(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 488 T2** 2004.04.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 859 067 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 488.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 301 161.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **17.02.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.08.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.05.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C23C 8/20**

(30) Unionspriorität:
4859797 18.02.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, GB

(73) Patentinhaber:
Dowa Mining Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Andrae Flach Haug, 83022 Rosenheim

(72) Erfinder:
Naito, Takeshi, Chiyoda-ku, Tokyo, JP; Wakatsuki, Akihiro, Chiyoda-ku, Tokyo, JP; Ogihara, Kouichi, Chiyoda-ku, Tokyo, JP; Nakahiro, Tadanori, Chiyoda-ku, Tokyo, JP; Inoue, Hideki, Chiyoda-ku, Tokyo, JP; Nakashima, Yoshio, Chiyoda-ku, Tokyo, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen und insbesondere auf ein Regelverfahren und eine Vorrichtung für die Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen zum Durchführen einer Gascarburierung, Carbonitrierung oder einer glühtemperaturgeregelten Wärmebehandlung etc.

[0002] In den herkömmlichen Wärmebehandlungsverfahren wie beispielsweise Gascarburieren von Metallen wird aus einer Mischung eines Gases der Kohlenwasserstoffgruppe mit Luft ein konvertiertes Gas (endothermisches Gas) durch Verwendung eines Konversionsgasgenerators des endothermischen Typs erzeugt, das endothermische Gas in einen Ofen eingeführt und ein Gas der Kohlenwasserstoffgruppe (angereichertes Gas) dem Ofen beigegeben, um ein vorbestimmtes Kohlenstoffpotential zu erhalten.

[0003] Kürzlich ist jedoch, um die Qualität zu erhöhen sowie die Behandlungszeit und die Betriebskosten zu verringern, ein Verfahren dergestalt vorgeschlagen worden, dass nicht der Gasgenerator verwendet wird, sondern ein Gas der Kohlenwasserstoffgruppe sowie ein Oxidationsgas direkt in den Ofen zur Durchführung der Carburierung eingeführt werden.

[0004] Ein derartiges Verfahren ist in den japanischen Patentanmeldungen mit den Offenlegungsnummern 54931/1979, 159567/1986 und 63260/1992 beschrieben.

[0005] UK-Patent Nr. 1543510 beschreibt ein Verfahren zum Carburieren von metallischen Werkstücken in einer gasförmigen, Sauerstoff und Methan enthaltenden Atmosphäre, wobei die Carburierung durch Regulieren des Methananteils in der Carburierungsatmosphäre gesteuert wird.

[0006] US-Patent Nr. 4372790 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Regulieren des Kohlenstoffgehalts einer im Wärmebehandlungsofen reagierenden Gasmischung. Die japanische Patentanmeldung Nr. 62243754 beschreibt eine Regeleinrichtung zur Regulierung des Kohlenstoffpotentials in der Carburierungsatmosphäre eines Ofens, bei der die Kohlenstoftkonzentration mittels der Schwankungen des CO-Gehalts in der Gasatmosphäre auf einen vorbestimmten Wert geregelt wird.

[0007] Jedoch verändert sich in dem direkten Carburierungsverfahren die Carburierungsgeschwindigkeit im großen Maße in Abhängigkeit von der Carburierungszeit und der Diffusionszeit. In der Carburierungszeit ist der Haupteffekt die direkte Zersetzung des Gases der Kohlenwasserstoffgruppe usw. (Rohgas) und in der Diffusionszeit ist der Haupteffekt die Boudouard-Reaktion.

[0008] In der Carburierungszeit ist der Grad der Zersetzung verschieden, je nach der Menge des direkt in den Ofen einzuführenden Gases der Kohlenwasserstoffgruppe sowie aufgrund der Temperatur der Atmosphäre im Ofen und der Art der im Ofen zu behandelnden Güter. Als Ergebnis wird sich das überschüssige, zur Carburierung nicht benötigte Gas der Kohlenwasserstoffgruppe als Ruß im Ofen ansammeln oder die zu behandelnden Güter werden verrußen.

[0009] Wird die Wärmebehandlung im Bereich der Verrußung durchgeführt, so wird der Sauerstoffsensor eine kurze Nutzungsdauer haben.

[0010] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Beseitigung der obigen Mängel.

[0011] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen, welches die folgenden Schritte aufweist: Durchführen einer Carburierung, während ein Gas der Kohlenwasserstoffgruppe sowie ein Oxidationsgas in den Ofen eingespeist werden, und Abstellen der Zufuhr des Gases der Kohlenwasserstoffgruppe, wenn die Menge des im Ofen zurückbleibenden CH_4 von abnehmend auf zunehmend wechselt.

[0012] Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen, welches die folgenden Schritte aufweist: Durchführen einer Carburierung, während ein Gas der Kohlenwasserstoffgruppe sowie ein Oxidationsgas in den Ofen eingespeist werden, und Abstellen der Zufuhr des Gases der Kohlenwasserstoffgruppe, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs im Ofen einen vorbestimmten Wert erreicht.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Regelvorrichtung zur Regulierung der Atmosphäre in einem Ofen, aufweisend einen Ofen, eine Heizeinrichtung zum Heizen des Ofeninneren, Einrichtungen zum Messen des Partialdrucks von Sauerstoff und des Partialdrucks von CH_4 im Ofen, Einrichtungen zum Einführen eines Gases der Kohlenwasserstoffgruppe und eines Oxidationsgases in den Ofen sowie Einrichtungen zum Steuern der in den Ofen einzuführenden Mengen des Gases der Kohlenwasserstoffgruppe und des Oxidationsgases.

[0014] In der vorliegenden Erfindung werden eine Kohlenstoffatome enthaltende Flüssigkeit wie beispielsweise Alkohol oder Gase wie beispielsweise Acetylen, Methan, Propan oder Butan, welche Kohlenwasserstoff als Hauptbestandteil enthalten, davon vorzugsweise Methan, Propan oder Butan, als Gas der Kohlenwasserstoffgruppe verwendet.

[0015] In der vorliegenden Erfindung ist das Oxidationsgas Luft oder CO_2-Gas.

[0016] Die vorstehenden Aufgaben sowie weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden konkreteren Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, wie in den dazugehörenden Zeichnungen dargestellt, ersichtlich.

[0017] **Fig.** 1 zeigt eine Ansicht zur Darstellung des Regelverfahrens und der Vorrichtung für die Atmos-

phäre in einem Wärmebehandlungsofen gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0018] **Fig.** 2 zeigt ein Diagramm zur Erläuterung der Beziehung zwischen der effektiven Härtetiefe und der Carburierungszeit in Abhängigkeit vom Kohlenstoffpotential.

[0019] **Fig.** 3 zeigt ein Diagramm zur Erläuterung der Beziehung zwischen der Menge an restlichem CH_4 und der Carburierungszeit in Abhängigkeit von der Menge des zugeführten angereicherten Gases.

[0020] **Fig.** 4 zeigt ein Diagramm zur Erläuterung der Beziehung zwischen der Menge an nicht zersetztem restlichem CH_4 und der Menge des zugeführten C_4M_{10} in Abhängigkeit von der Carburierungszeit.

[0021] **Fig.** 1 zeigt eine Regelvorrichtung für einen Wärmebehandlungsofen gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0022] In der **Fig.** 1 bezeichnet das Bezugszeichen **1** den Ofenmantel, **2** bezeichnet die feuerfeste Ausmauerung, die den Ofenmantel **1** bildet, **3** bezeichnet ein Gebläse zum Umwälzen der Atmosphäre im Ofen, 4 bezeichnet eine Heizeinrichtung, **5** bezeichnet ein Thermoelement zum Überwachen der Temperatur im Ofen, **6** bezeichnet einen Sensor vom Zirkonium-Typ zum Erfassen des Partialdrucks eines beispielsweise festen elektrolytischen Sauerstoffs, der direkt in den Ofen eingebracht wird, **8** bezeichnet eine Röhre zum Messen des Partialdrucks von CH_4, **10** bezeichnet einen Analysator zum Analysieren des Partialdrucks von CH_4, **11** bezeichnet ein Rohr zum Einleiten von Gas der Kohlenwasserstoffgruppe in den Ofen, **12** bezeichnet ein ins Rohr **11** eingesetztes Steuerventil, **13** bezeichnet ein Rohr zum Einleiten von Oxidationsgas in den Ofen, **14** bezeichnet ein ins Rohr **13** eingesetztes Steuerventil, **15** bezeichnet eine Betriebsvorrichtung für das Kohlenstoffpotential und **16** bezeichnet ein Steuergerät zum Versorgen der Ventile **12** und **14** mit Steuersignalen.

[0023] **Fig.** 2 zeigt die Beziehung zwischen der effektiven Härtetiefe und der Carburierungszeit in Abhängigkeit vom Kohlenstoffpotential.

[0024] Es ist allgemein bekannt und in der **Fig.** 2 gezeigt, dass die Carburierung in einem kürzeren Zeitraum abgeschlossen werden kann, wenn das Kohlenstoffpotential während der Carburierungszeit höher ist, und dass es nicht empfehlenswert ist, die Wärmebehandlung im schraffierten Rußbereich des Gleichgewichtsdiagramms der Fe-C Gruppe durchzuführen, welches in der **Fig.** 2 dargestellt ist.

[0025] Es ist besser, eine große Menge angereichertes Gas (Gas der Kohlenwasserstoffgruppe) zum Erhöhen des Kohlenstoffpotentials zuzuführen. Wie in der **Fig.** 3 gezeigt, wird in jedem der Fälle, wenn die zu behandelnden Güter 150 kg schwer sind und C_4H_{10} Gas mit 2,5 Liter/Minute eingeleitet wird (Fall A), C_4H_{10} Gas mit 1,4 Liter/Minute eingeleitet wird (Fall B) oder C_4H_{10}-Gas mit 1,0 Liter/Minute eingeleitet wird (Fall C), die Menge an restlichem CH_4 verringert und dann mit der Zeit erhöht, so dass die Güter verrußen. Wird jedoch C_4H_{10} Gas mit 0,5 Liter/Minute eingeleitet (Fall D), dann ist die Menge an restlichem CH_4 im Wesentlichen konstant, so dass die Güter nicht verrußen. Es ist zu berücksichtigen, dass in den Fällen (A), (B) und (C) die Menge an zugeführtem C_4H_{10} Gas groß ist und folglich ein gewisser Kohlenstoffbetrag nicht vom Stahl absorbiert werden kann, wodurch sich die Menge an unzersetztem restlichem CH_4 erhöht, im Fall (D) aber der gesamte Kohlenstoff vom Stähl aufgenommen wird. Somit kann das Auftreten von Verrußung durch Analyse und Steuerung der Menge des restlichen CH_4 verhindert werden.

[0026] In der vorliegenden Erfindung wird daher die Menge des restlichen CH_4 durch den Analysator **10** analysiert und, wenn sich die Menge des restlichen CH_4 von abnehmend auf zunehmend verändert, die Zufuhr von Gas der Kohlenwasserstoffgruppe C_xH_y durch Schließen des Steuerventils **12** abgestellt, so dass eine Zunahme der Menge des restlichen CH_4 verhindert wird.

[0027] Wie aus dem Gleichgewichtsdiagramm der Fe-C Gruppe ersichtlich ist, kann das Auftreten von Verrußung durch Messen des Partialdrucks des Sauerstoffs verhindert werden, welcher der maximalen festen Kohlenstofflösung entspricht, da die maximale feste Kohlenstofflösung bei einer bestimmten Temperatur konstant ist.

[0028] In der vorliegenden Erfindung wird dementsprechend der Ausgabewert des den Sauerstoffpartialdruck erfassenden Sensors **6** gemessen, um den Partialdruck des Sauerstoffs in Erfahrung zu bringen, und das Steuerventil **12** wird geschlossen, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs einen vorbestimmten Wert erreicht, um so das Auftreten von Verrußung zu verhindern.

[0029] Des Weiteren kann in der vorliegenden Erfindung das Steuerventil **12** auch zu einem früheren Zeitpunkt geschlossen werden, entweder wenn der Partialdruck des Sauerstoffs einen vorbestimmten Wert erreicht oder der Partialdruck des CH_4 einen vorbestimmten Wert erreicht, indem die Messungen des Partialdrucks des Sauerstoffs und die Messungen des Partialdrucks des CH_4 zur gleichen Zeit durchgeführt werden (Ausführungsform 1).

[0030] Verwendet wird ein Einsatzofen, in den die zu behandelnden Güter von 150 kg eingeführt werden, und der Carburierungsvorgang wird für vier Stunden bei 930°c unter Verwendung von C_4H_{10} als Gas der Kohlenwasserstoffgruppe sowie CO_2 als Oxidationsgas durchgeführt.

[0031] Wie in der **Fig.** 3 gezeigt, erhöht sich die Menge von CH_4 mit der Zeit, falls mehr als 1,0 Liter/Minute an Butan als Gas der Kohlenwasserstoffgruppe hinzugefügt werden. Dies bedeutet, dass das restliche CH_4 nicht zersetzt wird und sich im Ofen ansammelt, wodurch sich die Verrußung beschleunigt.

[0032] **Fig.** 4 zeigt die Beziehung zwischen der Menge des im Ofen zurückbleibenden CH_4 und der Menge des zugeführten C_4M_{10} in Abhängigkeit von der Carburierungszeit, falls keine Verrußung aufgetreten ist. Aus der **Fig.** 4 ist ersichtlich, dass es zu ei-

ner Verrußung kommt, wenn die Menge des zugeführten Gases der Kohlenwasserstoffgruppe **2**,**5** Liter/Minute beträgt, aber das Auftreten der Verrußung verhindert werden kann, wenn die Einleitung des Gases der Kohlenwasserstoffgruppe gemäß der vorliegenden Erfindung abgestellt wird.

[0033] Als Gas der Kohlenwasserstoffgruppe werden eine Kohlenstoffatome enthaltende Flüssigkeit wie beispielsweise Alkohol oder Gase wie beispielsweise Acetylen, Methan, Propan oder Butan, welche Kohlenwasserstoff als Hauptbestandteil enthalten, davon vorzugsweise Methan, Propan oder Butan, verwendet.

[0034] Luft oder CO_2-Gas wird als Oxidationsgas verwendet.

[0035] Wie oben erwähnt, kann erfindungsgemäß das Auftreten von Verrußung im Voraus verhindert werden, indem die Menge des zuzuführenden Gases der Kohlenwasserstoffgruppe entsprechend dem Partialdruck des CH_4 und dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre der Wärmebehandlung für die Gascarburierung, Carbonitrierung oder Glühbehandlung reguliert wird.

[0036] Während die Erfindung besonders mit Verweis auf ihre bevorzugten Ausführungsformen gezeigt und beschrieben worden ist, ist für den Fachmann klar, dass verschiedene Änderungen in Form und Detail möglich sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen, wie er in den beigefügten Ansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen, welches die folgenden Schritte aufweist:
Durchführen einer Carburierung, während ein Gas der Kohlenwasserstoffgruppe sowie ein Oxidationsgas in den Ofen geleitet werden, und
Abstellen der Versorgung mit dem Gas der Kohlenwasserstoffgruppe, wenn die Menge des im Ofen zurückbleibenden CH_4 von abnehmend auf zunehmend wechselt.

2. Verfahren zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen, welches die folgenden Schritte aufweist:
Durchführen einer Carburierung, während ein Gas der Kohlenwasserstoffgruppe sowie ein Oxidationsgas in den Ofen geleitet werden, und
Abstellen der Versorgung mit dem Gas der Kohlenwasserstoffgruppe, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs im Ofen einen vorbestimmten Wert erreicht.

3. Verfahren zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, des Weiteren den Schritt aufweisend, dass die Versorgung mit dem Gas der Kohlenwasserstoffgruppe abgestellt wird, falls entweder das restliche CH_4 von abnehmend auf zunehmend wechselt oder der Partialdruck des Sauerstoffs im Ofen einen vorbestimmten Wert erreicht, je nachdem, was früher eintritt.

4. Verfahren zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei eine Kohlenstoffatome enthaltende Flüssigkeit wie beispielsweise Alkohol oder Gase wie beispielsweise Acetylen, Methan, Propan oder Butan, welche Kohlenwasserstoff als Hauptbestandteil enthalten, davon vorse Methan, Propan oder Butan, als Gas der Kohlenwasserstoffgruppe verwendet werden.

5. Verfahren zur Regulierung der Atmosphäre in einem Wärmebehandlungsofen nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei das Oxidationsgas Luft oder CO_2-Gas ist.

6. Verwendung einer Vorrichtung zur Regulierung der Atmosphäre in einem Ofen, aufweisend einen Ofen (**1**), eine Heizeinrichtung (**4**) zum Heizen des Inneren des Ofens (**1**), Einrichtungen (**6**,**8**) zum Messen des Partialdrucks von Sauerstoff und des Partialdrucks von CH_4 im Ofen (**1**), Einrichtungen (**11**,**13**) zum Einführen eines Gases der Kohlenwasserstoffgruppe und eines Oxidationsgases in den Ofen (**1**) und Einrichtungen (**12**,**14**) zum Steuern der in den Ofen (**1**) einzuführenden Mengen des Gases der Kohlenwasserstoffgruppe und des Oxidationsgases, wobei die Einrichtungen zum Steuern der Mengen des Gases aus der Kohlenwasserstoffgruppe sowie des Oxidationsgases Einrichtungen umfassen, um die Versorgung mit dem Gas der Kohlenwasserstoffgruppe und/oder mit dem Oxidationsgas abzustellen, wenn die Menge des restlichen CH_4 von abnehmend auf zunehmend wechselt oder der Partialdruck des Oxidationsgases einen vorbestimmten Wert erreicht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

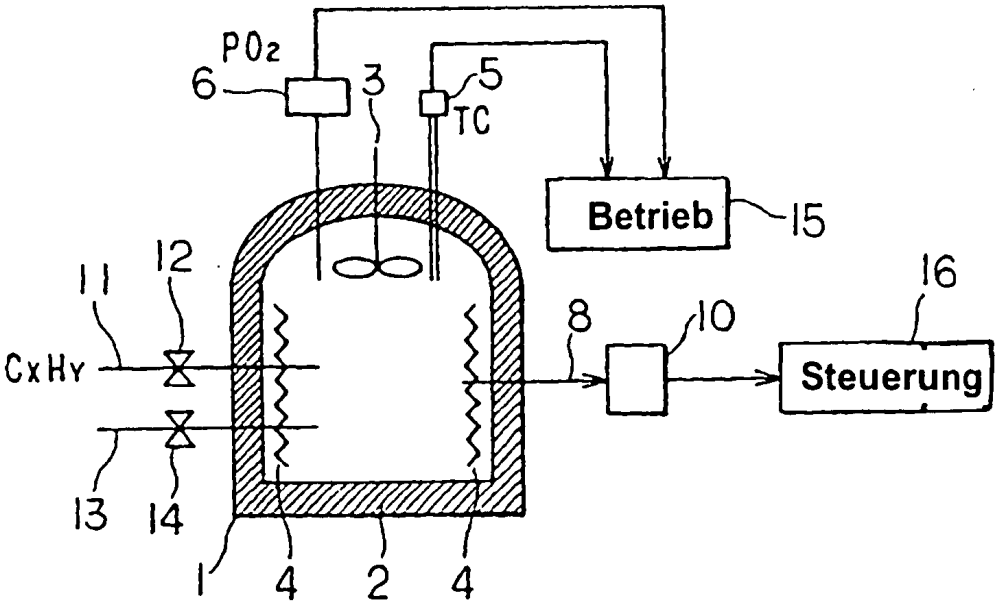


FIG. 2

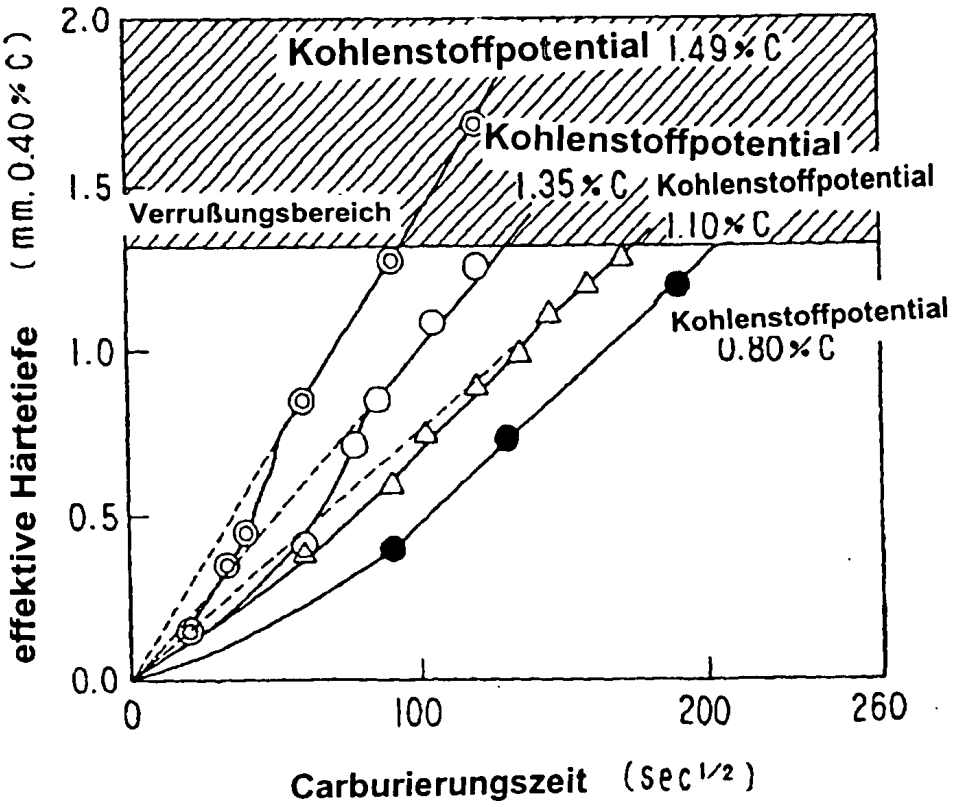


FIG. 3

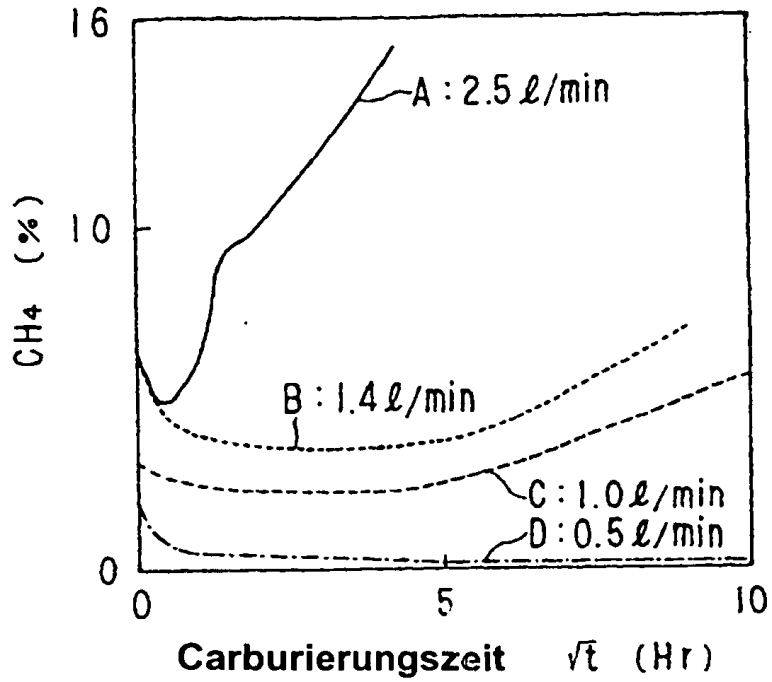
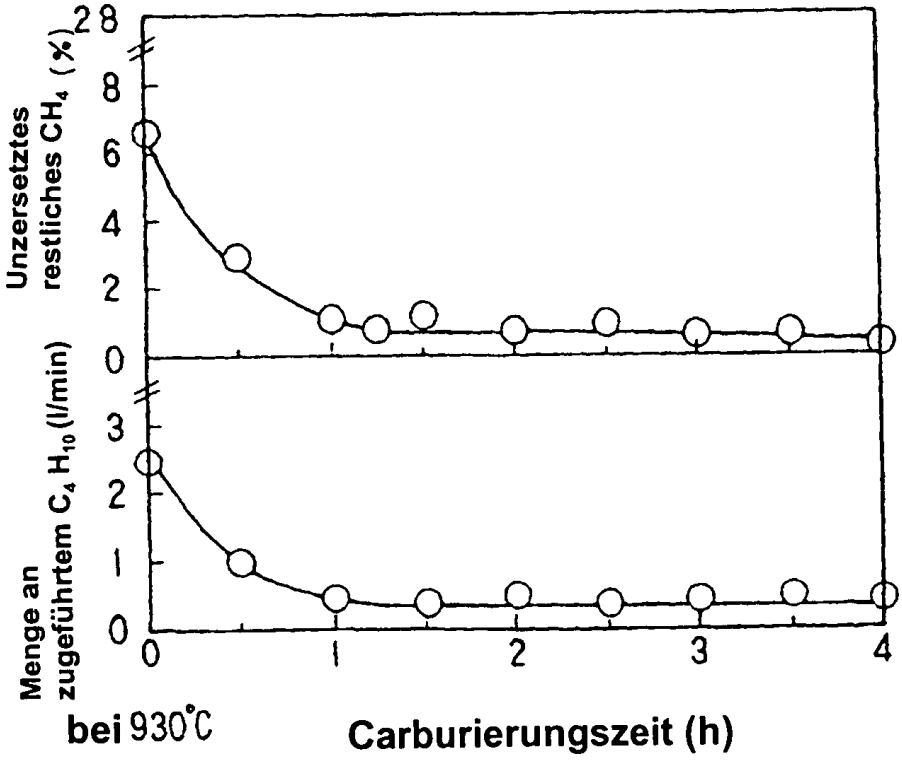

16
10
0
CH4 (%)
A : 2.5 ℓ/min
B : 1.4 ℓ/min
C : 1.0 ℓ/min
D : 0.5 ℓ/min
0
5
10
Carburierungszeit √t (Hr)

FIG. 4


Unzersetztes restliches CH4 (%)
28
8
6
4
2
0
Menge an zugeführtem C4 H10 (l/min)
3
2
1
0
0
1
2
3
4
bei 930°C
Carburierungszeit (h)