

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 947 600 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 8/22**

(21) Anmeldenummer: **99100982.0**

(22) Anmeldetag: **21.01.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.04.1998 DE 19815233**

(71) Anmelder:

**ALD Vacuum Technologies GmbH
63526 Erlensee (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schmitt, Günther
63454 Hanau (DE)**
- **Preisser, Friedrich Dr.
63654 Büdingen (DE)**

(54) **Verfahren zur Vakuumaufkohlung unter Behandlungsgas**

(57) Bei einem Verfahren zur Vakuumaufkohlung unter Behandlungsgas, bei der Stahl im Grobvakuum bei Gasdrücken bis zu etwa 20 mbar unter Verwendung von Propan (C₃H₈) als Kohlenstoffspender bei einer Temperatur von etwa 250 °C aufgekohlt wird, wird dem Propan Wasserstoffgas (H₂) in einem Verhältnis von etwa 1 : 1 bis etwa 1 : 2 (Wasserstoffüberschuß) zuge-mischt, wobei das Absaugen der Zersetzungsprodukte des Propans über einen mit der Behandlungskammer verbundenen Pumpstand erfolgt.

EP 0 947 600 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vakuumaufkohlung unter Behandlungsgas bei der Stahl im Grobvakuum bei Gasdrücken bis zu etwa 20 mbar unter Verwendung von Propan (C_3H_8) als Kohlenstoffspender bei einer Temperatur von etwa 950°C aufgekühlt wird.

[0002] Es ist bereits ein Verfahren zur Wärmebehandlung, insbesondere Aufkohlung, metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer Gasatmosphäre, bei dem die zugehörige Gasatmosphäre durch Umsetzung eines Kohlenwasserstoffgases, insbesondere von Erdgas oder Propan, mit einem weiteren, elementaren Sauerstoff enthaltenen Medium, insbesondere Luft, erzeugt wird bekannt (DE 43 43 927), wobei diese Umsetzung gegebenenfalls unterstützt durch eine Generator- oder Katalysatoreinrichtung beim oder im Ofen durchgeführt wird, und wobei bedarfsabhängig zusätzlich der Atmosphäre ein Anreicherungsmittel zur geeigneten Einstellung des Kohlenstoffpegels zugeführt wird, wobei zumindest während eines Abschnitts der Wärmebehandlung wenigstens teilweise anstelle des elementaren (nicht gebundenen), Sauerstoff enthaltenen Mediums Kohlendioxid (CO_2) zur Atmosphärenbildung herangezogen wird, wobei das Kohlendioxid in einer zur Umsetzung zu Behandlungsgasatmosphäre geeigneten Menge anstelle des entsprechend vermindert zugeführten, Sauerstoff enthaltenen Mediums zum jeweiligen Umsetzungsaggregat oder zum Ofen direkt zugeleitet wird.

[0003] Weiterhin ist ein Verfahren zum Gasaufkohlen von Eisenwerkstücken in einer Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) enthaltenen Aufkohlungsatmosphäre bei Temperaturen von 800 bis 1050 °C bekannt (DE 41 10 361), bei dem über wesentliche Zeitphasen der Aufkohlung eine Aufkohlungsatmosphäre mit einem CO -zu- H_2 -Verhältnis von größer als $\frac{1}{2}$ dadurch aufrechterhalten wird, daß eine Zirkulation von Aufkohlungsatmosphäre aus dem Aufkohlungsraum über eine Gastrennanlage mit Rückspeisung der CO -haltigen Fraktion in den Aufkohlungsraum durchgeführt wird und dies, bei Bedarf, durch parallele, geeignete Zugabe von CO aus einer eigenständigen CO -Quelle verstärkt wird oder daß dies allein durch geeignete Zugabe von CO aus einer eigenständigen CO -Quelle bewerkstelligt wird.

[0004] Bekannt ist schließlich ein Vakuumofen zur Wärmebehandlung einer Charge (DE 34 16 902) mit einem verschließbaren Stahlbehälter und einer in einer inneren Heizkammer befindlichen Heizeinrichtung und mit einem Gasgebläse sowie einer Gasleiteinrichtung zur Erzeugung einer Umwälzströmung durch die Heizkammer, wobei die Heizkammer unter Ausschluß des Gasgebläses verschließbar ist.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein besonders einfaches Verfahren zum Aufkohlen zu schaffen, bei dem preiswertes Propan als Kohlenstoffspender verwendet wird und bei dem insbesondere eine Verschmutzung der Anlage und der Saugpumpe durch kondensierte Zersetzungsprodukte des Propans vermieden wird.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Propan Wasserstoffgas in einem Verhältnis von 1 : 1 bis etwa 1 : 2 zugemischt wird, wobei das Absaugen der Zersetzungsprodukte des Propans über einen mit der Behandlungskammer verbundenen Pumpstand erfolgt.

[0007] Die Erfindung läßt die verschiedensten Ausführungsmöglichkeiten zu. Nachstehend sind einige Versuche beschrieben, die der Ermittlung des günstigsten Mischungsverhältnisses von Propan zu Wasserstoffgas betreffen.

[0008] Zum Zweck der Versuche wurde eine gezielte Prozeßgasabsaugung aus Grafitrohr in die Hartfilzwand der Behandlungskammer eines Vakuumofens ähnlich demjenigen nach der DE 34 16 902 eingebracht. Weiterhin wurde ein Gaseinlaß in das Gasaustrittsrohr installiert, durch den ein weiteres Gas eingelassen werden kann. Am Gasaustritt wurde ein 240 x 240 mm großes Stahlblech an der Kesselwand angebracht, um den Teerniederschlag an dieser Stelle zu kondensieren. Das Blech wurde bei jedem Versuch ausgetauscht. Durch eine visuelle Begutachtung der Teerkondensation wurde eine Wertung ermittelt.

[0009] Bei den Versuchen wurde Propan zweier Lieferanten verwendet. Die beiden Propansorten unterscheiden sich im Propangehalt.

Analyse der Gassorten, Angaben in Vol %			
Stoff	A	B	Angaben von Hispano Suiza
Propan	94,5	97,3	95,6
C3 Propen	3,7	< 0,1	0,3
C2 Ethan/Ethen	1,2	1,8	2,7
C1 Methan	< 0,1	< 0,1	
C4	0,6	0,8	1,4

EP 0 947 600 A2

(fortgesetzt)

Analyse der Gassorten, Angaben in Vol %			
Stoff	A	B	Angaben von Hispano Suiza
Butan/... \geq C5	< 0,1	< 0,1	

[0010] Das Gas von B entspricht in etwa dem Propan von Hispano Suiza.

[0011] Um die Wirkung von Wasserstoff auf die Teerbildung und die Aufkohlung zu prüfen, wurde bei einigen Versuchen Wasserstoff direkt in das Gasaustrittsrohr oder zusammen mit dem Propan direkt in die Heizkammer eingeleitet. Außerdem wurde die Propanmenge variiert.

[0012] Bei allen Versuchen wurde der 3 min. Gaseinlaß / 1 min. Gasauslaß-Zyklus bei max. 20 mbar Partialdruck gewählt.

[0013] Bei den Versuchen wurde weiterhin die Temperatur im Gasaustrittsrohr und auf dem Kondensationsblech gemessen.

[0014] Chargen für die Versuchsreihe:

[0015] Bei den Versuchen wurde entweder eine kleine Charge benutzt bestehend aus:

33 Zahnrädern mit Durchmesser außen 170 mm, Durchmesser 50 mm, h 40 mm, A 0,078 m², Gesamtoberfläche 2,5 m².

[0016] Diese Teile waren alle schon aufgekohlt und wurden immer wieder bei den Versuchen verwendet.

[0017] Oder eine große Charge benutzt bestehend aus:

300 Kugelhäfen mit Durchmesser außen 70 mm, Durchmesser 58 mm, h 36 mm, A 0,017 m², Gesamtoberfläche 5 m².

[0018] Diese Teile waren alle nicht aufgekohlt und wurden immer wieder nach dem Versuch ausgetauscht, also immer eine Charge mit nicht gekohlten Teilen.

Ergebnisse:

[0019] Es wurde die Teerkondensation auf dem Blech visuell begutachtet und in Gruppen eingeteilt.

Beschreibung der Versuche:

Versuch Nr. 1:

[0020]

Charge: kleine Charge gekohlte Teile 2,5 m²
ohne C-Probe

Behandlungsablauf: Heizen 930 C/Vak./40 min. Halten 930 C/Vak./25 min. Vak. Kohlen 930 C/40 min. ohne Diffusion
Kühlen: 2 bar N₂ (Stickstoffkühlung)

Begasung: Propan von A 13 l/min. in Heizkammer

Bewertung Kondensationsblech:

[0021] Gesamtblech mit Teer belegt, besonders an der Stelle, an der das Abgas auftrifft.

Versuch Nr. 2:

[0022]

Charge: kleine Charge gekohlte Teile 2,5 m²
ohne C-Probe

Behandlungsablauf: Heizen 930 C/Konv. Heizen/60 min.

EP 0 947 600 A2

Halten 930 C/Vak./20 min. mit probeweisem H₂-Einlaß Vak. Kohlen 930 C/40 min. ohne Diffusion
Kühlen: 2 bar N₂ (Stickstoffkühlung)

Begasung: Propan von A 13 l/min. in Heizkammer plus 10,5 l/min. Wasserstoff in Gasaustrittsrohr

5 Bewertung Kondensationsblech:

[0023] Gesamtblech mit Teer belegt, besonders an der Stelle, an der das Abgas auftrifft. An der Auftreffstelle sind auch Rußpartikel zu sehen.

10 Versuch Nr. 3:

[0024]

Charge: große Charge mit neuen Teilen 5 - 6 m², ca. 280 Schaltmuffen

15 Behandlungsablauf: Heizen 960 C/Konv. Heizen/90 min.
Halten 960 C/Vak./40 min. Vak. Kohlen 960 C/16 min. Diffusion 960 C/14 min. Absenken: 880 C/30 min. Kühlen: 2 bar N₂ (Stickstoff)

Begasung: Propan von A 17 l/min. in Heizkammer

20 Bewertung Kondensationsblech:

[0025] Teerbelag nur an der Gasauftreffstelle, ca. 70 % der Oberfläche sauber ohne Teerbelag.

Versuch Nr. 4:

25

[0026]

Charge: kleine Charge gekohlte Teile 2,5 m²
mit C-Probe

30 Behandlungsablauf: Heizen 930 C/Konv. Heizen/60 min.
Halten 930 C/Vak./15 min. Vak. Kohlen 930 C/40 min. Diffusion 930 C/55 min. Kühlen: 2 bar N₂ (Stickstoff)

Begasung: Propan von B 13 l/min. in Heizkammer plus Wasserstoff 13 l/min. in Heizkammer

35 Bewertung Kondensationsblech:

[0027] Gesamtblech dünn mit Teer belegt. An der Stelle, an der das Abgas auftrifft, ist der Teerbelag geringfügig stärker.

40 Kohlungswirkung:

[0028] Normal entsprechen der Behandlung. AT (0,35 % C) = 0,6 mm und Rand C = 0,77 %. Geprüft an einem Probolzen.

45 Versuch Nr. 5:

[0029]

Charge: große Charge neue Teile 5 m²
mit 4 C-Proben

50 Behandlungsablauf: Heizen 930 C/Konv. Heizen/60 min.
Halten 930 C/Vak./30 min. Vak. Kohlen 930 C/40 min. Diffusion 930 C/60 min. Kühlen: 2 bar N₂ (Stickstoff)

Begasung: Propan von A 4 l/min. in Heizkammer plus 13 l/min. in Heizkammer

55

Bewertung Kondensationsblech:

[0030] Gesamtblech ist ohne Teerbelag.

Kohlungswirkung:

[0031] Die 2 C-Proben am Chargenrand zeigen ein normales, der Behandlung entsprechendes Kohlungergebnis. AT (0,35 % C) 0,68 mm und Rand-C 0,81 - 0,83 %.

5 **[0032]** Die 2 C-Proben im Inneren der Charge zeigen eine verminderte Aufkohlung. AT (0,35 % C) 0,42 - 0,53 mm und Rand-C 0,42 - 0,50 %.

Resümee:

10 **[0033]** Die Teerbildung ist von der Chargenoberfläche und deren Bestreben Kohlenstoff aufzunehmen abhängig. Bei großen Chargen ist die Teerbildung eindeutig geringer.

[0034] Wasserstoff hat einen wesentlichen Einfluß, sofern Wasserstoff direkt mit dem Propan in die Heizkammer eingelassen wird. Wasserstoff im Gasaustrittsrohr hat keinen wesentlichen Einfluß. Die Kohlungswirkung läßt jedoch bei stark reduziertem Propan nach.

15 **[0035]** Weiterhin hat sich herausgestellt, daß die Teerkondensation nicht allein von der Temperatur abhängt. Auf dem Kondensationsblech kondensierte der Teer genauso wie auf der Kesselwand. Das Blech hatte eine Temperatur von 200 - 300 °C und die Kesselwand ca. 60 °C. Teer kondensiert bevorzugt an Auftreffstellen im heißen Gasaustrittsrohr in Form von Ruß, aber auch bevorzugt an Umlenkstellen.

20 Patentansprüche

1. Verfahren zur Vakuumaufkohlung unter Behandlungsgas, bei der Stahl im Grobvakuum bei Gasdrücken bis zu etwa 20 mbar unter Verwendung von Propan (C_3H_8) als Kohlenstoffspender bei einer Temperatur von etwa 250 °C aufgekohlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem Propan Wasserstoffgas (H_2) in einem Verhältnis von etwa 1 : 1 bis etwa 1 : 2 (Wasserstoffüberschuß) zugemischt wird, wobei das Absaugen der Zersetzungsprodukte des Pro-
25 pans über einen mit der Behandlungskammer verbundenen Pumpstand erfolgt.

30

35

40

45

50

55