne daß die Gefahr der Ver-  
rußung des Ofens besteht.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Plasmaaufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen, wobei die Ofenatmosphäre einen Kohlenstoff-Träger enthält, der unter den Prozessbedingungen der Plasmaaufkohlung unter Abgabe von reinem Kohlenstoff gespalten wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ofenatmosphäre aus einem Gemisch von Methan und Propan besteht, das als Kohlenstoff-Träger dient, wobei das Methan-Propan-Gemisch 5 Vol.%-60 Vol.%n Propan enthält, und daß der Gasdruck der Ofenatmosphäre unter 10mbar beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Propan-Anteil in dem Methan-Propan-Gemisch 5 bis 50 Vol.-% beträgt.

## Claims

1. Process for plasma carbonisation of metallic workpieces in a furnace, wherein the furnace atmosphere contains a carbon substrate which is cleaved under the process conditions of plasma carbonisation with release of pure carbon, **characterised in that** the furnace atmosphere consists of a mixture of methane and propane serving as carbon substrate, wherein the methane-propane mixture contains 5 to 60 volume % of propane, and **in that** the gas pressure of the furnace atmosphere is below 10 mbar.
2. Process according to claim 1, **characterised in that** the propane portion in the methane-propane mixture is 5 to 50 volume %.

## Revendications

1. Procédé de carburation par plasma de pièces métalliques dans un four, l'atmosphère du four contenant un support de carbone qui, dans les conditions du processus de carburation par plasma, se décompose en cédant du carbone pur, **caractérisé en ce que** l'atmosphère du four est constituée d'un mélange de méthane et de propane qui sert de support de carbone, le mélange méthane-propane contenant 5 % en volume à 60 % en volume de propane, et **en ce que** la pression gazeuse de l'atmosphère du four est inférieure à 10 mbar.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la proportion de propane dans le mélange méthane-propane est comprise entre 5 et 50 % en volume.

