

White Paper.

Kältebehandlung von Stählen. Technologie, Verfahren und Anlagen.

Datum 01/09/2010
Autoren Thomas Mahlo, Gerd Waning

Inhaltsverzeichnis.

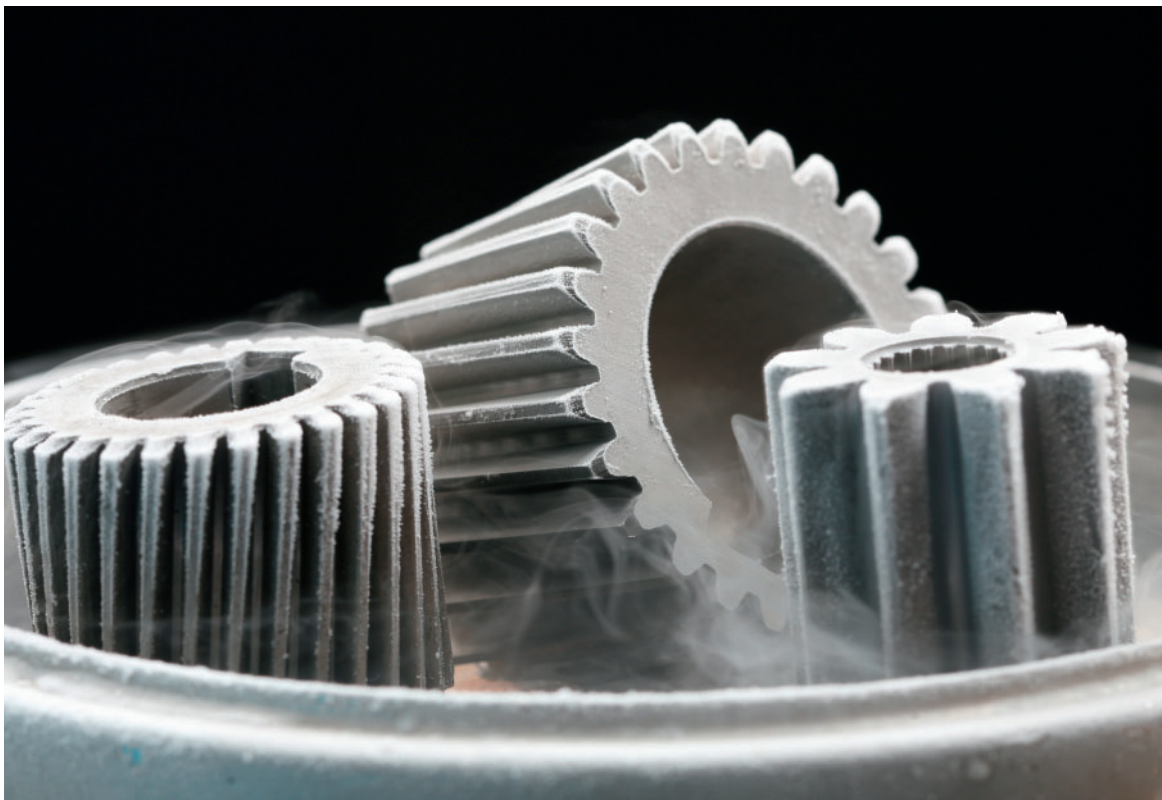
1. Einführung	04
2. Theorie und Anwendungen	06
2.1. Tieftemperaturbehandlung zur Umwandlung von Restaustenit in Stahl	07
2.1.1. Beschreibung des Wärmebehandlungsverfahrens	07
2.1.2. Erhöhen der Härte durch Umwandeln von Austenit in Martensit	08
2.1.3. Verbessern der Maßhaltigkeit	09
2.1.4. Behandlungszyklen bei der Tieftemperaturbehandlung	09
2.1.5. Sollte die Tieftemperaturbehandlung vor oder nach dem Anlassen erfolgen?	10
2.1.6. Anwendungen der Tieftemperaturbehandlung	11
2.2. Kryobehandlung für Verschleißfestigkeit und Maßhaltigkeit	12
2.2.1. Kryobehandlung – Einführung	12
2.2.2. Behandlungszyklen der Kryobehandlung	14
2.2.3. Erfolgreiche Anwendungen der Kryobehandlung	15
2.2.4. Nicht erfolgreiche Anwendungen der Kryobehandlung	15
2.3. Andere Kryotechnologien	16
2.3.1. Widerstandsschweißelektroden	16
2.3.2. Kryo-Drahtziehen	16
2.3.3. Formbarkeitszeit von Aluminium nach dem Abschrecken	16
2.3.4. Steigendes Abschrecken (uphill quenching) von Aluminium	16
2.3.5. Stabilisierung/zyklische Behandlung von Al- und Mg-Legierungen	17
2.3.6. Kryoformen von Legierungen mit kubisch-flächenzentriertem Gitter	17
2.3.7. Plastisches Tieftemperaturformen von kubisch-flächenzentrierten Legierungen	17
3. Geräte und Anlagen	18
3.1. Grundsätzliche Überlegungen zu Kühlverfahren	18
3.2. Tiefkühlkammern	19
3.3. Unterstützende Einrichtungen	20
3.3.1. Flüssigstickstoff-Versorgung	20
3.3.2. Rohrleitungssysteme für Flüssigstickstoff	21
4. Sicherheit	22
4.1. Sauerstoffmangel oder Erstickungsgefahr	22
4.2. Erfrierungen	22
4.3. Gefahr durch Gasexpansion	22
5. Quellenangaben	23

Kurzbeschreibung.

Die Kältebehandlung von Stählen ist ein Verfahren, das zunehmend zum Einsatz kommt. Die Erforschung der Metallurgie dieses Verfahrens beleuchtet die zugrunde liegenden Mechanismen der Prozesse, die Gründe, warum das Verfahren nur bei bestimmten Legierungen gut funktioniert, und sie erklärt die Variationsbreite bei früheren Forschungsergebnissen. Die Kältebehandlungsverfahren können in zwei große Kategorien zusammengefasst werden, die sich auf Stahl in folgender Weise auswirken:

- Die kurzzeitige Tiefkühlbehandlung bei Temperaturen bis -120°C vervollständigt bei Stahl die metallurgische Phasenumwandlung von Austenit in Martensit nach dem Abschrecken, aber vor dem Anlassen.
- Die langzeitige Kryobehandlung bei Temperaturen unterhalb -120°C schafft die Voraussetzungen für die Bildung äußerst feiner Karbide in höher legierten Stählen.

Dieses Dokument erörtert jedes dieser Behandlungsverfahren und sieht sich die Forschung zur Technologie der Kältebehandlung, zur Sicherheit und zu den Anlagen für Kälteverfahren genauer an. Darüber hinaus erörtert es einige weniger bekannte Anwendungen der Kältebehandlung.



1. Einführung.

Die Wärmebehandlung von Metallen hat sich im Lauf der Jahrhunderte von der „Schwarzen Kunst“ zur Wissenschaft gewandelt. Internationale Forschung hat zur Entwicklung von Phasendiagrammen und Wärmebehandlungszyklen geführt. Metallurgen verstehen, wie und warum eine Legierung auf einen Wärmebehandlungszyklus reagiert, aber sie verstehen auch, dass die Veränderung jeder Behandlungsvariablen die endgültigen Eigenschaften beeinflusst.

Forscher haben erst vor kurzem damit begonnen, Kühlzyklen zu untersuchen. Viele Jahre stand die Kältebehandlung von Metallen in dem Ruf, eine Art Schnellreparatur für schlecht durchgeführte Wärmebehandlungen zu sein. Die Technologie der Kältebehandlung ist von der Metallindustrie noch nicht in großem Stil übernommen worden, da oft das Verständnis für die grundlegenden metallurgischen Mechanismen fehlt, hinzu kommt die große Variationsbreite der berichteten Forschungsergebnisse. Frühe unbewiesene Behauptungen, Kälte-

behandlungen könnten jedes Problem – von schlechten Golfbällen bis zu Löchern in Damenstrümpfen – lösen, haben das Interesse an der Erforschung der Kühltechnik als seriösem Verfahren weiter verringert. In jüngster Zeit haben Wissenschaftler jedoch bedeutende Forschungen zu einem grundlegenden Verständnis der Mechanismen durchgeführt, die die Kryobehandlungen bestimmen.

Dr. Randall Barron an der Universität von Louisiana war einer der Pioniere bei der Leitung bedeutender Forschungsarbeiten [1, 2] auf dem Gebiet der Kryobehandlung. Seine Forschungen zeigen, dass die Kryobehandlung von Stählen verschiedene Eigenschaften verbessern kann, darunter:

- Härte und Festigkeit
- Verschleißfestigkeit
- Formbeständigkeit

Tabelle 1: Beispiele für Standzeitverbesserung von Werkzeugen durch Kryobehandlung [2, 3, 5, 10]

	Durchschnittliche Lebensdauer unbehandelt	Durchschnittliche Lebensdauer kryobehandelt	Lebensdauerverbesserung um Faktor
5-cm-Fräser zum Bearbeiten von Stahl C1065	65 Teile	200 Teile	3,1
Stanzeinsätze für Patronenhülsen	64 Hülsen	5.820 Hülsen	90,9
Cu-Kontaktspitzen für Widerstandsschweißen	2 Wochen	6 Wochen	3,0
Pressen von behandeltem Stahl 4140 und 1095	1.000 Stück	2.000 Stück	2,0
Räumwerkzeuge für geschmiedete Pleuelstangen	1.500 Teile	8.600 Teile	5,7
AMT-38-Schneidklingen	60 Stunden	928 Stunden	15,5
Schrittwerkzeug in der Metallverarbeitung	40.000 Schläge	250.000 Schläge	6,3

Als frühzeitiger Befürworter der Kryobehandlung hat die Papier- und Wellpappeindustrie bedeutende Verbesserungen bei der Verschleißfestigkeit verschiedener Arten von Schneidwerkzeugen erzielt. Schneidmesser, Hackmesser, Beschneidmesser, Planschneidmesser, Schlitzrollen, Rollenschneider und Umschlagdruckplatten haben ihre Lebensdauer um einen Faktor von 2 bis 5 erhöht [3–8]. Tabelle 1 zeigt die durchschnittliche Lebensdauer einzelner Werkzeugteile mit oder ohne die Vorteile durch die Kryobehandlung.

Ein als Verschleißrate bezeichneter Parameter, der als das Verhältnis der durchschnittlichen Lebensdauer nach/ohne Kryobehandlung

definiert ist, gibt ein Maß für die Bedeutung der Verbesserung, die diese Behandlung bei korrekter Anwendung ermöglichen kann.

Unterschiede im Verschleißverhalten, dargestellt in Tabelle 2, zwischen Teilen mit einer Tieftemperaturbehandlung bei ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, und Teilen, die eine Kryobehandlung bei $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Flüssigstickstoff erhalten hatten, warfen Fragen über die Ursachen der verbesserten Verschleißfestigkeit auf. Die Gesamtergebnisse dieser Studien konnten jedoch nicht bestritten werden, und es wird weiter geforscht, um ein besseres Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen zu gewinnen.

Tabelle 2: Prozentuale Zunahme der Verschleißfestigkeit nach Tieftemperaturbehandlung und Kryobehandlung [9]

US-Stahlbezeichnungen und entsprechende deutsche Normen		Beschreibung	Bei $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$	Bei $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$
AISI (USA)	DIN (D)	Werkstoffe mit Verbesserungen	In %	In %
D2	1.2379	Kaltarbeitsstahl	316	817
S7		Si-legierter Werkzeugstahl	241	503
52100	1.3505	Wälzlagerstahl	195	420
O1	1.2510	Ölgehärteter Kaltarbeitsstahl	221	418
A10		Werkzeugstahl	230	264
M1	1.3346	Mo-legierter Schnellarbeitsstahl	145	225
H13	1.2344	Warmarbeitsstahl	164	209
M2	1.3341	W/Mo-legierter Schnellarbeitsstahl	117	203
T1	1.3355	W-legierter Schnellarbeitsstahl	141	176
CPM 10V		Legierter Stahl (PM-Stahl)	94	131
P20	1.2330	Gussstahl	123	130
440		Martensitischer Edelstahl	128	121
		Werkstoffe ohne signifikante Verbesserung		
430		Ferritischer Edelstahl	116	119
303	1.4305	Austenitischer Edelstahl	105	110
8620	1.6523	Einsatzstahl	112	104
C1020	1.0402	Kohlenstoffstahl 0,20 %	97	98
AQ5		Grauguss	96	97
T2		W-legierter Schnellarbeitsstahl	72	92

2. Theorie und Anwendungen.

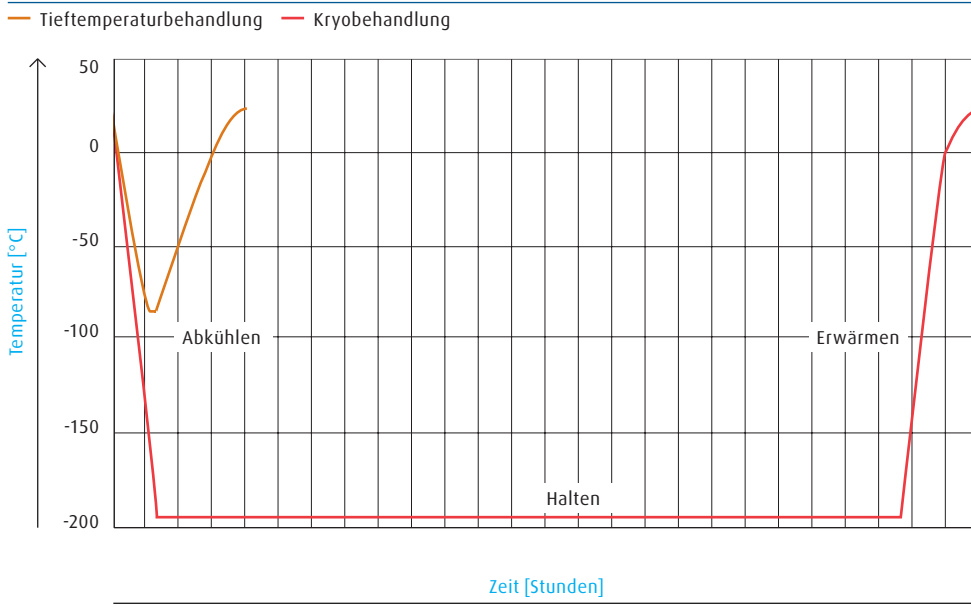
Zahlreiche Faktoren beeinflussen die Wirkung von Kältebehandlungen auf eine Legierung. Behandlungsparameter wie Zeit, Temperaturprofil, Anzahl der Wiederholungen und Anlassmethoden in Verbindung mit Werkstoffparametern wie die vorausgehende Wärmebehandlung und die Zusammensetzung der Legierung verändern jeweils die Endergebnisse.

Die nachfolgende Tabelle 3 stellt zwei Anwendungen von Kältebehandlungen dar. Die Kältebehandlung lässt sich in die größeren Kategorien Tieftemperaturbehandlung und Kryobehandlung unterteilen. Abbildung 1 zeigt die Unterschiede in den grundlegenden Verfahren im Hinblick auf den Zeit-Temperatur-Prozesszyklus auf.

Tabelle 3: Übersicht über Verfahren zur Kältebehandlung von Metallen

Verfahren	Beschreibung	Parameter	Zielsetzung
Tieftemperaturbehandlung von Stahl	Vollständige Umwandlung in martensitische Phase	Bei -70 bis -120 °C, 1 Stunde pro 3 cm Materialstärke	<ul style="list-style-type: none"> → Umwandlung von Restaustenit in Martensit → Größere Härte → Verbesserte Formbeständigkeit
Kryobehandlung von Stahl	Kryo-Behandlungstemperaturen können Stellen für die Keimbildung feiner Karbide erzeugen, die die Verschleißfestigkeit in Werkzeugstählen erhöhen. Sowohl Anzahl als auch Karbidvolumen kann ansteigen. Zusätzlich verbessert sich die Kohärenz der Substruktur.	-135 °C und darunter 24 Stunden oder länger	Bessere Verschleißfestigkeit

Abbildung 1: Zyklusprofile der Tieftemperaturbehandlung



2.1. Tieftemperaturbehandlung zur Umwandlung von Restaustenit in Stahl.

Die Tieftemperaturbehandlung von höher legierten und aufgekohlten Stählen ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt beim Härten durch Wärmebehandlung. Der Prozess der Tieftemperaturbehandlung findet im Temperaturbereich von -70 bis -120 °C statt und vervollständigt die Gefügeumwandlung von Austenit zu der festeren und härteren martensitischen Struktur. Die Härte eines Stahls steigt mit zunehmendem Anteil von Martensit. Dabei nimmt auch die Verschleißfestigkeit zu, da sie in einer positiven Wechselbeziehung zur Härte steht (die Verschleißfestigkeit hängt auch davon ab, ob Karbide vorhanden sind, wie in Abschnitt 2.2. erörtert wird). Ein bestimmter Prozentsatz von Restaustenit kann für Anwendungen wie Wälzlager oder Getriebe wünschenswert sein, wo das Metall über eine gewisse Zähigkeit verfügen muss, um Stoß- oder Torsionsbelastungen aufzunehmen.

2.1.1. Beschreibung des Wärmebehandlungsverfahrens

Um Stähle zu härten, gehört zum Wärmebehandlungsverfahren die Erwärmung auf Austenitisierungstemperaturen. Das Gefüge setzt sich aus der metallurgischen Phase Austenit sowie den Primärkarbiden zusammen. Auf die Austenitisierung folgt das Abschrecken, d. h. eine schnelle Abkühlung, wobei ein Teil oder der gesamte Austenit in die festere martensitische Struktur umgewandelt wird, die mit Kohlenstoff übersättigt ist. Beim Anlassen kann der übersättigte Kohlenstoff Karbide, so genannte Übergangskarbide, bilden. Außerdem werden Spannungen im Mikrobereich der martensitischen Matrix abgebaut und Rissbildung verhindert.

2.1.2. Erhöhen der Härte durch Umwandeln von Austenit in Martensit

Die Umwandlung von Austenit in Martensit beginnt bei einer genau definierten Temperatur, die als Martensit-Starttemperatur oder M_s bezeichnet wird. Bei den meisten in der Praxis eingesetzten Stählen verläuft die Umwandlung isotherm und schreitet allmählich mit dem Absinken der Temperatur auf die Martensit-Finistemperatur oder M_f voran.

M_s und M_f sind charakteristisch für bestimmte Legierungen und in Stahldatenblättern, Wärmebehandlungsleitfäden und Normen oder metallurgischen Referenztexten zu finden. Etwas Austenit, der als Restaustenit bezeichnet wird, ist nach dem Härten immer vorhanden. Höhere Martensitgehalte und Kohlenstoffanteile erhöhen die Härte von Stahl, wie in Tabelle 4 gezeigt. Die Kohlenstoffmenge beeinflusst auch die Temperaturen, bei denen die Martensitumwandlung beginnt (M_s) und zum Abschluss kommt (M_f), wie in Abbildung 2 gezeigt.

Abbildung 2: Auswirkung des Kohlenstoffgehalts auf die Temperaturen M_s und M_f

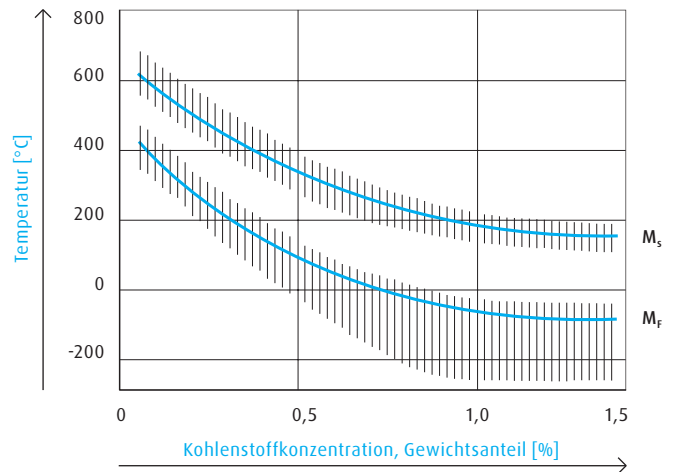


Tabelle 4: Stahlhärte bei verschiedenen Martensitgehalten für einige niedrig legierte Stähle (Abdruck mit freundlicher Genehmigung von ASM International [12])

Rockwell-Härte (HRC) mit Martensitgehalten von:

Kohlenstoff	50 %	80 %	90 %	95 %	99,9 %
0,18	31	35	37,5	39	43
0,23	34	37,5	40,5	42	46
0,28	36,5	40,5	43	44,5	49
0,33	39	43,5	46,5	48,5	52
0,38	42	46	49	51	54
0,43	44	48	51	53,5	57
0,48	46,2	52	54	57	60

Die Temperaturen M_f oder sogar M_s können niedriger als die Raumtemperatur sein, so dass sich der Stahl möglicherweise nur zum Teil in Martensit umwandelt, während die übrige Struktur aus Restaustenit besteht. Die Temperaturen M_s und M_f werden auch mit zunehmender Korngröße abgesenkt, daher können höhere Austenitisierungstemperaturen zu höheren Restaustenitgehalten führen. Die Kühlung auf Minustemperaturen bietet die Möglichkeit, die weitere Umwandlung von Restaustenit in Martensit zu fördern und so die Härte und Festigkeit des Stahls zu erhöhen.

2.1.3. Verbessern der Maßhaltigkeit

Restaustenit ist bei Raumtemperatur instabil und zersetzt sich langsam im Lauf der Zeit. Für die meisten Anwendungen ist das kein Problem. Bei Anwendungen jedoch, die äußerst genaue Toleranzen erfordern, kann diese Zersetzung zu Maßänderungen führen, die durch die Unterschiede in der kristallographischen Größe der Phasen bedingt sind. Die Beständigkeit kann durch wiederholte Tieftemperaturbehandlungszyklen verbessert werden. Dies kann dort von Bedeutung sein, wo es auf enge Maßtoleranzen ankommt, beispielsweise bei Präzisionsbauteilen und bei in der Messtechnik eingesetzten genormten Bezugsmaßen.

2.1.4. Behandlungszyklen bei der Tieftemperaturbehandlung

Zur Tieftemperaturbehandlung wird Stahl auf eine Temperatur zwischen -70 und -120 °C abgekühlt, was bei den meisten Stählen unter der Temperatur M_f liegt. Die Kühlung kann auf vielfältige Weise erreicht werden. Flüssiger Stickstoff kann die Teile direkt kühlen oder indirekt zur Kühlung von Luft oder Alkohol eingesetzt werden, die bzw. der als Kälte­träger verwendet wird. Auch konventionelle Kühlaggregate und Kohlendioxid (CO_2) als Trockeneis sind bisher häufig zu diesem Zweck verwendet worden. Die Behandlungszeit beträgt etwa 1 Stunde pro 25 mm Querschnittsmaß des Materials.

In der Fertigung können unterschiedliche Legierungen und Teilegrößen gemeinsam der Tieftemperaturbehandlung unterzogen werden, sofern die Behandlungszeit für das größte Teil bemessen wird. Sobald die Behandlungstemperatur gleichmäßig überall im größeren Teil erreicht ist, werden durch die Verlängerung der Behandlungszeit keine weiteren Veränderungen im Gefüge erwartet. Die Teile werden wieder auf Raumtemperatur gebracht, indem man sie aus der Kammer entnimmt und in der Werksumgebung erwärmen lässt. Zur Erhöhung der Luftzirkulation um die behandelten Teile und zur Verringerung der Aufwärmzeit kann ein Ventilator verwendet werden. Korrosion durch Raureifbildung während des Erwärmens kann unterbunden werden, wenn in die Abkühlkammer auch eine Heizung integriert ist. Eine geringe Spülrate mit gasförmigem Stickstoff gewährleistet dann eine trockene Atmosphäre.

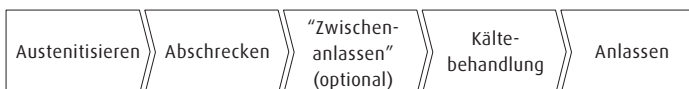
2.1.5. Sollte die Tieftemperaturbehandlung vor oder nach dem Anlassen erfolgen?

Forschungen zeigen, dass zur Erzielung der maximalen Umwandlung von Austenit in Martensit die Tieftemperaturbehandlung nach dem Abschrecken und vor dem Anlassen erfolgen sollte. Mehrere Wissenschaftler haben berichtet, dass das Anlassen den Restaustenit stabilisiert und dadurch seine Umwandlung erschwert. Um den höchsten Umwandlungsgrad zu erreichen, sollte das Härten, wie in Abbildung 3 dargestellt, daher ohne ein Zwischenanlassen (englisch „snap temper“) ablaufen.

Einzelne Legierungen und komplizierte Bauteilgeometrien tolerieren keine Zeitverzögerung beim Anlassen. Der gerade gebildete unangelassene Martensit ist mit Kohlenstoff übersättigt, was ihn instabil, spröde und rissgefährdet macht. Daher wird trotz des geringeren Umwandlungsgrads bei höher legierten Stählen gelegentlich mit 100 °C zwischenangelassen, um Rissbildung zu verhindern, und erst danach die Tieftemperaturbehandlung und das klassische Anlassen durchgeführt [13].

Wenn Präzisionsteile mit engen Toleranzen verlangt werden, können mehrere Zyklen aus Tieftemperaturbehandlung und Anlassen erforderlich sein, um die größtmögliche Gefügestabilität zu erzielen. Der letzte Behandlungsschritt muss immer ein Anlassen sein, damit der gesamte neu gebildete unangelassene Martensit umgewandelt wird.

Abbildung 3: Wärmebehandlungsabfolge für maximale Umwandlung in Martensit



2.1.6. Anwendungen der Tieftemperaturbehandlung

- Aufgekohlte Stähle haben per Definition einen Kohlenstoffgradienten von der Oberfläche Richtung Bauteilkern. Dieser erhöhte Randkohlenstoffgehalt vergrößert die Restaustenitmenge und senkt die Temperaturen M_s und M_f ab. Bei hoch legierten aufgekohlten Stählen können diese Werte der Funktion des Teils abträglich sein und müssen daher über die Tieftemperaturbehandlung unter Kontrolle gehalten werden.
- Präzisionsbauteile bedürfen gegebenenfalls mehrerer Tieftemperaturbehandlungszyklen, um das Gefüge zu stabilisieren und innere Spannungen abzubauen, damit Maße mit höchster Präzision erreicht werden und erhalten bleiben.
- Verbesserte Härte eines Bauteils um mehrere Punkte auf der Skala für die Rockwell-Härte (HRC) durch bestmögliche Komplettierung einer unvollständigen Umwandlung von Austenit in Martensit.
- Wälzlager und Getriebe brauchen gegebenenfalls einen definierten Prozentsatz an Restaustenit, wenn Zähigkeit und Ermüdungsfestigkeit gefordert sind.

2.2. Kryobehandlung für Verschleißfestigkeit und Maßhaltigkeit.

2.2.1. Kryobehandlung – Einführung

Verschleißfestigkeit, Zähigkeit, Härte und Maßhaltigkeit sind entscheidend für die Leistung von Werkzeugstählen. Verschleißfestigkeit und die sich daraus ergebende Lebensdauer der Werkzeuge aus hoch legierten Stählen und Werkzeugstählen kann durch eine in geeigneter Weise angewendete Kältebehandlung signifikant erhöht werden [1–9, 12–16]. Tieftemperaturbehandlung und Kryobehandlung wirken sich unterschiedlich auf Stähle aus, wie in Tabelle 1 und 2 des einleitenden Teils dieses Dokuments dargestellt. Wenn die geeignete Wärmebehandlung mit der richtigen Behandlung bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff kombiniert wird, können die Eigenschaften über jene hinaus verbessert werden, die durch die Umwandlung von Restaustenit in Martensit entstehen.

Experimentelle Untersuchungen haben die Wirkung der Kryobehandlung und des ihm zugrunde liegenden Phänomens nachgewiesen, doch Forschungen, um zu verstehen, warum dies so ist, erfordern komplexe und äußerst anspruchsvolle Analysemethoden und umfassende metallurgische Kenntnisse.

Professor D.N. Collins von der Universität Dublin hat bedeutende Forschungen zum Verständnis der metallurgischen Auswirkungen einer Kältebehandlung auf Werkzeugstähle durchgeführt. Er erläutert:

„Zusätzlich zu dem allgemein bekannten Effekt der Umwandlung von Restaustenit in Martensit mit der daraus folgenden Erhöhung der Härte hat die Tieftemperaturbehandlung oder „Kryobehandlung“ Auswirkungen auf Martensit. Sie bewirkt kristallographische und mikrostrukturelle Veränderungen, die beim erneuten Erwärmen zur Ausscheidung einer feineren Verteilung von Karbiden in dem angelassenen Gefüge führen, was dementsprechend sowohl die Zähigkeit als auch die Verschleißfestigkeit erhöht.“ [14, 15]

Abbildung 4: Anzahl der Karbide in Abhängigkeit von der Tieftemperatur und der Austenitisierungstemperatur bei Stahl der Güte D2 [15]

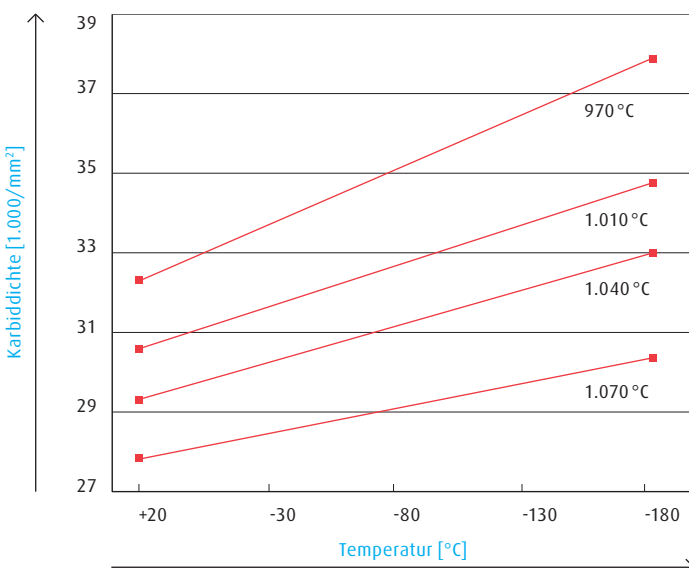
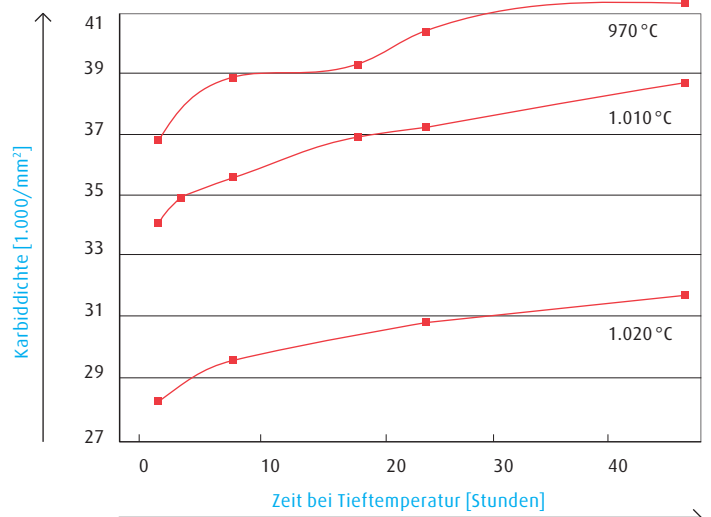


Abbildung 5: Anzahl der Karbide in Abhängigkeit von der Haltezeit bei -196°C bei Stahl der Güte D2, Auswertung durch optische Messmethode [15]



Übergangskarbide, die während des Anlassens nach der Kältebehandlung ausgeschieden werden, sind an der Verbesserung der Eigenschaften beteiligt. Die Menge der ausgeschiedenen Karbide nimmt mit sinkender Tieftemperatur bei Kaltarbeitsstahl der Güte D2 zu, wie in Abbildung 4 gezeigt. Die Haltezeit bei Tieftemperatur hat deutliche Auswirkungen auf die Menge der ausgeschiedenen Karbide: je länger, desto größer die Anzahl. Diese Tendenz wird in Abbildung 5 dargestellt [15]. Huang [23] konnte für M2-Schnellarbeitsstahl nachweisen, dass der Volumenanteil der ausgeschiedenen Karbide durch die Kryobehandlung von 5 auf 11 Vol.-% ansteigt. Auch wurde bestätigt, dass die Anzahl feinerer Karbide ansteigt.

Der Einfluss der Haltezeit bei der entsprechenden Temperatur auf die Härte in Abbildung 6 macht deutlich, dass Behandlungszeiten länger als 24 Stunden eine höhere Härte erzielen. Es ist interessant, darauf hinzuweisen, dass die Arbeit mit einer niedrigeren Austenitisierungstemperatur nicht die höchste Gesamthärte des Stahls bietet. Allerdings bietet sie eine deutlich geringere Verschleißrate im Vergleich zu höheren Austenitisierungstemperaturen, wie in Abbildung 7 gezeigt.

Nicht allein die Anzahl der ausgeschiedenen Karbide erhöht sich durch eine Kryobehandlung – es kommt zu einer kohärenteren Ausrichtung der Karbide zum umgebenden Gefüge, was ebenso zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit beiträgt [24].

Abbildung 6: Auswirkung der Austenitisierungstemperatur und der Haltezeit bei Tieftemperatur auf die Härte von Kaltarbeitsstahl der Güte D2 [15]

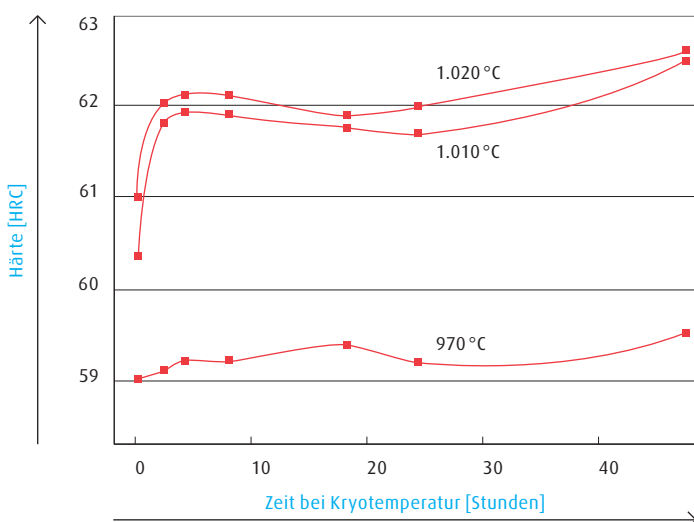
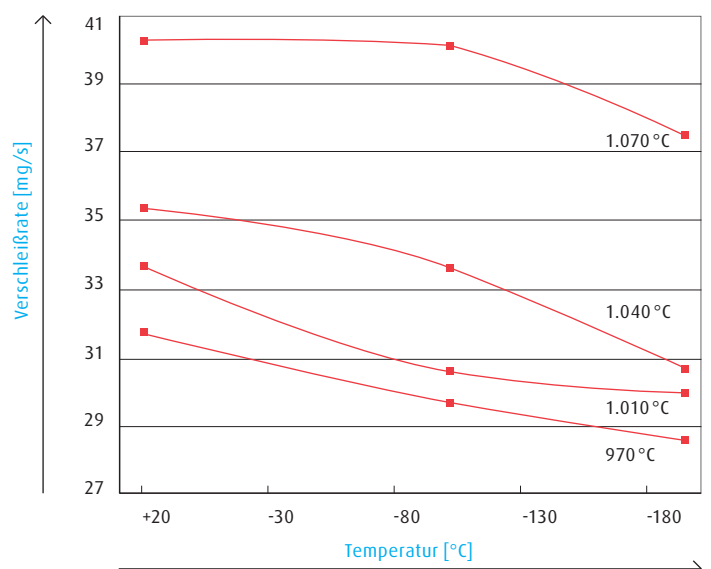


Abbildung 7: Einfluss der Temperatur auf die Verschleißrate bei D2-Stahl [15]



2.2.2. Behandlungszyklen der Kryobehandlung

Wie in den Abbildungen 4–6 gezeigt, sollten Stähle mit der niedrigstmöglichen Austenitisierungstemperatur gehärtet werden, um die optimale Struktur für die Tiefkühlung zu erreichen und so die Verschleißfestigkeit zu erhöhen. Die Abkühlgeschwindigkeit sollte mit 2,5 bis 5 K/min eher niedrig gewählt werden [13]. Bei Teilen mit dicken Querschnitten kann es sinnvoll sein, die Temperatur auf einen Zwischenwert abzusenken und zu warten, bis sie sich gleichmäßig im gesamten Teil ausgebreitet hat, bevor die Abkühlung fortgesetzt wird. Diese Vorgehensweise hilft, Rissbildung zu vermeiden. Die Verwendung von gasförmigem Stickstoff als Wärmeübertragungsmedium in modernen Kältebehandlungsanlagen ermöglicht eine genaue Regelung der Abkühl- und Aufwärmgeschwindigkeiten abhängig von der Differenz zwischen Rand- und Kerntemperatur [13].

Forschungen zeigen, dass der Tiefkühlzyklus mit einer langsamen Kühlung beginnen, die tiefe Temperatur relativ lange gehalten werden (24 bis 72 Stunden oder länger) und zum Schluss die Erwärmung langsam auf Raumtemperatur erfolgen sollte [1, 2, 14, 15]. Die Dauertiefemperatur sollte in der Nähe der Temperatur von flüssigem Stickstoff bei -196 °C liegen. Empfohlen wird die Wiedererwärmung des Materials auf Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 1 K/min in bewegter Luft [14]. Im Anschluss muss ein Anlassprozess durchgeführt werden, um sämtlichen nicht angelassenen Martensit vom Härten und Tiefkühlen zu entspannen [13]. In der Praxis bewährt haben sich auch Kryobehandlungen am fertigen Bauteil, die sich an einen bereits vollständig abgeschlossenen Wärmebehandlungszyklus anschließen [24].

2.2.3 Erfolgreiche Anwendungen der Kryobehandlung

- Kaltarbeits-Werkzeugstähle sprechen nachweislich gut auf die Kryobehandlung an. Diese Stähle werden häufig für Werkzeuge mit Arbeitstemperaturen unter 200 °C für Anwendungen wie beispielsweise Kaltanstauchen, Pressen und Besäumen eingesetzt. Stähle der Güteklassen W und D wurden von Collins und Dormer [15] untersucht. Sie fanden heraus, dass die Tieftemperaturbehandlung die Zähigkeit von D2 um fast 40 % verringerte, hauptsächlich aufgrund der Umwandlung des Restaustenits. Dagegen ergaben Kryobehandlungen unter -100 °C eine deutliche Verbesserung bei der Zähigkeit, wobei der Grund für diese Verbesserung nicht klar war.
- Austenitische Edelstähle: Die Kryobehandlung kann die Festigkeit austenitischer Edelstähle erhöhen. Gießereien erzielten eine hervorragende Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit für Ölpumpenbauteile in Edelstählen der Güteklassen 300 und 400 [8]. Allerdings beobachteten sie einen geringeren Widerstand gegenüber Spannungskorrosion nach einer Kryobehandlung von Stahl des Typs 301. Darüber hinaus ist der gebildete Martensit anfällig für Risse durch Spannungskorrosion [19].
- Warmarbeitsstähle, einschließlich Stählen der Güte H: Werkzeugmacher arbeiten mit diesen Stählen bei Temperaturen über 200 °C. Typischerweise setzen sie sie zum Schmieden, Druckgießen und für Aluminiumextrusionswerkzeuge ein. H-13 wies in einer Untersuchung eine Erhöhung der Werkzeublebensdauer um 50 % auf [9].
- Schnellarbeitsstähle werden für Schneidanwendungen eingesetzt, zu ihnen gehören auch Qualitäten der Güte M. Die Verschleißfestigkeit wurde für eine Vielzahl von Werkzeugen erhöht, darunter Meißel und Bohrer [17].
- Stähle der Güte 52100/100 Cr 5: Wälzlagerstahl wies höhere Prozentsätze feiner Übergangskarbide mit einer entsprechenden Erhöhung der Verschleißfestigkeit auf [16].

2.2.4. Nicht erfolgreiche Anwendungen der Kryobehandlung

- Keine Verbesserung wird für unlegierte Kohlenstoffstähle oder andere Stähle erwartet, bei denen hauptsächlich eine Umwandlung in Bainit stattfindet.
- Die Ergebnisse bei ferritischen Edelstählen und Gusseisen haben keine signifikante Verbesserung ergeben.

2.3. Andere Kryotechnologien.

2.3.1. Widerstandsschweißelektroden

Die Kryobehandlung von Cu-Kontaktspitzen zum Widerstandsschweißen erhöht ihre Lebensdauer um einen Faktor von 2 bis 9 [10]. Sowohl die Haltbarkeit als auch die Leitfähigkeit stiegen an, allerdings müssen die hinter der Verbesserung stehenden Mechanismen noch weiter erforscht werden. Metallurgen glauben, dass die Spannungsrelaxation durch Rekristallisation für die Verbesserung verantwortlich ist.

2.3.2. Kryo-Drahtziehen

Wenn Draht aus austenitischem Edelstahl bei kryogenen Temperaturen statt bei Raumtemperatur gezogen wird, wurden Verbesserungen der Festigkeit um 30 % für die Streckgrenze und die spezifische Zugfestigkeit nachgewiesen. Gleiches konnte für die Verformbarkeit festgestellt werden, ausgedrückt als Querschnittsverringering [18, 20].

2.3.3. Formbarkeitszeit von Aluminium nach dem Abschrecken

Lösungsgeglühtes Aluminium kann mittels Durchkühlen auf Minustemperaturen weichgehalten werden, um die Ausscheidungshärtung bei Raumtemperatur zu verhindern, die normalerweise stattfindet. Dies gibt den Verarbeitungsbetrieben mehr Zeit, bevor das Aluminiumteil bearbeitet oder der plastischen Verformung unterzogen werden muss.

2.3.4. Steigendes Abschrecken (uphill quenching) von Aluminium

Mit der als „steigendes Abschrecken“ („uphill quenching“) bezeichneten Technik wird ein günstigeres Spannungsprofil erzielt als dies durch Wärmebehandlung möglich ist [18]. Eine geeignete Abfolge von kryogener Abkühlung und schneller Rückerwärmung des Bauteiles in Wasserdampf führt zu Druckeigenspannungen in der Oberfläche.

2.3.5. Stabilisierung/zyklische Behandlung von Al- und Mg-Legierungen

Wiederholte Zyklen aus Durchkühlen bei kryogenen Temperaturen und Anlassen stabilisieren Al- und Mg-Legierungen [18]. Der Zyklus wird 3 bis 10 mal mit Temperaturen zwischen -185°C und $+125^{\circ}\text{C}$ durchlaufen. Schnelle Temperaturzyklen verringern Restspannungen, die durch Versetzungen im Kristallgitter und interne Fehler verursacht werden, und sie fördern die Formbeständigkeit und maschinelle Bearbeitbarkeit.

2.3.6. Kryoformen von Legierungen mit kubisch-flächenzentriertem Gitter

Aluminium und Kupfer sind Metalle mit kubisch-flächenzentriertem (kfz) Atomgitter mit einer beachtlichen Streckbarkeit sogar bei kryogenen Temperaturen. Die Ludwik-Hollomon-Gleichung lautet:

$$\sigma = K \cdot \epsilon^n$$

Mit:

σ = Spannung

K = Mit dem Schubmodul verbundene Konstante

ϵ = Dehnung/elastische Verformung

n = Holloman-Kaltverfestigungsexponent

Der Kaltverfestigungsexponent n steigt bei kfz-orientierten Metallen mit sinkender Temperatur. Die homogene Verformung ϵ_m wird ausgedrückt durch $\epsilon_m = n$. Da n steigt, je tiefer die Temperatur sinkt, kann sich das Metall in höherem Maße plastisch verformen. Daher können diese Metalle durch Umformen bei kryogenen Temperaturen zu einem feineren Draht oder einem dünneren Blech gezogen werden, als dies bei Raumtemperatur möglich wäre. Allerdings erfordert die Verarbeitung bei kryogenen Temperaturen höhere Kräfte.

2.3.7. Plastisches Tieftemperaturumformen von kubisch-flächenzentrierten Legierungen

Plastisches Kryoumformen bietet die Möglichkeit, die Festigkeit von Aluminium und austenitischem Edelstahl zu erhöhen. Die höhere Festigkeit bei Aluminium ergibt sich aus der Erhöhung des Wertes für n in der Ludwik-Hollomon-Gleichung und der gleichmäßigen Dehnung bei Tieftemperaturen. Bei austenitischen Stählen entsteht die Festigkeit zusätzlich aus der durch die mechanische Umformung ausgelösten Umwandlung in Martensit [22].

3. Geräte und Anlagen.

3.1. Grundsätzliche Überlegungen zu Kühlverfahren.

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, um Teile auf die gewünschte Verarbeitungstemperatur abzukühlen. Alle Verfahren arbeiten jedoch nach denselben thermodynamischen Grundsätzen der Wärmeübertragung. Alle Tiefkühlanlagen lassen sich in zwei große Kategorien unterteilen: direkte oder indirekte Kühlung.

Direktkühlung

Verarbeitungsbetriebe können flüssigen Stickstoff einsetzen, um die für die Kältebehandlung erforderlichen Temperaturen zu erreichen und hohe Abkühlgeschwindigkeiten für die Kältebehandlung zu erzielen. Eine der häufigsten Techniken besteht in der Verwendung eines Sprühkopfsystems mit Zerstäuberdüsen, welche den Flüssigstickstoff (LIN) in ein sehr kaltes Gas umwandeln, das durch Wärmeaufnahme die Teile kühlt. Nur das kalte Gas und keine feinen LIN-Tröpfchen kommen mit der Oberfläche in Berührung und verhindern die Bildung von „Spot-Martensit“. Die Temperatur in einer solchen Kammer wird durch die jeweils freigegebene Stickstoffmenge geregelt. Die Direktkühlung ist die leistungsfähigste Methode, um sehr tiefe Temperaturen für eine kontrollierte Behandlung zu erzielen.

Indirekte Kühlung

Kältemaschinen sind ein Beispiel für die indirekte Kühlung. Stickstoff oder konventionelle Kühlung können alternativ eingesetzt werden, um z.B. Alkohol in einem Behälter zu kühlen, in den Teile zur Kältebehandlung eingetaucht werden. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Wirkungsgrad der konventionellen Kälteanlagen rapide ab. Die Investitionskosten für leistungsfähige Anlagen sind hoch. Da die Temperaturen dieser Techniken nicht unter etwa -120°C gehen, können sie nicht für Kryobehandlungsverfahren eingesetzt werden.



Abbildung 10: Tiefkühltruhe mit Prozesssteuerung: die wirtschaftliche Lösung für kleine, chargenweise zu behandelnde Produktionsmengen



Abbildung 11: Schrank mit Prozesssteuerung für Standard-Wärmebehandlungskörbe mit Wiedererwärmung



Abbildung 12: Schrank mit Prozesssteuerung für Paletten, Einschubrahmen oder Gitterboxen für chargenweise zu behandelnde Produktionsmengen

3.2. Tiefkühlkammern.

Tiefkühlkammern gibt es in einer Vielzahl von Größen und Konfigurationen. Die Kammern sind typischerweise für den kontinuierlichen Betrieb oder für einzelne Chargen ausgelegt. Für Letztere gibt es zwei Bauweisen: Front- oder Toplader. Wie bei anderen Wärmebehandlungsgeräten hängt die richtige Wahl vom Produktionsvolumen und dem Teilespektrum für die Anlage ab. Linde bietet sowohl Front- und Toplader, als auch kontinuierliche Anlagen in verschiedenen Größen an. Frontlader sind ebenso mit Guillotinetür und Anlassfunktion bis +600 °C erhältlich. Eine speziell entwickelte Reglersoftware berücksichtigt die Differenz zwischen Rand- und Kerntemperatur, um Bauteilrisse durch Kältespannungen zu vermeiden. Die Chargendokumentation kann integriert werden. Einige Beispiele werden nachfolgend beschrieben.

Tiefkühltruhe („Toplader“)

Die Tiefkühltruhe auf Abbildung 10 bietet eine hervorragende Ausnutzung der Stellfläche und ist eine wirtschaftliche Lösung für kleine Produktionsvolumina. Durch die Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kälteüberträger eignet sich die Truhe zum Kaltschrumpfen, für Kältebehandlungen und Kryobehandlungen. Im Chargenbetrieb können unterschiedliche Teilegrößen und Konfigurationen in derselben Anlage behandelt werden. Die Truhe wird von Hand, unter Verwendung einer Hebevorrichtung oder eines Laufkrans beladen. Die Innenteile bestehen aus Edelstahl, ebenso die Zuleitung und alle Komponenten, die dem Flüssigstickstoff oder kaltem Gas ausgesetzt sind. Bei einzelnen Modellen besteht die Außenhülle aus lackiertem Baustahl.

Tiefkühlkammern in Frontlader-Konfiguration

Die Kammer auf Abbildung 11 ist mit einer Klapptür ausgestattet. Die Höhe der Kammer kann auf automatische Teileförderanlagen abgestimmt werden, die beispielsweise zu einer größeren Wärmebehandlungsstraße gehören. Die Innenmaße sind auf die Aufnahme eines Standard-Wärmebehandlungschargierkorbs ausgelegt. Die Kammer kann auch mit einem Gabelstapler beladen werden.

Frontlader-Tiefkühlschrank mit Möglichkeit für Einschubrahmen-Beladung

Der auf Abbildung 12 gezeigte Schrank kann eine sehr große Zahl kleiner Teile wie beispielsweise Sägeblätter, Einsatzteile oder Bohrer aufnehmen. Die Einheit arbeitet mit einer SPS-Prozesssteuerung, die eine kontrollierte Abkühlung, Behandlungszeit und Erwärmung gewährleistet. Die vertikale Bauweise fördert eine wirksame Kühlung. Teile werden auf Tablett oder in flache Körbe geladen und in die Rahmengestelle eingeschoben.

Kontinuierliche Kältebehandlungsanlagen verwenden Maschendrahtbänder für den Transport der Teile

Kontinuierliche Behandlungsanlagen wie die auf Abbildung 13 können große Produktionsvolumina von Teilen mit ähnlichen Größen und Konfigurationen verarbeiten. Da sie sich leicht in eine größere Produktionseinheit integrieren lassen, setzen Hersteller von maschinell bearbeiteten Verbrauchsartikeln wie Sägeblätter, Messer, Bohrer, Tassenfederstößeln und Stirnfräsern auf Geräte dieser Art, um die Produktionsanforderungen für die Tiefkühlbehandlung zu erfüllen. Linde hat die Bauweisen auf bewährte Technologien aus der Industrie für Lebensmittel-Tiefkühlung aufgebaut und zuverlässige Behandlungsanlagen mit problemlos erhältlichen Ersatzteilen entwickelt.



Abbildung 13: Kontinuierliche Tiefkühlbehandlungsanlage für große Produktionsmengen von Teilen mit ähnlicher Größe, z.B. Sägeblätter und Messer

3.3. Unterstützende Einrichtungen.

3.3.1. Flüssigstickstoff-Versorgung

Das Flüssigstickstoff- oder LIN-Versorgungssystem (LIN = Liquid Nitrogen) ist integraler Bestandteil jedes auf Stickstoff basierenden Kühlsystems. Es besteht aus einem Stickstoffvorratstank, Rohrleitungen und der Kühlkammer. Die Menge des verwendeten Flüssigstickstoffs (LIN) bestimmt die Größe des benötigten Vorratsbehälters. Dewar-Gefäße (Abbildung 14) oder Palettentanks können kleine LIN-Mengen liefern. Dewar-Gefäße können im Innen- oder im Außenbereich gelagert werden. Örtliche und nationale Vorschriften verlangen, dass eine geeignete Belüftung vorhanden sein muss. Große Vorratsbehälter werden wegen ihrer Größe, ihres Gewichts und der Belüftungsvorschriften immer im Freien aufgestellt. Abbildung 15 zeigt ein Beispiel eines großen Flüssigstickstofftanks.



Abbildung 14: Lieferung und Speicherung von Flüssigstickstoff

LIN-Tanks arbeiten unabhängig von der Größe und der in ihnen gespeicherten LIN-Menge immer nach denselben Prinzipien. Der Behälter hat zwei Wände: eine Innenwand aus Edelstahl, innerhalb derer die Tieftemperaturen herrschen, und eine aus Baustahl errichtete Außenhaut. Der Raum zwischen den beiden Wänden ist evakuiert und mit einem Isoliermaterial gefüllt. Durch geringe Eigenverdampfung oder ein externes Druckaufbauregister wird ein bestimmter Innendruck eingeregelt. Dieser Druck treibt den LIN durch das Rohrleitungssystem in die Tiefkühlkammer. Je höher der Druck im Tank ist, desto wärmer ist der LIN, daher sollten die Tanks auf den niedrigsten in der Praxis nutzbaren Druck eingestellt werden. Möglicherweise können auch andere Anlagen wie z. B. ein Vakuumofen den erforderlichen Druck des LIN-Tanks bestimmen. Bei unzulässig hohen Drücken geben Sicherheitsventile überschüssigen Druck ab.

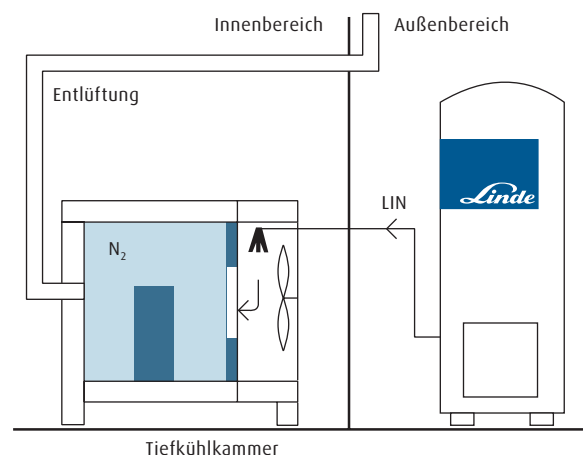


Abbildung 15: LIN-Außentank und direkt gekühlte Tiefkühlkammer. Tanks sind in Größen von 3.000 bis 50.000 Litern lieferbar.

3.3.2. Rohrleitungssysteme für Flüssigstickstoff

Die Auslegung von Flüssigstickstoff-Vorrattanks und Tiefkühlkammern unterstützt die effiziente Lagerung und Nutzung. Anlagenhersteller bauen die Rohrleitungssysteme für die Tanks und Behandlungskammern nur aus Kupfer, Messing oder Edelstahl.

Bei der Planung der Rohrleitungssysteme für die Anlage mit LIN-Nutzung sollte immer der direkteste Weg mit möglichst wenig Bögen, Armaturen und Ventilen gewählt werden. Alle Ventile und Bauteile müssen für den Betrieb bei Tieftemperaturen ausgelegt sein. Alle Leitungsabschnitte, in denen sich LIN ansammeln kann, müssen mit Druckentlastungsventilen ausgestattet sein, um ein Bersten der Leitung zu verhindern.

Das Management des Verarbeitungsbetriebs muss die Kosten für Kauf und Installation eines spezifischen Rohrleitungssystems gegen die Kosten eines ineffizienten Betriebs abwägen. Mit Polyurethan isolierte Rohre bieten ein hervorragend ausgeglichenes Verhältnis zwischen Kosten und Wirkungsgrad für die Tieftemperaturbehandlung und Kryobehandlung.

Bei kleinen Anlagen, die von tragbaren Tanks aus betrieben werden, werden Metallwellschläuche verwendet. Mit den Mitarbeitern der örtlichen Linde Anwendungstechnik sollte die Auswahl und Auslegung der Leitungen geklärt werden. Da die Verfügbarkeit und die Installationskosten für Rohrleitungssysteme örtlich große Unterschiede aufweisen, können diese eine individuelle Sichtweise auf das jeweilige Projekt liefern.



Abbildung 16: LIN-Tank im Außenbereich

4. Sicherheit.

Sicherheit ist eines der Hauptanliegen überall dort, wo mit industriellen Verfahren gearbeitet wird. Dieser Abschnitt dient als zusätzliche Information ergänzend zu den örtlichen Vorschriften und Normen. Zusätzliche Sicherheitsinformationen sind im Internet unter www.linde-gas.de erhältlich. Die größten Gefahren bei der Arbeit mit Flüssigstickstoff und dem von ihm erzeugten kalten Gas sind:

- Sauerstoffmangel
- Erfrierungen
- Verdampfung von LIN in einem geschlossenen Rohr

4.1. Sauerstoffmangel oder Erstickungsgefahr.

Stickstoff ist ein natürlicher Bestandteil der Luft, die wir atmen. Als Gas ist es so lange ungefährlich, wie es nicht den in der Luft enthaltenen Sauerstoff verdrängt. Wenn dies geschieht, könnte ein Mensch aufgrund des fehlenden Sauerstoffs ersticken, während es den Anschein hat, dass er immer noch atmen kann.

Luft enthält etwa 21 % Sauerstoff. Wenn der Sauerstoffgehalt auf 15 % oder weniger sinkt, beginnt ein Mensch, sich schwach oder schwindelig zu fühlen. Wenn die Sauerstoffwerte unter 10 % sinken, kann ohne Warnzeichen eine Ohnmacht eintreten. Sauerstoffkonzentrationen unter diesem Wert und ein längerer Aufenthalt in Umgebungen mit niedrigen Werten kann dauerhafte Schäden oder sogar tödliche Folgen haben. Flüssiger Stickstoff dehnt sich um das 700-fache Volumen aus, wenn er sich in gasförmigen Stickstoff umwandelt. In der Regel ist es erforderlich, eine Abgasabsaugung für das entstehende Stickstoffgas vorzusehen. LIN darf nur dann in die Anlage eingespeist werden, wenn die Funktion der Absaugung gewährleistet ist. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, eine Raumluftüberwachung zu installieren, um das Absinken des Sauerstoffgehaltes unter die Grenzwerte zu überwachen. Das Einatmen der kalten Dämpfe muss vermieden werden, um eine Schädigung des Lungengewebes zu verhindern.



Abbildung 17 & 18: Persönliche Schutzausrüstung für die Arbeit mit Gasen bei Tieftemperaturbehandlungen

4.2. Erfrierungen.

Flüssiger Stickstoff hat eine Temperatur von ca. -196°C . Hautpartien, die direkt in Kontakt mit flüssigem Stickstoff, dem kalten Gas oder den Transportleitungen oder Vorratsbehältern kommen, können schwere Erfrierungen erleiden. Ein unbeabsichtigter Kontakt kann durch Spritzer oder den starken Siedeeffekt zustande kommen, wenn Teile in LIN getaucht werden. Zur korrekten persönlichen Schutzausrüstung beim Arbeiten mit LIN gehört gut sitzende Kleidung mit langen Ärmeln und langen Hosen, die über Stiefeln oder Sicherheitsschuhen getragen werden, sowie ein Gesichtsschutz und Isolierhandschuhe. Als Erste Hilfe bei kryogenen Verbrennungen (Erfrierungen) muss das Opfer von der Verletzungsquelle entfernt werden. Der betroffene Bereich muss in lauwarmes Wasser – kein heißes Wasser – getaucht und mit einem sauberen Tuch oder Handtuch umwickelt werden. Die geschädigten Stellen dürfen auf keinen Fall abgerieben werden. Es dürfen auch keine Salben aufgetragen werden. In jedem Fall sollte ein Arzt aufgesucht werden.

4.3. Gefahr durch Gasexpansion.

Im Rohrleitungssystem muss dort, wo Restmengen von LIN verbleiben können, ein Druckentlastungsventil eingebaut werden. Wenn der durch das verdampfende Gas aufgebaute Druck nicht reduziert wird, kann die Versorgungsleitung bersten. Auf jeden Fall müssen bei der Installation und beim Betrieb der Behandlungsanlagen die geltenden Sicherheitsvorschriften und Normen eingehalten werden.

Die Umweltfolgen dieses Verfahrens sind minimal. Die Freisetzung von Stickstoff wird im Allgemeinen nicht als Beeinträchtigung für die Umwelt bewertet, da Stickstoff der größte Bestandteil der Atmosphäre ist.



5. Quellenangaben.

- [1] R.F. Barron, Conference on Manufacturing Strategies, Band 6, 1996, Nashville, S. 535
- [2] R.K. Barron, Tappi, Mary 1974, S.137.
- [3] "Dry Cryogenic Treatment Increases Machine Tool Life", Boxboard Containers, 1980
- [4] "Dimensional Tolerances and Gauging for Tooling in the Can-Making Industry", N. Sasinowski, SME Technical Paper, MR 74-945
- [5] R. Frey, Industrial Heating, September 1983, S. 21
- [6] M. Kosmowski. The Carbide and Tool Journal, Nov./Dez. 1981.
- [7] Cowles superior Metal Cutting Tools Brochure, Company Literature.
- [8] T.P. Sweenley, Heat Treating, Feb. 1986, S. 28.
- [9] P. Paulin, Gear Technology, März/April 1993, S. 23
- [10] P.C. Miller, Tooling & Production, Februar 1980. S. 82
- [11] Handbook of Chemistry and Physics, 62. Auflage, CRC Press, 1981–1982, S. D161-D162
- [12] ASM Handbook, Heat Treating, Band. 4, Metals Handbook 8. Auflage, ASM International
- [13] Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, ASM International, 1995, S. 12
- [14] "Cryotreatment – State of the art 1997 – an Update", T. Holm, AGA Internal Report
- [15] D.N. Collins, J. Dormer, Heat Treatment of Metals, 1997, Nr. 3
- [16] "Sub-zero Treatment of Tool Steels" A. Stojko, M.Sc. Thesis, Technical University of Denmark, DTU Department of Manufacturing Engineering and Management, 24, September 2001
- [17] "Understanding Tool-Steel Service Life", Metallurgical Services Staff of Latrobe Steel, Abt. der Timken Company, Tooling & Production, Dezember 1985
- [18] "Cryogenic Applications in Metallurgy and Related Fields", Torsten Holm und K.A. Orrebo, AGA Internal Report
- [19] H. Uchida et al, J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 34 (1985), S. 809
- [20] AGA Internal Research.
- [21] Private Mitteilung, R. Barron, 2003
- [22] Untersuchungen zum Kryoformen, durchgeführt in den Battelle Laboratories, Columbus, Ohio USA, Datum und Forscher unbekannt
- [23] Huang u.A. „Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel“ Materials Science and Engineering A339 (2003) 241–244
- [24] Molinari u.A., Effect of deep cryogenic treatment 011 the mechanical properties of tool steels, Journal of Materials Processing Technology 118 (2001) 350–355

Vorsprung durch Innovation.

Linde ist mehr. Linde übernimmt mit zukunftsweisenden Produkt- und Gasversorgungskonzepten eine Vorreiterrolle im globalen Markt. Als Technologieführer ist es unsere Aufgabe, immer wieder neue Maßstäbe zu setzen. Angetrieben durch unseren Unternehmergeist arbeiten wir konsequent an neuen hochqualitativen Produkten und innovativen Verfahren.

Linde bietet mehr – wir bieten Mehrwert, spürbare Wettbewerbsvorteile und erhöhte Profitabilität. Jedes Konzept wird exakt auf die Bedürfnisse unserer Kunden abgestimmt. Individuell und maßgeschneidert. Das gilt für alle Branchen und für jede Unternehmensgröße.

Wer heute mit der Konkurrenz von morgen mithalten will, braucht einen Partner an seiner Seite, für den höchste Qualität, Prozessoptimierungen und Produktivitätssteigerungen tägliche Werkzeuge für optimale Kundenlösungen sind. Partnerschaft bedeutet für uns jedoch nicht nur wir für Sie – sondern vor allem wir mit Ihnen. Denn in der Kooperation liegt die Kraft wirtschaftlichen Erfolgs.

Linde – ideas become solutions.

Für Sie einheitlich erreichbar – bundesweit in Ihrer Nähe.

Vertriebszentren/Kundenservice allgemein

Berlin	Hannover	München
Düsseldorf	Leuna	Nürnberg
Hamburg	Mainz	Stuttgart

Telefon 018 03.850 00-0*

Telefax 018 03.850 00-1*

* 0,09 € pro Minute aus dem dt. Festnetz | Mobilfunk bis 0,42 € pro Minute. Zur Sicherstellung eines hohen Niveaus der Kundenbetreuung werden Daten unserer Kunden wie z. B. Telefonnummern elektronisch gespeichert und verarbeitet.



Linde AG

Geschäftsbereich Linde Gas, Linde Gas Deutschland, Seitnerstraße 70, 82049 Pullach, www.linde-gas.de

