

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2149/94

(51) Int.Cl.⁶ : **C23C 8/20**
C23C 8/22

(22) Anmeldetag: 21.11.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1996

(45) Ausgabetag: 25.11.1996

(30) Priorität:

24.11.1993 DE 4340060 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT
D-65189 WIESBADEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUM GASAUFGKOHLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre, bei dem die Atmosphäre auf der Basis eines dem Ofen zugeführten, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere von Methanol, sowie auf der Basis von Stickstoff gebildet wird, wobei zusätzlich ein Anreicherungs- mittel zur Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpegels eingebracht wird. Zur Erzielung einer Aufkohlungsatmo- sphäre mit einer anfänglich hohen Kohlenstoffübergangszahl wird vorgeschlagen, daß zumindest in einem Teil der besag- ten Anfangsphase dem Ofen Kohlendioxid oder Sauerstoff oder ein Sauerstoff/ Luft-Gemisch sowie - dazu korreliert - vermehrt Anreicherungs- mittel zugeführt und anderseits gleichzeitig die N₂-Zugabe entsprechend vermindert wird, während in der späteren Prozeßphase, in der die Kohlen- stoffdiffusion für die Aufkohlung bestimmend wird, die Koh- lendioxid- oder Sauerstoffzufuhr sowie die gesteigerte Zufuhr von Anreicherungs- mittel unter Einschaltung der Stickstoffzufuhr wieder abgestellt wird.

AT 401 655 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre, bei dem die Atmosphäre auf der Basis eines dem Ofen zugeführten, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere von Methanol, sowie auf der Basis von Stickstoff gebildet wird, wobei zusätzlich ein Anreicherungsmittel zur Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpotentials (-pegels) eingebracht wird, und bei dem in der Anfangsphase des Aufkohlungsprozesses, in der eine rasche Kohlenstoffaufnahme des Werkstücks gegeben ist, eine Atmosphäre mit einer hohen Kohlenstoffübergangszahl ausgebildet wird.

Ein Verfahren, wie es eben beschrieben wurde, ist beispielsweise aus der EP-B1 0 063 655 bekannt. Dort wird unter anderem auf der Basis von Methanol und Stickstoff eine in zwei Phasen gegliederte Aufkohlung vorgeschlagen, bei der in der Anfangsphase der Aufkohlung eine reine Methanol-Spaltgasatmosphäre vorgesehen wird und in späteren Phasen der Aufkohlung zu einer Stickstoff-Methanol-Atmosphäre übergegangen wird. Dies hat den Vorteil eines erhöhten Kohlenstoffübergangs in der Anfangsphase einer Aufkohlung mit der Konsequenz eines insgesamt beschleunigten Aufkohlungsablaufes, wobei ohne Verminderung dieses Geschwindigkeitsvorteils in späteren Phasen der Aufkohlung die kostengünstigere Stickstoff-Methanol-Atmosphäre eingesetzt wird (siehe EP 0 063 655 B1, insbes. Anspruch 1 und Seite 3, Zeilen 16 - 32).

Ferner ist aus der DE 41 10 361 A1 ein in die gleiche Richtung zielendes Verfahren zum Gasaufkohlen bekannt, bei dem über wesentliche Zeitphasen einer Aufkohlung hinweg und insbesondere am Aufkohlungsbeginn eine Atmosphäre mit einem CO-zu-H₂-Verhältnis von größer 1 zu 2 aufrechterhalten wird. Das CO-zu-H₂-Verhältnis ist ein Maß für den Kohlenstoffübergang, wobei ein CO-zu-H₂-Verhältnisses von etwa 1 zu 1 sehr günstig ist. Ein solches CO-zu-H₂-Verhältnis wird gemäß der DE-A1 einerseits durch Rezirkulation von der Aufkohlung abfließendem, abgetrenntem CO ausgeführt und andererseits durch eine geeignet dosierte Zugabe von CO aus einer CO-Quelle bewerkstelligt (siehe z.B. Anspruch 1).

Nähere Erläuterungen hinsichtlich der Geschwindigkeit des Aufkohlungsprozesses bei einer Gasaufkohlung und allgemein zu den Ablaufmechanismen bei einer Gasaufkohlung sind ferner beispielsweise dem Fachartikel "Grundsätzliche Voraussetzungen für die Verringerung des Gasverbrauchs bei der geregelten Gasaufkohlung" aus HTM 35 (1980) 5, Seiten 230 - 237, insbes. Seite 231 entnehmbar. Dort wird klar, weshalb sich mit den Verfahren gemäß der EP 0 063 655 und der DE 41 10 361 eine relativ schnelle Aufkohlung erzielen lassen, während sich mit Verfahren, die mit stickstoffhaltigen Atmosphären arbeiten, langsamere Aufkohlungen ergeben.

Jedoch weisen die angesprochenen, "schnellen" Aufkohlungsverfahren jeweils auch Nachteile auf. Ein Nachteil bei dem aus der EP 0063 655 bekannten Verfahren besteht darin, daß dabei in der Anfangsphase der Aufkohlung, in der bei diesem Verfahren kein Stickstoff zur Atmosphärenbildung zugesetzt wird, kein Verdünnungsmedium für das Methanol zur Verfügung steht. Außerdem wird mit der anfänglich reinen Methanol-Spaltgasatmosphäre lediglich ein CO-zu-H₂-Verhältnis von 1 zu 2 erreicht und somit kein Optimum erzielt. Andererseits ist für die Vorgehensweise gemäß der DE 41 10 361 entweder ein nicht unerheblicher apparativer Aufwand zu treiben oder zumindest teures Kohlenmonoxid-Liefergas bereitzustellen.

Ferner sind auch die allgemein gängigen und bekannten Verfahren mit stickstoffhaltigen Schutzgasen, wie etwa das traditionelle Endogasverfahren mit Schutzgasbildung aus Erdgas und Luft oder das synthetische Endogasverfahren auf der Basis von Stickstoff und Methanol, zwar aus Gründen der einfachen Durchführbarkeit und aus Kostengründen günstig, sie stellen jedoch vor dem Hintergrund gerade theoretischer Kenntnisse eindeutig nicht das Optimum dar. Somit ergibt sich, daß gerade bei Aufkohlungen durchaus noch Verbesserungswünsche vorhanden sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabenstellung zugrunde, ein Aufkohlungsverfahren anzugeben, bei dem mit möglichst einfachen Mitteln und möglichst geringem Kostenaufwand eine schnelle und auch ansonsten vorteilhafte Aufkohlung erzielt wird.

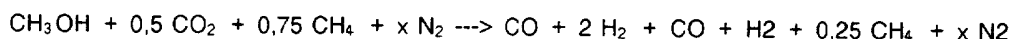
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der Initialisierungsphase der Aufkohlung der jeweiligen Werkstücke eine Atmosphäre mit einer hohen Kohlenstoffübergangszahl dadurch ausgebildet wird, daß zumindest in einem Teil dieser Phase dem Ofen

Kohlendioxid oder Sauerstoff

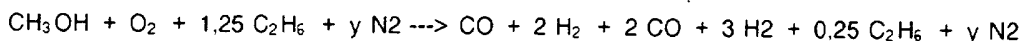
oder ein Sauerstoff Luft-Gemisch sowie - korreliert dazu - vermehrt Anreicherungsmittel zugeführt wird, während andererseits gleichzeitig die N₂-Zugabe entsprechend vermindert wird, und daß in der späteren Prozeßphase, in der die Kohlenstoffdiffusion für die Aufkohlung bestimmend wird, die Kohlendioxid- oder Sauerstoffzufuhr sowie die gesteigerte Zufuhr von Anreicherungsmittel unter Vergrößerung der Stickstoffzufuhr wieder abgestellt wird.

Die erfindungsgemäße CO₂- oder O₂-Zufuhr in der Anfangsphase einer Aufkohlung in Verbindung mit der erhöhten Zufuhr von Anreicherungsmittel, z.B. Erdgas (= Methan) oder Äthan, führt im Falle der

Atmosphärenbildung durch Methanol beispielsweise zu folgendem Ergebnis:

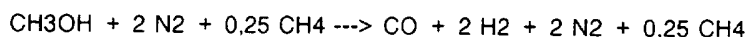


5 oder



Demgegenüber wird in vorbekannter Weise eine entsprechende Atmosphäre z.B. durch

10



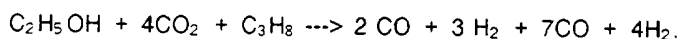
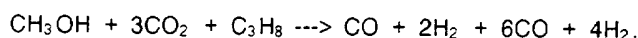
gebildet. Die erfindungsgemäße Zuführung von CO_2 oder O_2 anstelle von N_2 sowie die erhöhte Zufuhr von Anreicherungsgas führt also dazu, daß - da CO_2 oder O_2 im Gegensatz zu N_2 aktiv an der Atmosphärenbildung teilnehmen - zusätzlich CO und H_2 gebildet werden. Dabei ergibt sich weiters, daß ein für die Aufkohlungskinetik vorteilhaftes CO -zu- H_2 -Verhältnis von größer 1 zu 2 zustande kommt. Dies kommt in einer verbesserten C-Übergangszahl β einer solche Aufkohlungsatmosphäre zum Ausdruck (β hängt vom CO -zu- H_2 -Verhältnis ab und ist bei einem Verhältnis von 1 zu 1 maximal).

Diese Kohlenstoffübergangszahl β einer Atmosphäre ist für eine Aufkohlung und vor allem deren Initialisierungsphase von großer Bedeutung, da in dieser anfänglichen Phase das jeweilige Werkstück noch die relativ niedrigsten C-Anteile in der Oberflächenschicht aufweist und daher die C-Aufnahme eines Werkstücks in dieser Phase sehr wesentlich von der C-Anlieferung abhängt, für die die C-Übergangszahl ein Maß ist. In zeitlich später liegenden Abschnitten einer Aufkohlung tritt die Bedeutung dieser C-Übergangszahl allerdings immer mehr in den Hintergrund, da dann die Randschicht der aufzukohlenden Werkstücke einen abgesättigten Kohlenstoffgehalt erreicht hat und die Aufkohlungsgeschwindigkeit in dieser Phase von der Abdiffusion des Kohlenstoffs von der Oberfläche ins Werkstückinnere dominiert wird. Daher ist in späteren Phasen einer Aufkohlung die C-Übergangszahl β für die Aufkohlungsgeschwindigkeit nicht mehr von so großer Bedeutung, und es kann, wie auch erfindungsgemäß vorgesehen, auf eine Atmosphäre mit niedrigerer β -Zahl umgestellt werden.

Gemäß der Erfindung wird dazu die CO_2 - oder O_2 -Zufuhr sowie die gesteigerte Zufuhr von Anreicherungsmittel abgestellt und gleichzeitig mit der Einspeisung von Stickstoff etwa gemäß der oben angegebenen Gleichung begonnen. Damit wird dann eine stickstoffhaltige Endogasatmosphäre erhalten, die, wie auch andere stickstoffverdünnte Atmosphären, problemlos mit üblichen Anlagenausrüstungen einstellbar und regelbar ist. Hierbei bleiben allerdings die in der Initialisierungsphase gewonnenen Geschwindigkeitsvorteile erhalten.

Ebenso vorteilhafte Bedingungen wie mit den oben angeführten Ausgangsmitteln ergeben sich gemäß der Erfindung auch im Falle des Einsatzes von Propan als Anreicherungsgas, wobei im übrigen wiederum Methanol oder z.B. auch Äthanol das Ausgangsmittel für die Aufkohlungsatmosphäre sein kann. Hierbei ergeben sich Atmosphären gemäß folgenden Gleichungen:

40



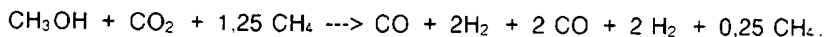
In diesen Fällen ergibt sich also ein CO -zu- H_2 -Verhältnis von 7 : 6 bzw. 9 : 7, welches dem optimalen Verhältnis von 1:1 sehr nahe kommt. Ähnliche Ergebnisse sind auch noch mit anderen atmosphärenbildenden, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen sowie auch mit entsprechenden, anderen Anreicherungsmitteln erzielbar.

Für die Kohlenstoffübertragung einer Gasatmosphäre ist neben dem Mengenverhältnis des Kohlenmonoxids zum Wasserstoff auch der Stickstoffgehalt der Atmosphäre wesentlich. Die größten Vorteile hinsichtlich des die gesamte Aufkohlung einleitenden Kohlenstoffüberganges wird mit einer Atmosphäre erzielt, die keinerlei Stickstoff enthält. Daher wird gemäß der Erfindung in der betreffenden Initialisierungsphase bevorzugt eine vollständig stickstofffreie Atmosphäre vorgesehen. Dies wird dadurch bewerkstelligt, daß die grundsätzlich vorgesehene Stickstoffzugabe in dieser Phase vollständig abgestellt wird und stattdessen eine entsprechende Menge Kohlendioxid und eine dazu korreliert erhöhte Menge Anreicherungsmittel zugeführt wird. Auf diese Weise ergibt sich eine vollkommen stickstofffreie Aufkohlungsatmosphäre mit günstigem CO -zu- H_2 -Verhältnis, die hinsichtlich der bekannten Kriterien für die Erhöhung der Aufkohlungsgeschwindigkeit nahezu ein Optimum darstellt.

Anhand eines Ausführungsbeispiels wird die Erfindung im folgenden näher erläutert:

Stahlwerkstücke, beispielsweise Zahnräder, sollen in einer in einer etwa zweistündigen Aufkohlungsbehandlung mit einer Einhärtungstiefe von ca. 0,8 mm aufgekocht werden. Dies kann grundsätzlich etwa in einem Kammerofen erfolgen, der üblicherweise zum Beispiel mit einer auf der Basis von Stickstoff und Methanol hergestellten Behandlungsatmosphäre betrieben wird. Beispielsweise wird eine solche Atmosphäre durch zerstäubendes Eindüsen des flüssigen Methylalkohols in den aufgeheizten Ofenraum erzeugt, wobei das Stickstoffgas als Zerstäubungsmittel dient. Dabei wird eine N₂ sowie CO und H₂ enthaltende Trägergasatmosphäre erhalten, die ein CO-zu-H₂-Verhältnis von 1 zu 2 aufweist und ansonsten einen in größeren Bereichen frei wählbaren N₂-Gehalt besitzen kann. Sehr häufig wird jedoch auf diesem Wege eine sogenannte synthetische Endogasatmosphäre mit 20% CO, 40% H₂ und 40% N₂ vorgesehen. Bei einer mittleren Ofengröße sind für einen effektiven Aufkohlungsablauf mit dieser Atmosphäre beispielsweise etwa 10 Kubikmeter (cbm) Gas pro Stunde zu bilden. Im Falle einer Endogasatmosphäre sind dazu etwa 3,5 l Methanol und 4 cbm Stickstoffgas pro Stunde dem beheizten Ofen zuzuführen. Über diese grundsätzliche Atmosphärenbildung hinaus ist die Einstellung dieser Atmosphäre hinsichtlich des C-Pegels erforderlich. Dazu ist die Zugabe eines Anreicherungsgases, z.B. von Erdgas, notwendig, welche bei der beschriebenen 10-cbm-Endogasatmosphäre mit etwa 0,25 cbm pro Stunde anzusetzen ist. Diese Zugabe erfolgt üblicherweise geregelt. Beim gesamten Aufkohlungsprozeß sind ferner günstigerweise Ofentemperaturen im Bereich von 800 bis 1050 °C, vorzugsweise Temperaturen von 850 bis 950 °C, einzustellen. Eine in vorbekannter Weise gefahrene Aufkohlung würde dann z.B. in der Weise ausgeführt, daß die beschriebene Stickstoff-Methanol-Endogasatmosphäre mit geeigneter C-Pegeleinstellung über einen gesamten Aufkohlungsprozeß gleichbleibend aufrechterhalten würde.

Gemäß der Erfindung wird jedoch ein Aufkohlungsprozeß wie folgt durchgeführt: Grundsätzlich wird erfindungsgemäß zwar wiederum die Bildung einer Stickstoff-Methanol-Atmosphäre, beispielsweise einer Endogasatmosphäre, vorgesehen und diese z.B. auch bei und nach der Beschickung des Ofens mit Werkstücken vorgelegt. Kurz nach dem Einbringen der Werkstücke in den Ofen und bei Annäherung an die Behandlungstemperatur erfolgt allerdings die vollständige Einstellung der Stickstoffzufuhr, während gleichzeitig eine Zufuhr von 2 cbm/h CO₂ sowie eine auf 2,25 cbm/h erhöhte Zufuhr von Erdgas begonnen wird. Die CO₂-Zugabe erfolgt dabei einfach und problemlos über die vorhandene Stickstoffzuleitung, so daß das CO₂-Gas außerdem die weitere Verdüsung des Methanols leistet, wobei die Zugabemengen des Methanols in dieser Phase ferner prinzipiell ebenfalls etwas verändert, vorzugsweise reduziert, werden können. Auf diese Weise wird dann im wesentlichen eine Aufkohlungsatmosphäre nach folgender Gleichung erhalten:



Demnach ergibt sich eine stickstofffreie Aufkohlungsatmosphäre mit zumindest ca. 43 % CO und 57 % H₂, wobei diese Atmosphäre aufgrund ihres nahezu 1 zu 1 betragenden CO-zu-H₂-Verhältnisses eine nahezu maximale Kohlenstoffübergangszahl β aufweist. Auf dieser Basis wird im folgenden die Aufkohlung der Werkstücke eingeleitet und bis zu einem Zeitpunkt weitergeführt, an dem durch den hohen Kohlenstoffeintrag, den diese Atmosphäre ja erbringt (β ca. $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$), keine Beschleunigung der Aufkohlungsgeschwindigkeit mehr erreicht werden kann. Dies ist bekanntermaßen dann, der Fall, wenn die Randschichten der aufzukohlenden Werkstücke einen abgesättigten Kohlenstoffgehalt angenommen haben und die Aufkohlungsgeschwindigkeit im verbleibenden dann lediglich von der Abdiffusion des Kohlenstoffs von der Oberfläche ins Werkstückinnere dominiert wird. Insbesondere bei großen Einhärtetiefen wird diese Diffusion letztlich für die gesamte Aufkohlungsdauer bestimmend, während bei geringen Einhärtetiefen die schnelle Randaufkohlung, also der effiziente Kohlenstoffübertrag, die eindeutig dominierende Rolle spielt.

Nach Erreichen des vorgesehenen Randkohlenstoffgehaltes im Aufkohlungsgut wird also die tiefergehende Aufkohlung der Werkstücke durch Diffusionsprozesse bestimmt. Diese Diffusionsphase kann bereits nach Ablauf von 5 % - oder erst nach 50 % - der Gesamtaufkohlungsdauer erreicht werden, wobei dies im wesentlichen abhängig von Werkstückgröße, Aufkohlungsausmaß und Aufkohlungstiefe ist. Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, die Rückschaltung auf eine stickstoffhaltige Atmosphäre nach 5 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 40%, der Gesamtaufkohlungsdauer einzuleiten; im Falle einer etwa zweistündigen Aufkohlung also etwa nach Ablauf von 15 bis 50 Minuten. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt die Umschaltung auf beispielsweise wiederum eine standardmäßige, kostengünstige Endogas-Atmosphäre und zwar im einfachsten Fall dadurch, daß gleichzeitig mit der Beendigung der CO₂-Zugabe wieder die Stickstoffzufuhr zum Aufkohlungssofen unter Methanolverdüsung eingeschaltet wird, wobei gleichzeitig eine geeignete Absenkung der Erdgaszufuhr erfolgt. Diese Erdgaszufuhr ist dabei letztlich dann so einzustellen, daß der gewünschte Randkohlenstoffgehalt in den Werkstücken - häufig im Bereich von 0,8 bis 1,0% C liegend - von der dann gebildeten Atmosphäre aufrechterhalten werden kann. Dies ist problemlos mit einer entsprechenden und an

sich bekannten C-Pegelregelung dieser nunmehr wiederum stickstoffhaltigen Atmosphäre über Messung einer signifikanten Größe dieser Atmosphäre und entsprechender Zugabe von Erdgas bewerkstelligbar. Im Mittelteil einer Aufkohlung und insbesondere in der Endphase werden gemäß der Erfindung also wieder weitgehend übliche Aufkohlungsbedingungen eingehalten, wobei dann beispielsweise wieder mit einer Standard-Trärgasatmosphäre aus ca. 20 % CO, 40 % H₂ und 40 % N₂ gearbeitet wird.

Mit der Erfindung wird generell - vor allem durch die anfänglich angewandte, den Kohlenstofftransfer extrem fördernde Atmosphäre - eine Verkürzung eines Aufkohlungsprozesses erzielt. Diese kann bis zu 20 % der üblichen Endogasaufkohlungsdauer betragen, wobei die größten Vorteile insbesondere bei geringeren Einhärtetiefen zu erzielen sind. Ferner sind die zur Ausführung der Erfindung notwendigen Maßnahmen und Mittel nicht sehr aufwendig, da im wesentlichen der Stickstoffzufuhr einer Anlage lediglich eine CO₂-Zufuhr parallel geschaltet werden muß und dies problemlos in bestehende Anlagen integrierbar ist. Die Erfindung bedingt zwar die Bereitstellung eines zusätzlichen Ausgangsmediums, nämlich die des Kohlendioxids, es ergeben sich dadurch jedoch die beschriebenen Vorteile sowie Verfahrensmöglichkeiten, die in einer Vielzahl von Anwendungsfällen neue Möglichkeiten schaffen. Die Erfindung ist dabei nicht auf die oben geschilderte Variante beschränkt, es sind beispielsweise auch "fließend" arbeitende Verfahrensvarianten möglich, bei denen eine nahezu kontinuierliche Umschaltung, deren zeitlicher Ablauf dann festzulegen ist, vom CO₂-Betrieb auf den N₂-Betrieb und umgekehrt erfolgt. Die Erfindung ist ebenso nicht auf Einkammeröfen beschränkt, sie kann ebenfalls bei Durchlaufanlagen zum Einsatz kommen, wobei dann beispielsweise in der Aufheiz- und Kohlzone dieser Anlagen mit CO₂-Atmosphären gearbeitet wird, während die Diffusions- und die Abkühlzone mit konventionellen Atmosphären betrieben werden. In jedem Falle ist jedoch die günstige Atmosphärenbildung durch eine CO₂- oder auch O₂-Zugabe in Verbindung mit einer erhöhten Zufuhr von Anreicherungsmittel die wesentliche, vorteilsbringende Maßnahme.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre, bei dem die Atmosphäre auf der Basis eines dem Ofen zugeführten, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere von Methanol, sowie auf der Basis von Stickstoff gebildet wird, wobei zusätzlich ein Anreicherungsmittel zur Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpegels eingebracht wird und bei dem in der Anfangsphase des Aufkohlungsprozesses, in der eine rasche Kohlenstoffaufnahme der Werkstücke gegeben ist, eine Atmosphäre mit einer hohen Kohlenstoffübergangszahl ausgebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest in einem Teil der besagten Anfangsphase dem Ofen Kohlendioxid oder Sauerstoff oder ein Sauerstoff/ Luft-Gemisch sowie - dazu korreliert - vermehrt Anreicherungsmittel zugeführt wird und andererseits gleichzeitig die N₂-Zugabe entsprechend vermindert wird und daß in der späteren Prozeßphase, in der die Kohlenstoffdiffusion für die Aufkohlung bestimmend wird, die Kohlendioxid- oder Sauerstoffzufuhr sowie die gesteigerte Zufuhr von Anreicherungsmittel unter Einschaltung der Stickstoffzufuhr wieder abgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zugabe von Kohlendioxid in Verbindung mit dem Einsatz von Erdgas oder Propan als Anreicherungsmittel vorgesehen wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die N₂-Zugabe in der Anfangsphase der Aufkohlung vollständig abgestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer 5 bis 50%, vorzugsweise 10 bis 40%, der Aufkohlungsdauer einnehmenden Anfangsphase CO₂ oder O₂ zugeführt wird.