(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 882 811 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.12.1998 Patentblatt 1998/50

(51) Int. Cl.[6]: **C23C 8/22**, C23C 8/38

(21) Anmeldenummer: **97108860.4**

(22) Anmeldetag: **03.06.1997**

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

(71) Anmelder:
Ipsen International GmbH
47533 Kleve (DE)

(72) Erfinder:
- **Edenhofer, Bernd Dr.**
  47533 Kleve (DE)
- **Drissen, Hansjakob**
  47551 bedburg Hau (DE)
- **Gräfen, Winfried**
  47198 Duisburg (DE)

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

(54) Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Vakuum-Ofen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Vakuum-Ofen, wobei die Ofenatmosphäre einen Kohlenstoff-Träger enthält, der unter den Prozeßbedingungen der Aufkohlung unter Abgabe von reinem Kohlenstoff gespalten wird. Um bei einem solchen Aufkohlungsverfahren die Kohlenstoff-Massenstromdichte ohne die Gefahr der Ofenverrußung deutlich zu erhöhen, wird vorgeschlagen, daß als Kohlenstoff-Träger ein Kohlenwasserstoff mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:1, vorzugsweise Acetylen, verwendet wird.

EP 0 882 811 A1

Beschreibung

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

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 Unterdruck- 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.

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

$$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$$

$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

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

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

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

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 bei Propan gegenüber 1 C-Atom bei Methan - ein wirksamerer Kohlenstoff-Träger als Methan. Andererseits weist Propan jedoch den Nachteil auf, daß es bereits im Temperaturbereich über 600°C thermisch gespalten wird, was zum Verrußen des Ofens sowie zur Teerbildung im Ofen führen kann. Die frühe Dissoziation des Propan schon bei niedrigen Temperaturen hat darüber hinaus zur Folge, daß bei der Behandlung dicht gepackter Chargen sowie von Werkstücken mit schwierig zugängigen Oberflächen, wie beispielsweise Sacklochbohrungen, der dissoziierte Kohlenstoff überwiegend außen an der Charge abgegeben wird, so daß die Aufkohlungswirkung in der Chargenmitte geringer ist. Dasselbe gilt nicht nur für dicht gepackte Chargen, sondern auch für Bohrungen, insbesondere Sacklochbohrungen, bei denen der Kohlenstoff überwiegend an der Bohrungsöffnung abgegeben wird und im Inneren der Bohrung kaum noch eine Aufkohlungswirkung nachzuweisen ist.

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 gering ist, müssen bei großflächigen Chargen große Mengen an Prozeßgas dem Ofen zugeführt werden.

Wie bereits voranstehend angedeutet, liegt ein weiteres Problem bei den aus dem Stand der Technik bekannten Aufkohlungsverfahren darin, daß mit zunehmendem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis (C/H) des Kohlenstoff-Trägers die Rußbildung im Ofen zunimmt. Bei Methan, CH_4 (C/H = 0,25), ist der Rußanfall gering, bei Ethan, C_2H_6 (C/H = 0,33), ist der Rußanfall mittelgroß, bei Propan, C_3H_8 (C/H = 0,375) groß und bei Butan, C_4H_{10} (C/H = 0,4) sehr hoch. Somit stehen sich bei der Optimierung der Aufkohlungsverfahren in Vakuum-Öfen zwei widerstreitende Forderungen bzw. Prozesse gegenüber, nämlich einerseits die Forderung nach einer Erhöhung des Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses beim Kohlenstoff-Träger zur Erhöhung der Kohlenstoff-Massenstromdichte zur Erzielung einer besseren Aufkohlungswirkung und andererseits die zunehmende Rußbildung bei der Erhöhung des Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses beim Kohlenstoff-Träger. Eine zur Erhöhung der Kohlenstoff-Massenstromdichte angestrebte Erhöhung des Partialdruckes des Kohlenstoff-Trägers erhöht dabei zusätzlich die Rußbildung im Ofen.

Zur Reduzierung der Rußbildung bei steigendem Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers ist es beispielsweise aus der US-PS 3 796 615 bekannt, den Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers pulsierend auf höhere Partialdrücke zu variieren, so daß der die Kohlenstoff-Massenstromdichte erhöhende Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers nur kurzzeitig zur Erhöhung der Aufkohlungswirkung zur Verfügung steht, danach jedoch wieder absinkt, so daß die Rußbildung in Grenzen gehalten werden kann. Aufgrund des teilweise hohen Partialdruckes des Kohlenstoff-Trägers von bis zu 100 mbar liegt jedoch selbst bei diesem mit Druckpulsen betriebenen Verfahren eine allmähliche Verrußung des Ofens vor, so daß dieser immer noch zu Reinigungs-

zwecken abgeschaltet werden muß.

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

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch **gelöst** wird, daß als Kohlenstoff-Träger ein Kohlenwasserstoff mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:1, vorzugsweise Acetylen, verwendet wird.

Überraschend bei der Verwendung von Acetylen als Kohlenstoff-Träger ist nicht nur die sehr gute und gleichmäßige Aufkohlungswirkung auch bei schwierig zugänglichen Werkstücken, sondern insbesondere die Tatsache, daß trotz des hohen Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses von 1:1 so gut wie keine Ruß- und Teerbildung auftritt. Die gute Aufkohlungswirkung bei der Verwendung von Acetylen als Kohlenstoff-Träger läßt sich damit erklären, daß aufgrund des hohen Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses auch schon bei geringen Partialdrücken des Kohlenstoff-Trägers eine ausreichende Kohlenstoff-Massenstromdichte zur Verfügung steht, um eine gleichbleibende und ausreichende Aufkohlung zu erzielen.

Gemäß einer ersten bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird mit Vorteil ein Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers von unter 20 mbar, vorzugsweise 10 mbar, eingehalten, um ohne Rußbildung eine hohe Kohlenstoff-Massenstromdichte bzw. Kohlenstoff-Übertragungsrate zu erzielen. Dabei kann gemäß einer Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Aufkohlungsverfahrens der Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers pulsierend variiert werden, wobei der Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers Werte von bis zu 50 mbar erreicht.

Neben dem Kohlenwasserstoff mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 kann die Ofenatmosphäre zusätzlich noch weitere Gase, insbesondere Wasserstoff und/oder Argon enthalten, welche als Inertgase zusätzlich die Oxydation der Werkstücke verhindern sollen.

Bei einer erfindungsgemäßen Weiterbildung des Verfahrens kann die Aufspaltung des Kohlenstoff-Trägers durch ein Plasma unterstützt werden.

Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den nachfolgenden Erläuterungen, die auf die beigefügten Zeichnungen Bezug nehmen. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch ein Probewerkstück mit zugehörigem Tabellenwerk, die Oberflächenhärtewerte auf der Innenseite des Probewerkstücks bei verschiedenen Kohlenstoff-Trägern wiedergebend;

Fig. 2 eine Seitenansicht des Probewerkstücks gemäß Fig. 1 mit der Angabe verschiedener Meßpunkte für den Härteverlauf an der Außen- und Innenseite des Probewerkstücks;

Fig. 3 eine graphische Darstellung des Härteverlaufs an den Meßpunkten A, C und E gemäß Fig. 2 an der Außenseite des Probewerkstücks nach der Einsatzhärtung mit Acetylen und

Fig. 4 eine graphische Darstellung des Härteverlaufs an den Meßpunkten B, D, F und H gemäß Fig. 2 an der Innenseite des Probewerkstück nach der Einsatzhärtung mit Acetylen.

In der Zeichnung mit dem zugehörigen Tabellenwerk ist für ein Rohr aus dem Werkstoff 16 MnCr 5 mit einer abgestuften Durchgangsbohrung der Verlauf der Oberflächenhärte auf der Innenseite des Rohres nach dem Unterdruckaufkohlen mit den Kohlenstoff-Trägern Acetylen, Propan und Ethan vergleichend dargestellt.

Die Unterdruckaufkohlung mit den Kohlenstoff-Trägern Propan und Ethan erfolgte bei 860°C und mit einem Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers von 10 mbar. Die Unterdruckaufkohlung mit dem Kohlenstoff-Träger Acetylen erfolgte bei 930°C und einem Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers von 10 mbar über einen Zeitraum für die Aufkohlungs- und Diffusionsphase von 260 min.

Wie aus der Abbildung sowie dem zugehörigen Tabellenwerk ersichtlich ist, wurden mit den aus dem Stand der Technik bekannten Kohlenstoff-Trägern Propan und Ethan Oberflächenhärten von etwa 60 HRC und mehr nur in den Randbereichen der Bohrungen, das heißt bis zu einer Bohrungstiefe von etwa 50 mm von beiden Bohrungsöffnungen her gesehen, erzielt. Dahingegen lag bei der Verwendung von Propan als Kohlenstoff-Träger der Wert der Oberflächenhärte in der Mitte der Durchgangsbohrung bei einer Bohrtiefe von 110 mm bei nur 36,0 HRC. Hier fand also so gut wie keine Aufkohlung statt. Bei der Verwendung von Ethan als Kohlenstoff-Träger, welches aufgrund seines geringeren Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses bei gleichem Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers auch nur eine geringere Kohlenstoff-Massendichte erzielen kann, lag der Wert für die Oberflächenhärte in der Mitte der Durchgangsbohrung sogar bei nur 25,9 HRC.

Im Vergleich mit diesen bekannten Kohlenstoff-Trägern Propan und Ethan wurde mit dem neuen Kohlenstoff-Träger Acetylen eine nahezu gleichbleibend gute Aufkohlung über die gesamte Durchgangsbohrung erzielt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegt der Wert für die Oberflächenhärte an der inneren Oberfläche der

Durchgangsbohrung fast durchgehend bei einem Wert von 60 HRC und mehr.

Die voranstehend beschriebene gleichmäßige Aufkohlung an der äußeren und inneren Oberfläche des Probewerkstücks verdeutlichen auch die Abbildungen Fig. 2 bis 4, in denen die Oberflächenhärte sowie die Einsatzhärtungstiefe (HV 1,0) an verschiedenen Meßpunkten dargestellt ist. Ein Vergleich der Graphiken in Fig. 3 und 4 zeigt, daß bei der Verwendung von Acetylen als Kohlenstoff-Träger nicht nur eine nahezu gleichbleibende Oberflächenhärte entlang der inneren und äußeren Werkstückoberfläche erzielt wird, sondern auch die Einsatzhärtungstiefe (HV 1,0) an der inneren und äußeren Werkstückoberfläche fast an allen Meßpunkten übereinstimmt.

Mit dem voranstehend dargestellten Verfahren ist es somit möglich, durch die Verwendung eines Kohlenwasserstoffes mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:1, vorzugsweise Acetylen, als Kohlenstoff-Träger die Aufkohlungswirkung bei der Aufkohlung von metallischen Werkstücken in einem Vakuum-Ofen auch bei Werkstücken mit schwer zugänglichen Oberflächen deutlich zu erhöhen, ohne daß die Gefahr der Verrußung des Ofens besteht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Vakuum-Ofen, wobei die Ofenatmosphäre einen Kohlenstoff-Träger enthält, der unter den Prozeßbedingungen der Aufkohlung unter Abgabe von reinem Kohlenstoff gespalten wird,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß als Kohlenstoff-Träger ein Kohlenwasserstoff mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:1, vorzugsweise Acetylen, verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers unter 20 mbar, vorzugsweise 10 mbar, beträgt.

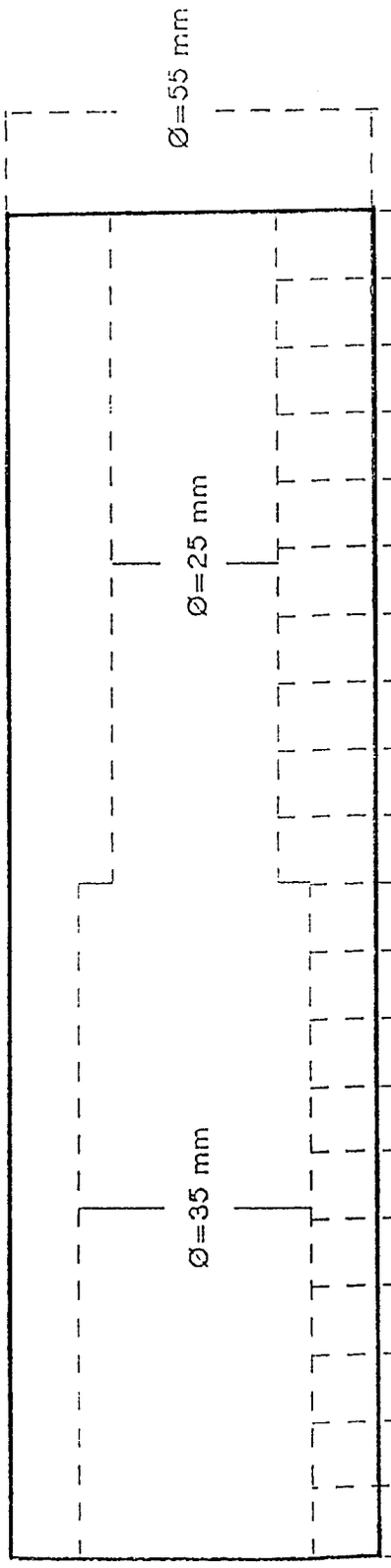
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers pulsierend variiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck des Kohlenstoff-Trägers bei den Druckpulsen bis auf 50 mbar angehoben wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ofenatmosphäre neben dem Kohlenstoff-Träger noch andere Gase enthalten sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ofenatmosphäre zusätzlich noch Wasserstoff und/oder Argon enthält.

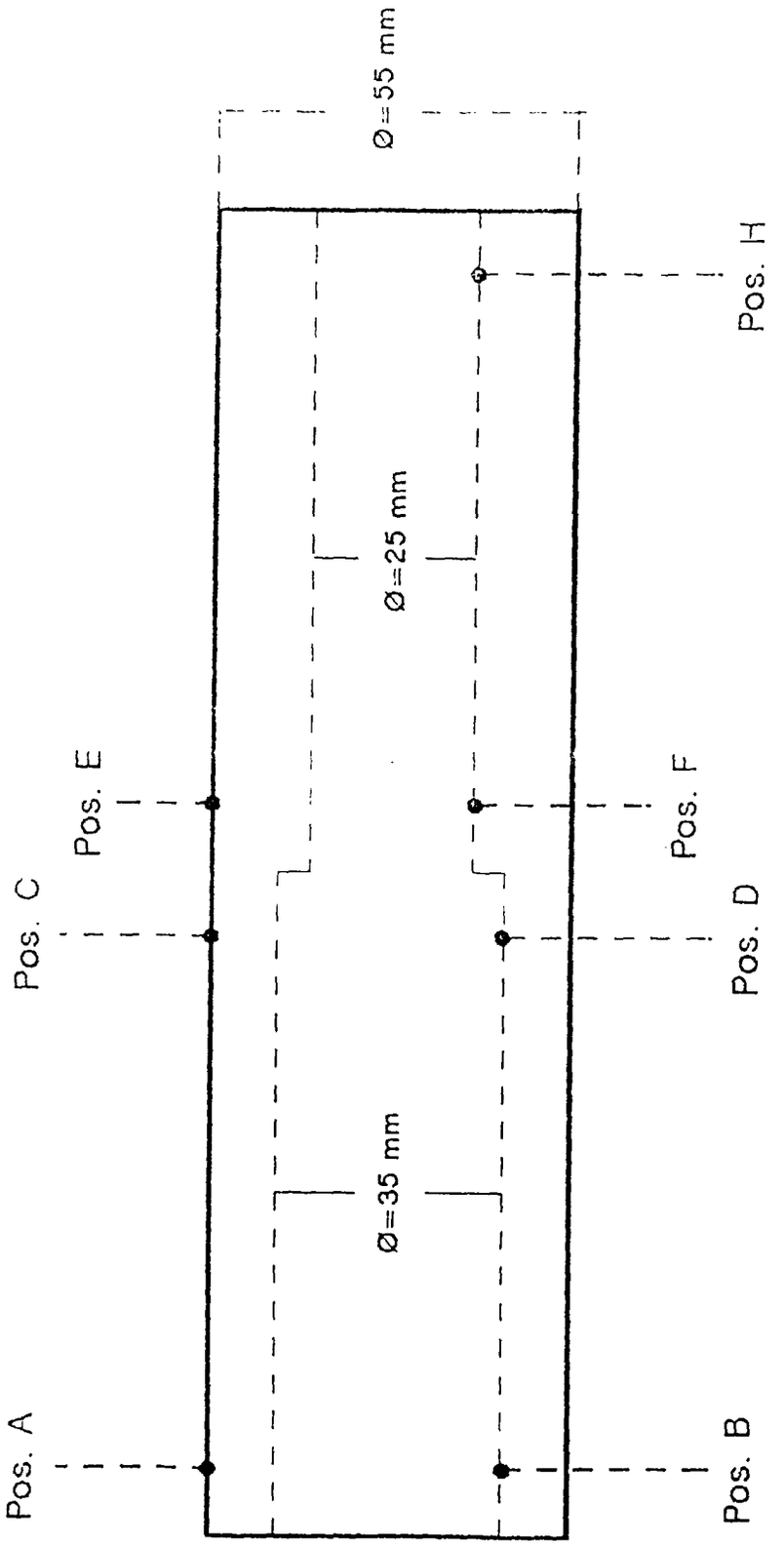
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufspaltung des Kohlenstoff-Trägers durch ein Plasma unterstützt wird.



	HRC	HRC	HRC
200 mm			
190 mm	59,2	62.0	63.2
180 mm	61,4	62.3	61.5
170 mm	59,9	62.0	61.9
160 mm	62,0	61.4	60.9
150 mm	61,8	60.9	59.7
140 mm	63,5	57.6	44.8
130 mm	63,9	50.9	32.6
120 mm	64,0	46.3	30.8
110 mm	63,7	36.0	25.9
100 mm			
90 mm	62,7	49.6	25.3
80 mm	61,5	50.4	37.3
70 mm	61,1	53.6	39.9
60 mm	60,0	60.3	58.0
50 mm	62,3	62.8	59.8
40 mm	61,4	62.1	60.1
30 mm	62,2	62.6	63.4
20 mm	61,8	62.8	64.8
10 mm	60,9	62.5	64.3
0 mm	Acetylen C_2H_2	Propan C_3H_8	Ethan C_2H_6

Fig.1

Fig. 2



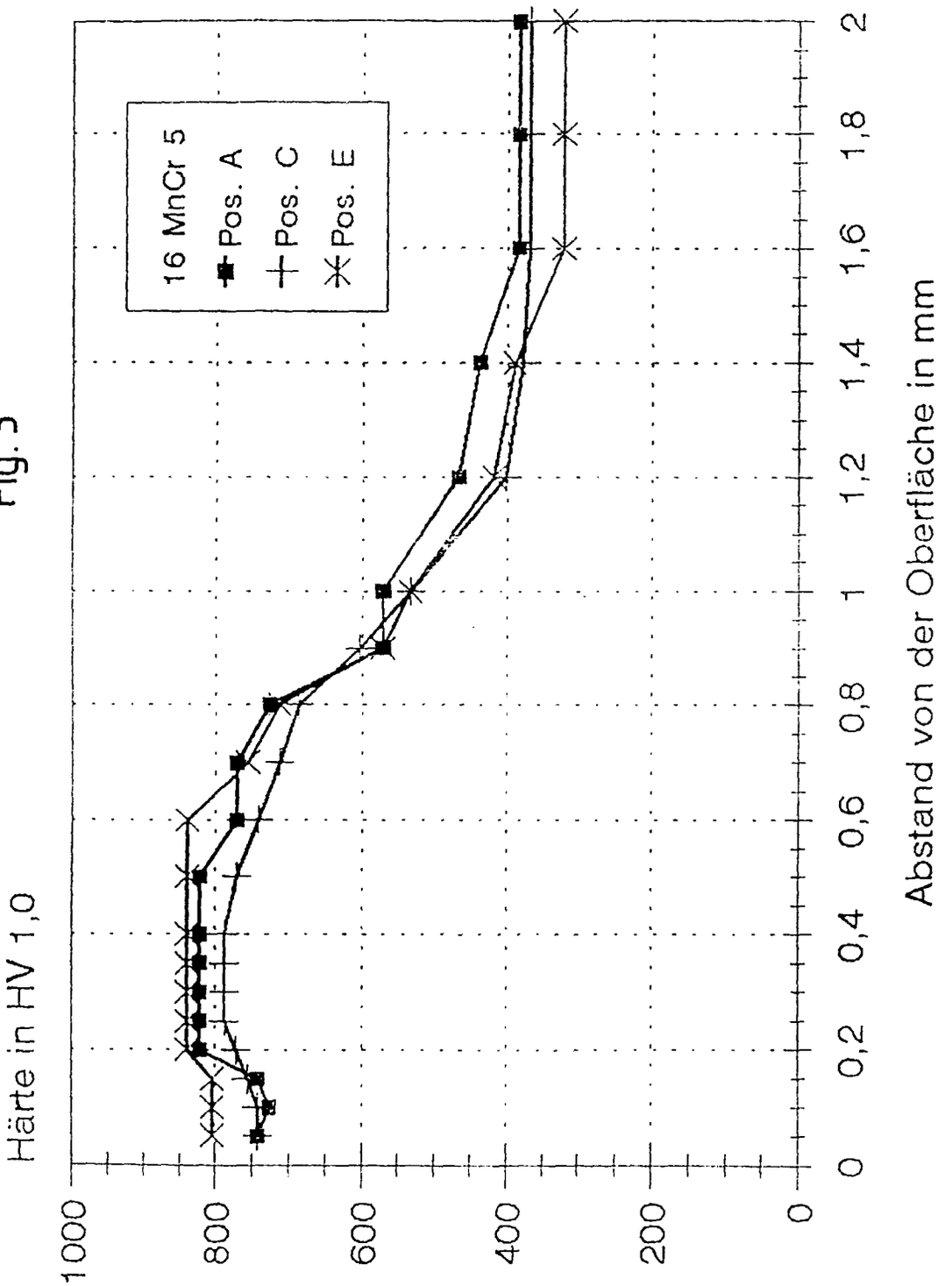

16 MnCr 5
Pos. A
Pos. C
Pos. E
Härte in HV 1,0
1000
800
600
400
200
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
Abstand von der Oberfläche in mm

Fig. 3

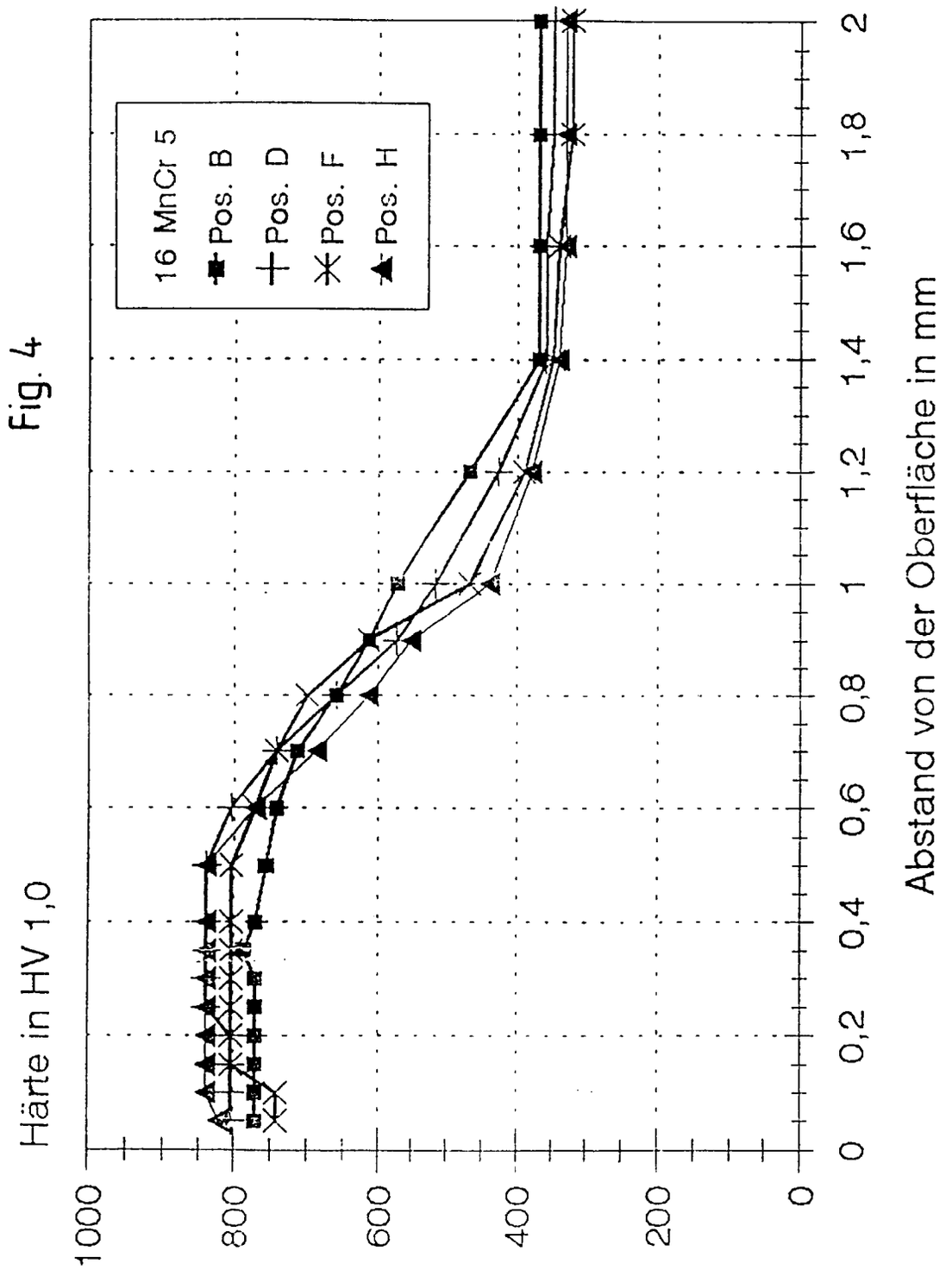

16 MnCr 5
Pos. B
Pos. D
Pos. F
Pos. H
Härte in HV 1,0
1000
800
600
400
200
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
Abstand von der Oberfläche in mm

Fig. 4

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 8860

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 96 30556 A (JH CORPORATION) * Seite 1 * ---	1,2	C23C8/22 C23C8/38
X	GB 2 261 227 A (THE UNIVERSITY OF HULL) * Ansprüche 1,10,14 * ---	1,2,5-7	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8010 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 80-17823C XP002046310 & SU 668 978 A (KRYLOV V S) , 28.Juni 1979 * Zusammenfassung * -----	1,3	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)

C23C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	10.November 1997	Elsen, D

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)