

Thermogravimetrische Messungen beim Niederdruckaufkohlen als Grundlage für Simulationen

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Matthias Steinbacher

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Franz Hoffmann
Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze, Karlsruher Institut für Technologie

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an der Stiftung Institut für Werkstofftechnik in Bremen. Für die freundliche und konstruktive Zusammenarbeit mit allen Kolleginnen und Kollegen, die mich stets unterstützt haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

In diesem Zusammenhang möchte Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Franz Hoffmann für die Betreuung der Arbeit und deren Begutachtung bedanken. Die immer freundliche und konstruktive Zusammenarbeit und vielen weiterführenden Ratschläge sowie die intensive Durchsicht meiner Arbeit haben maßgeblich zu ihrem Gelingen beigetragen. Weiterhin möchte ich Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Volker Schulze meinen Dank für die Begutachtung meiner Arbeit aussprechen. Herrn Professor Dr.-Ing. Hans-Werner Zoch möchte ich für die Bereitstellung der ausgezeichneten Infrastruktur zur Durchführung dieser Arbeit und für die Übernahme des Prüfungsamtes danken. Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Norbert Rübiger danke ich für den übernommenen Vorsitz der Prüfungskommission.

Besonderer Dank gilt meiner Arbeitsgruppenleiterin Frau PD Dr.-Ing. habil. Brigitte Clausen, die mich durch die freundschaftliche Zusammenarbeit und konstruktiven Diskussionen sowie die Durchsicht meiner Arbeit sehr unterstützt hat.

Weiterhin möchte ich den Kollegen aus der Härterei, insbesondere Herrn Ingo Bunjes danken, die mir die Wärmebehandlungspraxis durch viele wertvolle Tipps und Diskussionen greifbar gemacht haben.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilungen Werkstatt, metallografische Analytik, physikalische Analytik, Verwaltung und der Bibliothek möchte ich für die Unterstützung bei der Durchführung der vielen Aufgaben im Rahmen der Arbeit danken.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meiner Frau Katharina und meinen Kindern Caja und Finn für ihre geduldige und liebevolle Unterstützung während der Ausarbeitung meiner Dissertation danken.

Formelzeichen

Symbol	Definition	Einheit
A	Fläche, Oberfläche	m ²
A _D	Massenstr. durchströmte Querschnittsfl.	cm ²
Å	Angström	10 ⁻¹⁰ m
A _{cm}	Carbidgrenze des Austenits	Masse %
At (CD)	Aufkohlungstiefe	mm
b	Breite	m
β	(Kohlen-) Stoffübergangszahl	cm·s ⁻¹
c	Konzentration eines Stoffes	Masse %
\bar{c}	mittlere thermische Geschwindigkeit	m·s ⁻¹
c _c	Kohlenstoffkonzentration	Masse %
c _p	spezifische Wärmekapazität	J·(kg·K) ⁻¹
C _p	Kohlenstoffpegel der Atmosphäre	Masse %
C _R	Randkohlenstoffgehalt	Masse %
C _K	Kernkohlenstoffgehalt	Masse %
C _G	Grenzkohlenstoffgehalt	Masse %
C _L	Kohlenstoffgehalt im legierten Stahl	Masse %
ΔC _ü	Kohlenstoffübersättigung (>A _{cm}) im γ	Masse %
Δ% $C_{Cmax\gamma}^{Leg.}$	additiver Kohlenstoffgehalt über A _{cm} im γ	Masse %
CD (At)	Aufkohlungstiefe	mm
CHD (Eht)	Einsatzhärtungstiefe	mm
D, d	Dicke	m
d	mittlerer Moleküldurchmesser	nm
D	Diffusionskoeffizient	cm ² ·s ⁻¹
D _c ^γ	Diff.-Koeff. von Kohlenstoff in Austenit	cm ² ·s ⁻¹
D ₀	Frequenzfaktor	cm ² ·s ⁻¹
Eht (CHD)	Einsatzhärtungstiefe	mm
E _m	mittlere Schwingungsenergie von Atomen	J·mol ⁻¹
G	Gibbsche Energie	J·mol ⁻¹
ΔG _n	Aktivierungsenergie	J·mol ⁻¹
H	Enthalpie, Wärmehalt	J
H _R	Oberflächenhärte, Randhärte	HV1
H _k	Kernhärte, Härte des Grundgefüges	HV1
H _{Sp}	Platzwechselhäufigkeit eines Atoms	T ⁻¹
j, J	(Massen-)Strom	mol·cm ⁻² ·s ⁻¹
J _C ^{Matrix}	Kohlenstoffanteil der vom Carbid in die Matrix übergeht	Masse %
J _C ^{Carbid}	Kohlenstoffant. der von der Matr. in d. Carbid übergeht	Masse %
j _N	Flächenstoßrate, Teilchenstrom auf eine Wand	cm ⁻² ·s ⁻¹
k	Boltzmann Konstante	1,3806488·10 ²³ J·K ⁻¹
\bar{l}	mittlere freie Weglänge	cm
m	Masse eines Teilchens, Stoffmenge	kg

M	Molare Masse	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_D	Atombeweglichkeit eines Stoffes	$\text{mol}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$
\dot{m}	Massenübergang (-strom)	$\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$
n_i	Stoffmenge	mol
p	Druck	mbar
$\Phi_{\text{Carbid}}^{\text{Auflösung}}$	Potenzial für die Carbidauflösung	Masse %
$\Phi_{\text{Carbid}}^{\text{Bildung}}$	Potenzial für die Carbidbildung	Masse %
Q	Wärmemenge, Aktivierungswärme	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
r, R	Radius	m
r_K	Keimradius	m
\mathfrak{R}	Gaskonstante	$\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$
S	Entropie	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
σ_O	spez. Oberflächenenergie	$\text{N}\cdot\text{m}$
T	Temperatur	K
Θ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_s	Schmelztemperatur	K
ρ	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
t	Zeit	Sekunden
U	Innere Energie	J
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Oberflächenbezogener Volumenstrom	$\text{nl}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$
ν	Schwingungsfrequenz eines Atoms	T^{-1}
v	Stoffmenge	mol
x_c	Stoffmenge (Kohlenstoff)	mol
x	Abstand, Distanz	mm
μ_i	intrinsisches chemisches Potenzial	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
μ_i^0	chemisches Potenzial unter Standardbedingungen	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Z_w, Z_{\text{Fläche}}$	Flächenstoßrate	$\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$

Dimensionslose Größen

Symbol	Definition
A_{cm}	Phasenübergangstemperatur von Austenit zu Austenit+Carbide
a_c	Kohlenstoffaktivität des Austenits
a_L, a_I	Kohlenstoffaktivität eines leg. Stahls im Austenit
a_i	Aktivität einer Komponente i
a_{Acm}	Kohlenstoffakt. des Austenits beim Erreichen der Carbidgrenze
f	Freiheitsgrade
$f_c^{X_i}$	Aktivitätskoeffizient im Mehrstoffsystem, bezogen auf Massenanteil
H_{Sp}	Platzwechselhäufigkeit
k_L	Legierungsfaktor
κ	Haftwahrscheinlichkeit eines Moleküls auf der Oberfläche
N, n	(Teilchen-) Anzahl
N	Anzahl der Komponenten eines Systems

N_{Atome}	Platzwechselwahrscheinlichkeit
o_c^i	Wirkparameter eines Leg.-Elements auf den Legierungsfaktor
Ω	Triebkraft für die Auflösung von Carbiden
$\Delta\varphi_{\text{Ausnutzungsgrad}}$	Additive Ausnutzung des Aufkohlungsgases
P	Anzahl der Phasen eines Systems
θ	Prozentualer Anteil der Gasausnutzung bezogen auf den enthaltenen Kohlenstoff
u_c^γ	Konzentration von Kohlenstoff im Austenit in der Grenzfläche zum Carbid mit Bezug zum Molenbruch
u_c^{cem}	Konzentration von Kohlenstoff im Carbid mit Bezug zum Molenbruch
$u_c^{\gamma\infty}$	Konzentration von Kohlenstoff im Austenit (Matrix) mit Bezug zum Molenbruch
Z_v	Anzahl der nächsten Nachbaratome

Operatoren

Symbol	Definition
∇	Nabla-Operator
d	Differentialoperator
δ	partieller Differentialoperator

Abkürzungen

Symbol	Definition
E-Modul	Elastizitätsmodul
Fe-C	Binäres System Eisen-Kohlenstoff
BSE	Rückstreuielektronen
kfz	Kubisch flächenzentriert
krz	Kubisch raumzentriert
α	Ferrit
γ	Austenit
δ	(Delta-) Ferrit
θ	Zementit, Eisencarbid, Fe_3C
RA	Restaustenit
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROX	Randoxidation
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen

Inhaltsverzeichnis

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DER TECHNIK	3
2.1	DAS EINSATZHÄRTEN IN DER SYSTEMATIK DER WÄRMEBEHANDLUNGSVERFAHREN	3
2.2	BEGRIFFSBESTIMMUNG	3
2.3	AUFBAU DES EISENGITTERS UND AUSWIRKUNGEN AUF DIE INTERSTITIELLE DIFFUSION	5
2.3.1	<i>Allotrope Modifikationen des Eisens</i>	6
2.4	AUFBAU DES EISENCARBIDGITTERS	7
2.5	DIFFUSION	9
2.5.1	<i>Thermodynamischer Ansatz</i>	9
2.5.2	<i>Atomistische Modellvorstellung der Diffusion</i>	10
2.5.3	<i>Unterscheidung der Diffusion von Substitutions- und Interstitutionsatomen</i>	10
2.5.4	<i>Unterscheidung der Diffusionsbereiche und -richtungen</i>	11
2.5.5	<i>Mathematische Beziehungen zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen</i>	12
2.5.6	<i>Berechnung des Diffusionskoeffizienten</i>	13
2.6	NIEDERDRUCK ATMOSPHÄRENTECHNIK	15
2.6.1	<i>Teilchenanzahl in Abhängigkeit vom Druck</i>	15
2.6.2	<i>Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Gas</i>	16
2.6.3	<i>Freie Weglänge</i>	16
2.6.4	<i>Flächenstoßrate</i>	16
2.7	THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNG DER BILDUNG UND AUFLÖSUNG VON PHASEN	17
2.7.1	<i>Keimbildung</i>	17
2.7.2	<i>Thermodynamische Beschreibung der Phasen</i>	18
2.7.3	<i>Phasengrenzen im Eisenkohlenstoffdiagramm</i>	19
2.8	AUFKOHLUNGSVERFAHREN	21
2.8.1	<i>Niederdruckaufkohlung</i>	21
2.8.2	<i>Prozessmodell der Niederdruckaufkohlung</i>	26
2.8.3	<i>Prozessmodell Aufkohlung (Werkstoff)</i>	31
2.8.4	<i>Aufkohlen in Gasatmosphären</i>	37
2.8.5	<i>Aufkohlungsvorgang</i>	38
2.8.6	<i>Regelung und Einflussnahme auf den Prozess</i>	39
2.8.7	<i>Änderung der Kohlenstoffaktivität im Stahl durch Legierungselemente</i>	40
2.8.8	<i>Prozessführungsstrategien</i>	41
2.9	SIMULATION VON AUFKOHLUNGSPROZESSEN	43
2.9.1	<i>Diffusionsanalyse</i>	43
2.9.2	<i>Anfangs- und Randbedingungen</i>	44
3	METHODEN	47
3.1	UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK DER NIEDERDRUCKAUFKOHLUNG IN DER THERMOWAAGE	47
3.1.1	<i>Thermowaage</i>	48
3.1.2	<i>Versuchsvorbereitung</i>	49
3.1.3	<i>Versuche mit einem Aufkohlungssegment</i>	49

3.1.4	<i>Versuche mit mehreren Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten</i>	50
3.1.5	<i>Wiederholtes Aufkohlen einer Probe</i>	51
3.2	NIEDERDRUCKAUFKOHLUNG UND HOCHDRUCKGASABSCHRECKUNG	51
3.2.1	<i>Zeit-Temperatur-Führung in der Niederdruckaufkohlungsanlage</i>	52
3.3	SPEKTROMETRISCHE ANALYTIK.....	53
3.3.1	<i>Berechnung der Manganeffusion</i>	53
3.4	METALLOGRAFISCHE ANALYTIK	53
3.4.1	<i>Präparation der metallografischen Schlitze</i>	53
3.4.2	<i>Gefügekontrastierung</i>	54
3.4.3	<i>Randschichtgefüge</i>	54
3.4.4	<i>Carbide</i>	55
3.4.5	<i>Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen</i>	56
3.4.6	<i>Messung von Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofilen mittels S-OES</i>	56
3.4.7	<i>Messung von Elementverteilungen in der Randschicht mittels GD-OES</i>	57
3.5	SIMULATION VON AUFKOHLUNGSPROZESSEN	57
3.5.1	<i>Numerische Differentiation</i>	57
3.5.2	<i>Finite Differenzen</i>	58
4	WERKSTOFFE	59
5	PROBENKÖRPER	61
6	ERGEBNISSE	63
6.1	THERMOWAAGENVERSUCHE.....	63
6.1.1	<i>Aufkohlung mit Propan</i>	63
6.1.2	<i>Aufkohlung mit Acetylen</i>	75
6.1.3	<i>Darstellung der Massenzunahme während der Niederdruckaufkohlung in Abhängigkeit vom Grundkohlenstoffgehalt und Chromgehalt</i>	89
6.1.4	<i>Mehrsegmentaufkohlung</i>	91
6.1.5	<i>Korrelation des Verlauf der Massenzunahme während der Aufkohlung mit dem Gefüge in der Randschicht</i>	93
7	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE AUS DER THERMOWAAGE	101
7.1	ABLAUF DER AUFKOHLUNG IN EINEM SEGMENT OHNE DIFFUSION	101
7.1.1	<i>Gestalt der spezifischen Massenzunahmeverläufe</i>	101
7.1.2	<i>Beschreibung der Massenzunahmeverläufe durch mathematische Funktionen</i>	103
7.1.3	<i>Einfluss der Temperatur</i>	106
7.1.4	<i>Atmosphäreneinfluss auf die Kinetik der Aufkohlung</i>	109
7.1.5	<i>Gegenüberstellung der Aufkohlungskinetik verschiedener Stähle</i>	116
7.2	AUFKOHLUNG IN MEHREREN SEGMENTEN	121
8	MODELLIERUNG DER NIEDERDRUCKAUFKOHLUNG	125
8.1	FINITE DIFFERENZEN	125
8.2	GASPHASE	127
8.3	WERKSTOFFSEITIGE MODELLIERUNG.....	128
8.3.1	<i>Kohlenstoffaufnahme an der Oberfläche</i>	128
8.3.2	<i>Legierungsfaktor</i>	128
8.3.3	<i>Berechnung der Kohlenstoffübertragung mit einem Strom-Sättigungsmodell</i>	130
8.3.4	<i>Berechnung der maximalen Löslichkeit des Austenits und der Carbidgegrenze</i>	131
8.3.5	<i>Ansatz zur Berücksichtigung von Carbiden</i>	135
9	ERGEBNISSE DER SIMULATION	139

9.1	BEISPIELPROZESS	139
9.2	GEGENÜBERSTELLUNG VERSCHIEDENER MODELLE ZUR BERECHNUNG DES KOHLENSTOFFÜBERGANGS 140	
9.2.1	<i>Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener werkstoffseitiger Modellierungsansätze auf das Modell „mittlerer Kohlenstoffmassenstrom“</i>	141
9.2.2	<i>Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener werkstoffseitiger Modellierungsansätze auf das Modell „Kohlenstoffmassenstromfunktion entsprechend Thermowaagenergebnissen“</i> .	143
9.2.3	<i>Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener werkstoffseitiger Modellierungsansätze auf das Modell „Sättigungskohlenstoffmassenstrom“</i>	145
9.3	SIMULATION DER ERGEBNISSE ZU DEN ZEIT-ABBRUCHVERSUCHEN	147
10	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	151
10.1	GRUNDLEGENDE ERKENNTNISSE ZUR KOHLENSTOFFAUFNAHME BEI DER AUFKOHLUNG IM NIEDERDRUCK.....	151
10.2	EINFLUSS DER ATMOSPHERE	152
10.2.1	<i>Aufkohlungsmedium</i>	152
10.2.2	<i>Gasgemische</i>	154
10.2.3	<i>Temperatur</i>	154
10.2.4	<i>Volumenstrom</i>	155
10.2.5	<i>Druck</i>	156
10.3	WERKSTOFF.....	157
10.3.1	<i>Grundwerkstoff</i>	158
10.3.2	<i>Unmittelbare Oberfläche</i>	160
10.4	DER EINFLUSS VON MEHREREN AUFKOHLUNGSZYKLEN UND DER ZWISCHENZEITLICHEN DIFFUSION AUF DIE KOHLENSTOFFAUFNAHME.....	162
10.5	SIMULATION DER NIEDERDRUCKAUFKOHLUNG ZUR BERECHNUNG VON KOHLENSTOFFTIEFENPROFILIEN 163	
10.5.1	<i>Modellierung der Aufkohlungskinetik</i>	163
10.5.2	<i>Modellierung des Werkstoffverhaltens</i>	164
11	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	169
11.1	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	169
11.2	ABLEITUNG VON MAßNAHMEN FÜR DIE PROZESSGESTALTUNG	173
11.3	ERGEBNISSE DER ENTWICKLUNG EINER SIMULATIONSSOFTWARE.....	174
11.4	AUSBLICK.....	176
12	LITERATUR	179

1 Einleitung

Die Festigkeitseigenschaften von Bauteilen aus Stahl werden maßgeblich durch deren Gefüge bzw. die Wechselwirkung von verschiedenen Gefügen bestimmt. Um eine günstige Gefügezusammensetzung und -verteilung in hoch belasteten Stahlbauteilen einzustellen, werden diese in der Regel wärmebehandelt. Ein grundlegendes Verfahren zur Steigerung der Festigkeit von Stahlbauteilen ist das martensitische Härten. Hierzu wird zunächst austenitisiert und anschließend abgeschreckt und nach Bedarf angelassen.

Die Anwendung des martensitischen Härten auf Vergütungsstähle mit einer über den Querschnitt einheitlichen chemischen Zusammensetzung hat zumeist zur Folge, dass am Rand des Bauteils Zugeigenspannungen vorliegen, die im Betrieb zu den Lasteigenspannungen hinzugerechnet werden müssen und die Bauteilfestigkeit mindern können. Eine Kombination aus Druckeigenspannungen in einer martensitischen Randschicht mit einem duktilen Kern ist mit einem Stahl mit über den Querschnitt homogenem Umwandlungsverhalten nur unter erheblichem Aufwand durch beispielsweise Hochgeschwindigkeits-Flüssigkeitsabschreckung einstellbar.

Um die gewünschte Eigenschaftskombination zu erzielen, werden in der Regel niedrig kohlenstoffhaltige Stähle verwendet, deren Randschicht durch Glühen in einem kohlenstoffhaltigen Medium mit Kohlenstoff angereichert wird. Durch die Aufkohlung und anschließende Abschreckung, das Einsatzhärten, erzielt man eine harte und verschleißfeste Randschicht mit durch die Druckeigenspannungen guten Dauerfestigkeitseigenschaften. Der Kern bleibt duktil und weist gute Überlastbarkeitseigenschaften auf.

In Folge des Kohlenstoffübergangs vom Aufkohlungsmedium in die Oberfläche der Bauteile und die weiterführende Diffusion des Kohlenstoffs in der Randschicht, entlang der sich ausbildenden Gradienten, ergibt sich in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur und -dauer ein Kohlenstofftiefenprofil. Die folgende Abschreckung erzeugt in der mit Kohlenstoff angereicherten Randschicht in der Regel ein größtenteils aus Martensit bestehendes Gefüge, das in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und Legierungselementgehalt mit nicht umwandelndem Austenit durchsetzt ist. Das Gefüge des nicht mit Kohlenstoff angereicherten Bereichs unterhalb der Randschicht des Bauteils wandelt während der Abschreckung in Gefügebestandteile wie Martensit, Bainit, Perlit und Ferrit um. Die sich im Kern ergebenden Gefügebestandteile hängen maßgeblich von der Einhärtbarkeit des verwendeten Stahls, dem abzukühlenden Bauteilvolumen und dem charakteristischen Verlauf der Abschreckintensität im Temperaturintervall der Abkühlung ab.

Die Vorgehensweise des Einsatzhärtens bietet in verschiedener Hinsicht Vorzüge gegenüber dem Vergüten von Bauteilen. Besonders hervorzuheben ist die Kombination aus einer an die Einsatzbedingungen angepassten Randschicht mit guter Schwingfestigkeit und hoher Härte sowie einem duktilen Kern, der stoßartige Belastungen erträgt. Weiterhin wird ein Eigenspannungsprofil erzeugt, das den Rand unter Druckeigenspannungen setzt, die unter Last zu den sich ergebenden Zugeigenspannungen hinzugerechnet werden können und diese somit reduzieren.

Das Verfahren des Einsatzhärtens gliedert sich in die beiden Hauptverfahrensschritte des Aufkohlens und des Härten. Die zurzeit üblichen Verfahren zur Durchführung des Einsatzhärtens sind die Gas- und Niederdruckaufkohlung mit anschließender Öl- oder Hochdruckgasabschreckung. Das derzeit als Standard zu bezeichnende Verfahren ist die Aufkohlung

in Gleichgewichts-Gasatmosphären bei Atmosphärendruck. Es werden zumeist sauerstoffhaltige Aufkohlungsatmosphären mit Kohlenmonoxid als Kohlenstoffträger eingesetzt. In den letzten Jahren findet zunehmend das Verfahren des Niederdruckaufkohlens Einzug in die industrielle Praxis. Gegenüber der konventionellen Aufkohlung in Gasatmosphären findet hier eine bei Drücken von wenigen Millibar wirksame Aufkohlungsatmosphäre Anwendung. Die Atmosphäre besteht vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen und deren Spaltprodukten und ist weitestgehend sauerstofffrei. Weiterhin weist die Aufkohlungsatmosphäre eine sehr hohe Aufkohlungswirkung auf. Verfahrenstechnisch bietet die Niederdruckaufkohlung somit die Möglichkeit, unter geringem Einsatz von Kohlungsgas schnell randoxidationsfrei aufzukohlen.

In Kombination mit einer Hochdruckgasabschreckung bietet das Verfahren weiterhin die technischen Bedingungen für saubere, randoxidationslose Bauteiloberflächen. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass unter der Anwendung der Niederdruckaufkohlung hochfeste Zustände erzeugt werden können, die den Festigkeitseigenschaften gasaufgekohlter Bauteile äquivalent oder überlegen sind. Theoretische Betrachtungen zum Potenzial randoxidationsfreier niederdruckaufgekohlter Proben haben jedoch gezeigt, dass noch wesentlich höhere Dauerfestigkeiten erreicht werden müssten. Weiterhin zeigte sich in Untersuchungen zur Schleifbarkeit einsatzgehärteter Zahnräder, dass durch die randoxidationsfreie Niederdruckaufkohlung Vorteile für den Schleifprozess resultieren. Neue Untersuchungen haben den Nachweis erbracht, dass niederdruckaufgekohlte Teile ein deutlich geringeres Risiko zur Schleifbrandbildung gegenüber gasaufgekohlten Teilen mit sich bringen. Die technologischen Vorteile der Niederdruckaufkohlung werden jedoch durch einen in der Industrie als zentraler Nachteil gesehene Punkt überschattet: Aufgrund der Kohlenstoffübertragung aus reinen Kohlenwasserstoffen ohne eine Gleichgewichtsreaktion mit Kohlenmonoxid sind die in der Gasaufkohlung etablierten Regelansätze für das Kohlenstoffpotential über eine Sauerstoffsonde oder einen CO-CO₂ Analysator nicht anwendbar. Der zudem sehr hohe Kohlenstoffmassenstrom erlaubt keine kontinuierliche Aufkohlung, sondern muss in einem Aufkohlungspuls-Diffusionssegment-Wechsel gesteuert werden. Die entsprechenden Rezepte werden durch empirische Verfahren, gestützt durch Simulationsprogramme, bestimmt. Die hierzu notwendige Anzahl der Vorversuche macht das Verfahren für viele Anwender unattraktiv. Die zurzeit vorhandenen Ansätze zur Berechnung der Aufkohlungsprogramme sind häufig nur hinreichend genau, sodass angestrebte Kohlenstofftiefenprofile nicht immer erreicht werden. Weiterhin werden einige werkstofftechnische Gegebenheiten, wie die Carbidbildung, außer Acht gelassen, sodass eine tiefergehende Prozessgestaltung nicht durch eine Simulation unterstützt werden kann.

Ansatzpunkt dieser Arbeit ist es, durch Versuche in einer Thermowaage verschiedene Einflussgrößen auf die Aufkohlungskinetik offen zu legen. Aufbauend auf einer genaueren Kenntnis der Einflussgrößen erfolgte eine Modellierung zur Beschreibung des Aufkohlungsverhaltens in einer Finite-Differenzen-Simulation. Der Anspruch an die Simulationssoftware ist die Ausarbeitung einer Softwarelösung, die mit einer möglichst geringen Anzahl von Eingabeparametern eine möglichst hohe Übereinstimmung der berechneten Ergebnisse mit den im Versuch erzielten Ergebnissen zu erreichen. Die Anwendung der Berechnungen soll schließlich dazu beitragen, das Verfahren der Niederdruckaufkohlung weiter zu entwickeln, sodass die bekannten Beschränkungen und Nachteile reduziert oder ausgeräumt werden können.

2 Stand der Technik

2.1 Das Einsatzhärten in der Systematik der Wärmebehandlungsverfahren

Das Einsatzhärten wird der Hauptgruppe der thermochemischen Wärmebehandlungsverfahren zugeordnet und ist ein Teil der Untergruppe der Nichtmetall-Diffusionsverfahren (siehe Abbildung 2-1). Die Gruppe der Nichtmetall-Diffusionsverfahren beinhaltet alle Verfahrenszweige, die die Eigenschaften eines Metalls durch Eindiffundieren eines nicht metallischen Elements wie z. B. Stickstoff, Kohlenstoff oder Bor beeinflussen.

Der Verfahrenszweig des Aufkohlens ist wiederum in weitere Verfahrensvarianten eingeteilt, die sich hauptsächlich durch die Art der Kohlenstoffbereitstellung und -übertragung unterscheiden. Das Plasmaaufkohlen kann als Variante des Niederdruckaufkohlens verstanden werden, da es sich ebenfalls um einen Prozess im Niederdruckbereich handelt.

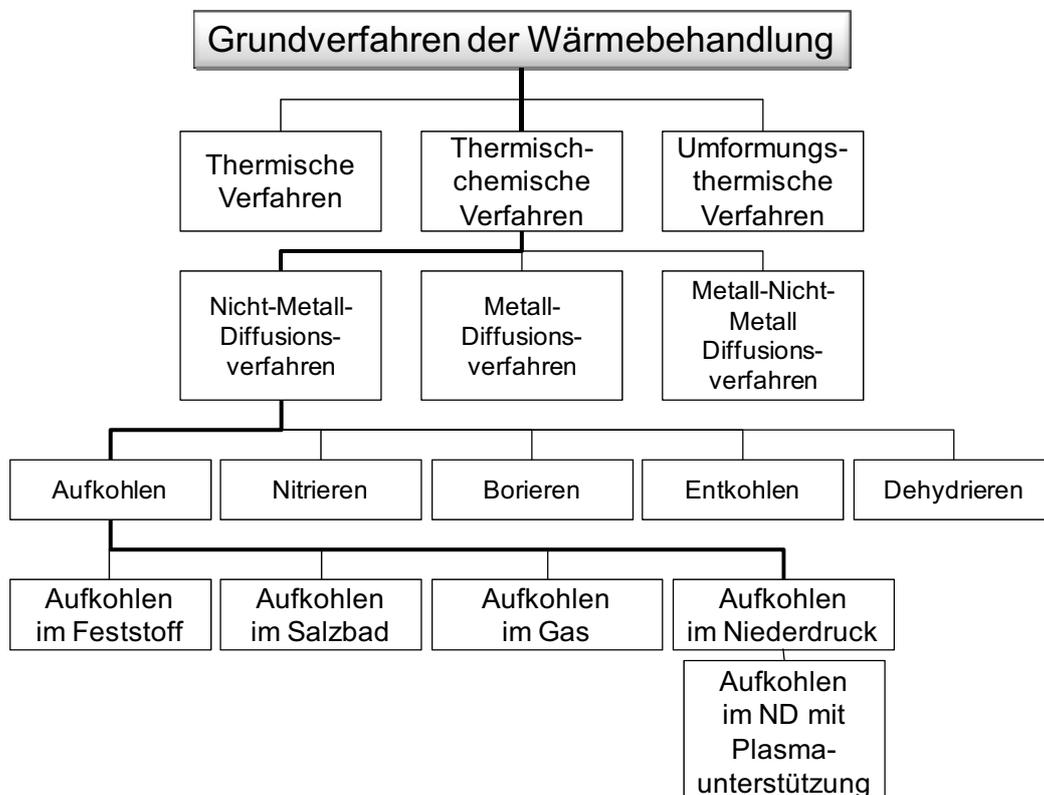


Abbildung 2-1: Strukturbaum der grundlegenden Wärmebehandlungsverfahren nach Eckstein [Eck87] ergänzt um die Verfahrensvarianten des Aufkohlens

2.2 Begriffsbestimmung

In der Wärmebehandlung von Metallen ist der Begriff des Einsatzhärtens mit dem zweistufigen Prozess des Aufkohlens und des anschließenden Härtens belegt [Eck87].

Um die erhöhte Löslichkeit des Kohlenstoffs in der kubisch flächenzentrierten Gitterkonfiguration auszunutzen, wird das Werkstück auf Austenitisierungstemperatur erwärmt und dort aufgekohlt.

Die beim Einsatzhärten verwendeten Stähle weisen in der Regel einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,3 Masse-% auf. Während der Aufkohlung wird der Randkohlenstoffgehalt erhöht, sodass sich ein Kohlenstoffprofil einstellt. Die charakteristischen Parameter des entstandenen Profils (siehe Abbildung 2-2) sind:

- C_R - Randkohlenstoffgehalt
- At, CD - Aufkohlungstiefe
- C_G - Grenzkohlenstoffgehalt
- C_k - Kernkohlenstoffgehalt

Der Randkohlenstoffgehalt definiert den am Rand des Bauteils erreichten Kohlenstoffgehalt. Die Aufkohlungstiefe ist ein Maß für den Abstand von der Oberfläche, an dem ein definierter Kohlenstoffgehalt erreicht wird. Der Grenzkohlenstoffgehalt wird in der Regel bei 0,35 Masse-% Kohlenstoff festgelegt, Abweichungen werden durch eine Indizierung kenntlich gemacht (z. B. $At_{0,3}$). Der Kernkohlenstoffgehalt des Stahls ist wiederum ausschlaggebend für die Härte des Grundgefüges.

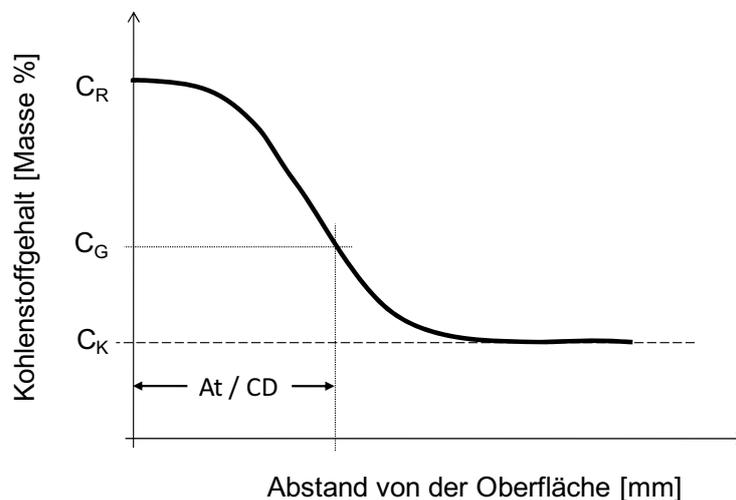


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Kohlenstoffverlaufes nach der Aufkohlung

Im zweiten Prozessschritt wird das Bauteil mit dem neu eingestellten Kohlenstoffverlauf abgeschreckt. Es ergibt sich ein dem Kohlenstoffverlauf äquivalentes Härteprofil, das durch die folgenden charakteristischen Parameter beschrieben wird (siehe Abbildung 2-3):

- H_R - Randhärte
- Eht / CHD - Einsatzhärtungshärtetiefe
- H_K - Härte des Grundgefüges, Kernhärte

Der mit der Randhärte beschriebene Wert entspricht dem auf der Oberfläche des Bauteils gemessenen Härtewert, der einem messverfahren- und gefügeabhängigen Integral über die Eindringtiefe entspricht. Die Einsatzhärtungstiefe ist als Abstand von der Bauteiloberfläche definiert, an dem die Härte auf einen Wert von 550 HV1 gesunken ist. Bei Abweichungen des Härtewertes, an dem die Einsatzhärtungstiefe bestimmt wird, erfolgt ein Hinweis im Index: Eht_{610HV1} (Eht wird bei 610 HV1 bestimmt).

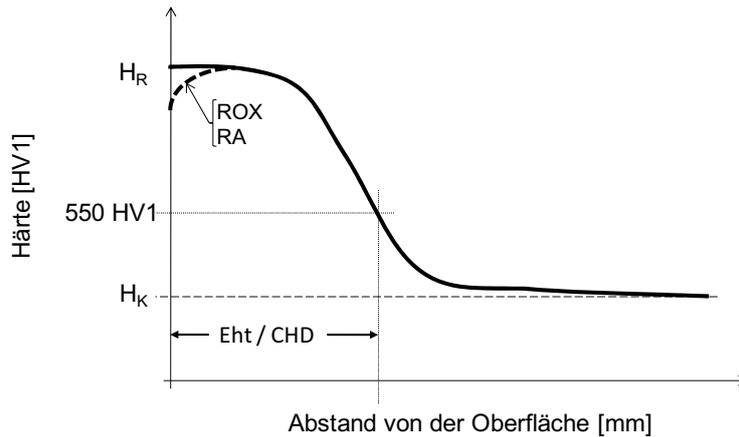


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Härteverlaufs nach dem Einsatzhärten

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, das Härten durchzuführen, die - entsprechend den Ansprüchen an das Ergebnis der gesamten Wärmebehandlung - variieren (Direkthärten, Einfachhärten, Doppelhärten vgl. DIN 17022 Teil 3 [DIN89]).

2.3 Aufbau des Eisengitters und Auswirkungen auf die intersti-tielle Diffusion

Eisen nimmt nach der Erstarrung aus der Schmelze einen zu Kristallgittern äquivalenten Zustand der Raumordnung seiner Atome an. Die Bindung erfolgt unter Delokalisation von Elektronen und wird als Metallbindung bezeichnet.

Man unterscheidet über den Temperaturbereich des festen Aggregatzustands drei allotrope Modifikationen des Eisens, die alle auf einer kubischen (primitiv) Elementarzelle aufbauen.

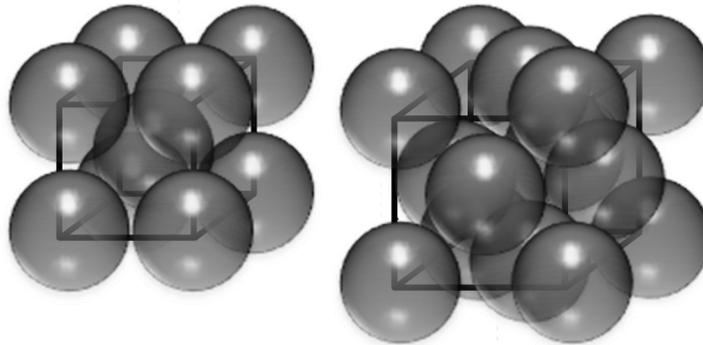


Abbildung 2-4: Kubisch raumzentrierte- (krz) und kubisch flächenzentrierte (kfz) Elementarzelle

2.3.1 Allotrope Modifikationen des Eisens

Das Eisengitter nimmt im festen Zustand drei allotrope Modifikationen des Gitters an:

Bezeichnung	Existenzbereich	Raumerfüllung	Lückenplätze		Raumdiagonale des Lückenplatz		Kurzbez.
			okt.	tetr.	okt.	tetr.	
α -Ferrit	bis 911 °C	68 %	6	12	0,152r	0,291r	krz.
γ -Austenit	911 °C - 1392 °C	74 %	4	12	0,414r	0,225r	kfz.
β -Ferrit	1392 °C - 1536 °C	68 %	6	8	0,152r	0,291r	krz.

Tabelle 2-1: Zusammenstellung verschiedener Daten der drei allotropen Modifikationen des Eisens

Für den Aufkohlungsprozess spielt, aufgrund der höchsten Kohlenstofflöslichkeit, hauptsächlich der Bereich des austenitischen Gitters eine Rolle.

Die Struktur der ferritischen Elementarzelle weist zwar die größte Gitterlückenplatzanzahl auf, diese sind jedoch von geringer Größe und bieten somit wenig Platz für die Einlagerung von Atomen. Die starke Verzerrung des Gitters beim Einlagern hat zur Folge, dass z. B. Kohlenstoff bis zu einer maximalen Konzentration von 0,024 Masse % Kohlenstoff aufgenommen werden kann. Die geringere Raumerfüllung der krz-Elementarzelle von 68 % gegenüber 74 % im kfz-Gitter hat neben dem Vorteil einer höheren Lückenplatzanzahl auch eine geringere Aktivierungsenergie Q für den Platzwechsel eines Atoms zur Folge. Der Diffusionskoeffizient für Interstitutionselemente im Eisengitter ist bei einem isothermen Vergleich im Ferrit entsprechend größer als im Austenit.

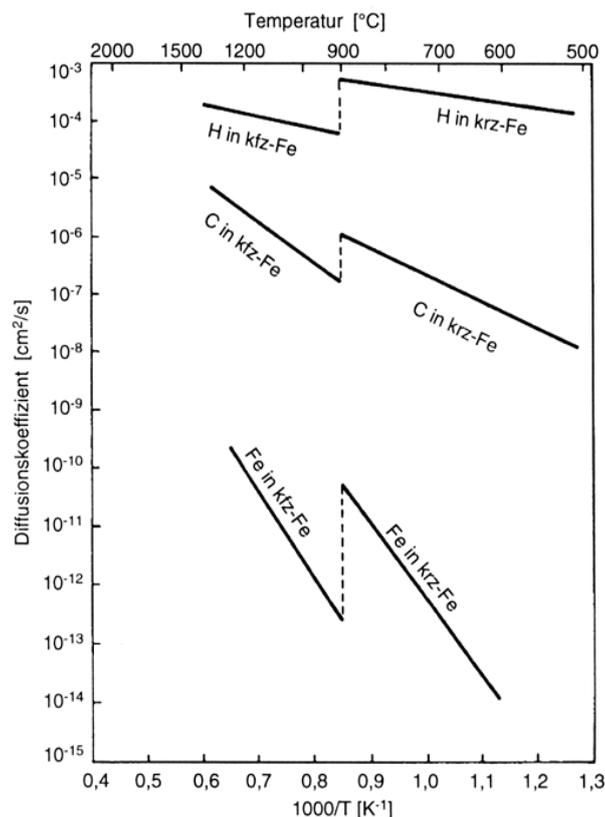


Abbildung 2-5: Diffusionskoeffizienten von Eisen, Kohlenstoff und Wasserstoff in Ferrit und Austenit nach Eckstein [Eck69]

Da der angestrebte Kohlenstoffgehalt am Rand aufgekohlter Bauteile zumeist oberhalb 0,024 Masse % Kohlenstoff (bei 724 °C) liegt, wird der Existenzbereich des Ferrits trotz seines höheren Diffusionskoeffizienten nicht genutzt. Das austenitische Gitter mit einer maximalen Löslichkeit von 2,08 Masse % Kohlenstoff (bei 1147 °C) bietet günstigere Bedingungen. Um den geringeren Diffusionskoeffizienten auszugleichen, ist das Bestreben, möglichst hohe Temperaturen anzuwenden, um die Prozessdauer niedrig zu halten. Dies ist bei Temperaturen von über 940 °C und nicht feinkornstabilisierten Stählen in der Regel mit einer Kornvergrößerung verbunden.

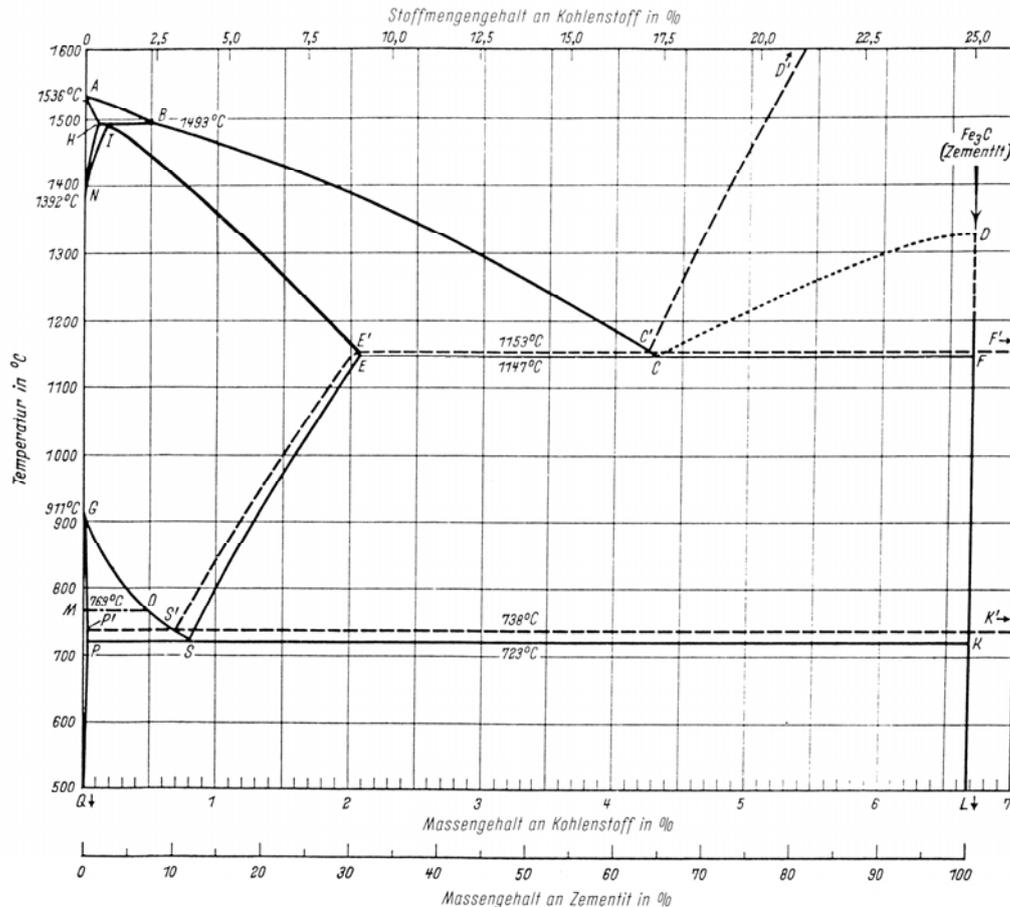


Abbildung 2-6: Darstellung des metastabilen und stabilen Eisen-Kohlenstoff-Diagramms [Hor92]

2.4 Aufbau des Eisencarbidgitters

In Abbildung 2-7 ist das auf die Stahleckte reduzierte Eisenkohlenstoffdiagramm dargestellt, wie es von Chipman [Chi72] überarbeitet wurde. Gegenüber den üblichen Darstellungen ist der eutektide Punkt bei 0,77% Kohlenstoff und bei einer Temperatur von 727 °C angesiedelt. Darüber hinaus ist der Kohlenstoffgehalt im Austenit bei 1148 °C, ab dem eine Eisencarbidbildung einsetzt, auf 2,11 % korrigiert worden. Der Verlauf der Phasengrenze für das Zweiphasengebiet Eisen-Eisencarbid ist nicht linear, sondern leicht gekrümmt.

Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass entlang der Phasengrenzlinie ES oder A_{cm} eine Carbidausscheidung einsetzt, sobald der temperaturspezifische Lösungskohlenstoffgehalt von Austenit überschritten wird.

Zementit ist ein geordneter Interstitutionsmischkristall, der eine Diffusion von Kohlenstoff entsprechend einem interstitiellen Diffusionsmechanismus zulässt. Der Kohlenstoffgehalt von Zementit wird in der Regel entsprechend seiner Stöchiometrie Fe_3C mit 25 Atom % oder 6,67 Masse % Kohlenstoff angegeben. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zusammensetzung in geringem Maße zwischen 6,4 und 6,8 Masse % Kohlenstoff variieren kann [Khr76, Zhu70]. Einfluss auf die Zusammensetzung nimmt insbesondere die Temperatur, von der aus abgeschreckt wird [Khr76]. Das Gitter einer Zementitelementarzelle ist romboedrisch und kann als hexagonal dichteste Packung von Eisenatomen mit interstitiell gelöstem Kohlenstoff verstanden werden. Die Dichte von Zementit liegt geringfügig unter der von Austenit und Ferrit.

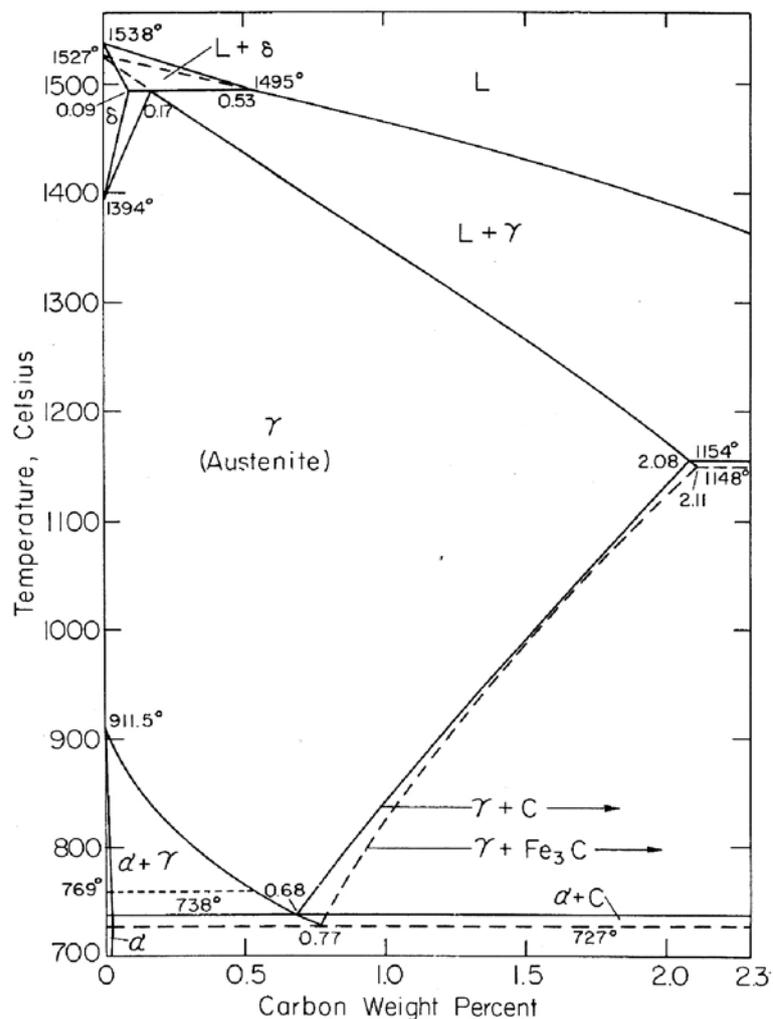


Abbildung 2-7: Ausschnitt aus dem System Fe-C mit der metastabilen Phasengrenze Austenit – Austenit und Fe_3C nach Ban-Ya [Ban70]

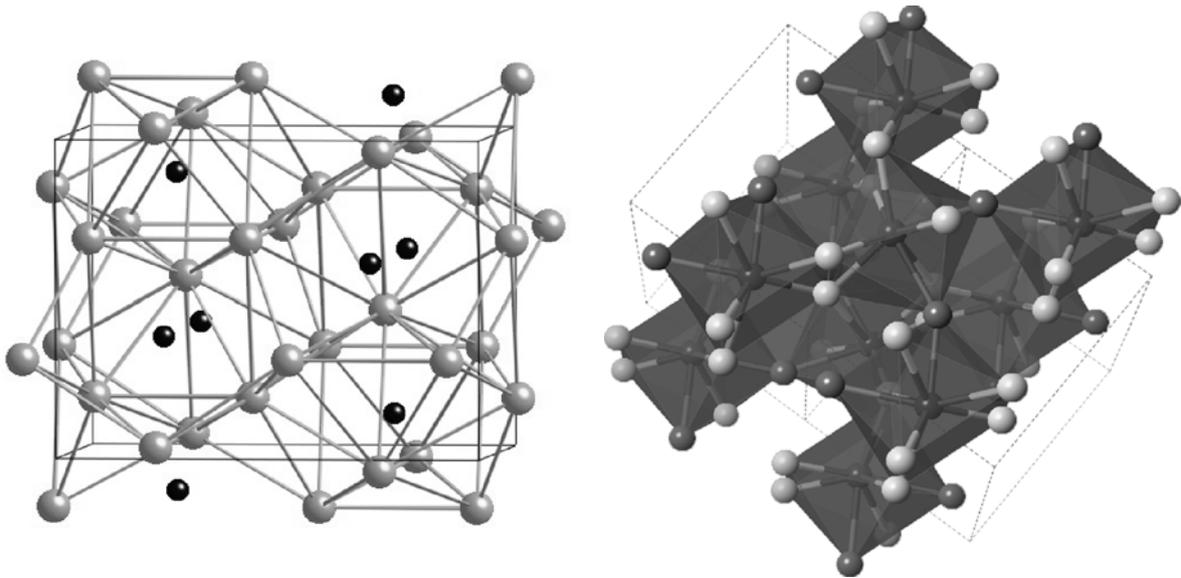


Abbildung 2-8: Romboedrische Zementit Elementarzelle [DeG07]

Der Zementit ist eine harte und spröde intermediäre Phase aus Eisen und Kohlenstoff. Bei schwingender Beanspruchung stellt Zementit wegen seiner Kerbwirkung eine kritische Phase im Stahl da. Die Kerbwirkung erwächst aus der Differenz der E-Moduln von Stahl (FeC) zum Zementit (Fe_3C). Das höhere E-Modul vom Zementit hat zur Folge, dass eine geringere elastische Verformung gegenüber der Eisenmatrix unter Last erfolgt. Die Spannungsüberhöhung an den Zementitanteilen ist weiterhin stark von der Form und Verteilung abhängig. Kugelig eingeformter Zementit ist weniger kritisch zu beurteilen als länglicher oder Zementitnetzwerke.

2.5 Diffusion

2.5.1 Thermodynamischer Ansatz

Die regellose Diffusion von Teilchen im Raum resultiert aus deren schwingender Bewegung und den dabei ablaufenden Wechselwirkungen der Teilchen. Hierbei kommt es in Gasen beispielsweise zu einer ungerichteten Fortbewegung, die auch als Brownsche Molekularbewegung bekannt ist.

Die gerichtete Diffusion in Festkörpern ist hingegen durch Unterschiede des chemischen Potentials begründet. Thermodynamisch betrachtet ist die Diffusion ein Resultat des Bestrebens eines Systems, einen Zustand möglichst geringer freier Enthalpie G anzunehmen [Got98]. Die freie Enthalpie G eines Systems mit n Komponenten ist wie folgt gegeben:

$$G = U + pV - TS + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad [\text{Gl. 2-1}]$$

Die Diffusion von Kohlenstoff im Eisen erfolgt demnach aufgrund der Stoffmenge n_c (Kohlenstoffanteil), die aufgrund des chemischen Potentials μ_i zu einer Erhöhung der inneren Energie führt. Die elastische Verzerrung des Eisengitters, die aus dem im Verhältnis zum Platzangebot in den Gitterlückenplätzen größeren Kohlenstoff resultiert, wird zumeist vernachlässigt.

2.5.2 Atomistische Modellvorstellung der Diffusion

Das atomistische Modell der Diffusion geht von einer Schwingung der Atome um ihre Ruhelage aus. Die mittlere Schwingungsenergie E_m der Einzelatome liegt gemäß einer Boltzmannverteilung vor. Der Betrag der mittleren Schwingungsenergie, der die Wärmeenergie eines Körpers ausmacht, berechnet sich nach [Eck69]:

$$E_m = \frac{3}{2}RT \quad [\text{Gl. 2-2}]$$

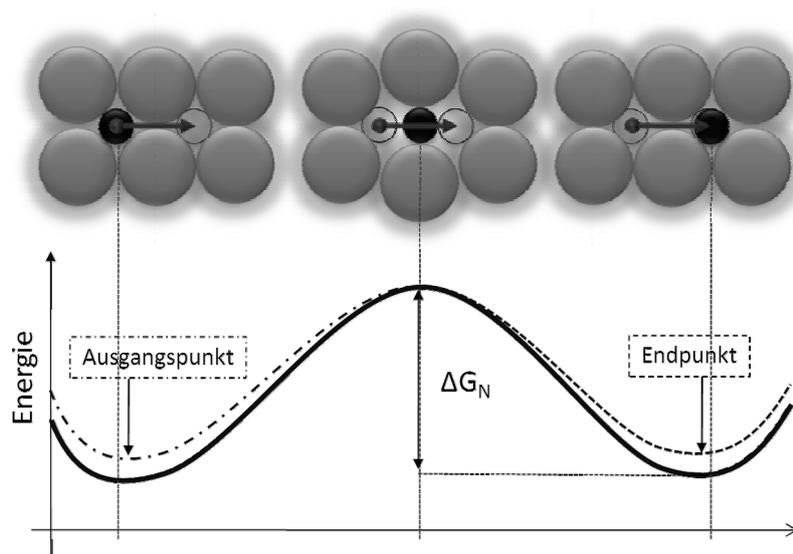


Abbildung 2-9: Illustration der zur Zustandsänderung nötigen Energie ΔG_n [Eck69]

Setzt man den zum Platzwechsel eines Zwischengitteratoms benötigten Energiebedarf (wie in Abbildung 2-9 dargestellt) mit ΔG_n (freie Enthalpie) an, besteht eine berechenbare Wahrscheinlichkeit des Platzwechsels. Bei gegebener Temperatur T ist der Anteil der Atome, dem ein Platzwechsel möglich ist, beschreibbar durch [Eck69]:

$$N_{\text{Atome}} = e^{\frac{-\Delta G_n}{RT}} \quad [\text{Gl. 2-3}]$$

Bezieht man die Anzahl der nächsten Nachbarn Z_v und die Schwingungsfrequenz ν in eine Richtung mit ein, so ergibt sich für die Platzwechselhäufigkeit H_{Sp} eines Atoms:

$$H_{\text{Sp}} \sim Z_v \cdot \nu \cdot e^{\frac{-\Delta G_n}{RT}} \quad [\text{Gl. 2-4}]$$

Die Diffusionsfähigkeit eines Atoms steigt folglich mit der Temperatur und ist umgekehrt proportional zu der Aktivierungsenergie ΔG_n .

2.5.3 Unterscheidung der Diffusion von Substitutions- und Interstitutionsatomen

Nichteisenatome oder auch Fremdatome im Eisen können in zwei grundsätzliche Typen unterschieden werden:

- Atome mit einem dem Eisen ähnlichen Atomradius
- Atome mit einem kleineren Atomradius als Eisen

Die Gruppe der Atome mit einem dem Eisen ähnlichen Atomdurchmesser werden substitutionell gelöst: Ein Eisenatom wird durch ein Fremdatom ersetzt. Es handelt sich hier-

bei zumeist um bewusst eingebrachte Elemente, die eine Eigenschaftsänderung der Legierung bewirken oder um Begleitelemente aus dem Herstellungsprozess. Typische Vertreter der bewusst hinzugefügten Elemente sind beispielsweise Chrom und Nickel, die einen Einfluss auf die Härtebarkeit des Stahls besitzen. Elemente, die aus dem schmelzmetallurgischen Herstellungsprozess des Werkstoffs herrühren sind z. B. Schwefel, Mangan und Aluminium. Die letzteren beiden weisen jedoch eine Zwitterrolle auf: Zum einen werden sie als Begleitelemente zur Desoxidation und Beruhigung beim Vergießen benötigt, zum anderen weisen sie aber auch Eigenschaften auf, die die Härtebarkeit beeinflussen.

Atome mit einem deutlich kleineren Atomradius als der des Eisens treten als Interstitutionsatome auf. Sie befinden sich im Eisenwurgitter auf Gitterlückenplätzen. Zu diesen Elementen zählen z. B. Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Bor.

Es treten zwei Diffusionsmechanismen auf:

- Diffusion eines Substitutions- oder Hauptgitteratoms durch Platzwechselmechanismen,
- Diffusion eines Zwischengitteratoms mit deutlich kleinerem Atomdurchmesser als die Basisatome durch Springen zwischen Gitterlücken.

Die Diffusion von kleinen Atomen wie Kohlenstoff, dessen Atomdurchmesser 0,071 nm beträgt, wird durch Springen der Atome zwischen den Gitterlückenplätzen realisiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist somit von der Anzahl und Größe sowie dem Abstand der zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze (Gitterlücken) im Metallgitter abhängig.

Für beide Mechanismen spielt die Energie der Atome eine große Rolle (s. Abbildung 2-9). In der Regel wird diese Energie durch eine Temperaturerhöhung dem System zugeführt. Dabei steigt in Metallen die Möglichkeit der Sprünge von Zwischengitteratomen an, und die Anzahl der Hauptgitteratome in einer irregulären Lage sowie die Anzahl der Leerstellen wächst – die Diffusion beider Atomsorten ist in der Folge begünstigt.

2.5.4 Unterscheidung der Diffusionsbereiche und -richtungen

Die Diffusion in Metallen läuft in drei Bereichen ab, die sich bezüglich der zum Platzwechsel benötigten Energie unterscheiden:

- an der Oberfläche des Körpers,
- im Korn,
- auf den Korngrenzen.

Die Oberfläche stellt für die Diffusion den energetisch günstigsten Fall dar. Die Diffusion von Fremdatomen wird an der Oberfläche grundsätzlich gefördert. Man spricht hier jedoch nicht von Diffusion, sondern von einem Fließprozess [Min53].

Eine energetische Begünstigung von Diffusionsvorgängen auf den Korngrenzen ist nur für Elemente nutzbar, die von einer steigenden Unordnung und somit auch einer größeren Verspannung des Kristallgitters profitieren (es folgt eine geringere Aktivierungsenergie). Die gilt insbesondere für Substitutionsatome wie z. B. Chrom oder Mangan und erlaubt ihnen, auf den Korngrenzen schneller zu diffundieren, als es im Korn möglich wäre.

Der Bereich mit der höchsten Aktivierungsenergie ist das Korninnere, da hier die größte Ordnung und geringste Störstellendichte vorliegt. Die meisten Störstellen begünstigen die Diffusion im Korn. Versetzungen wirken sich ähnlich wie Korngrenzen positiv auf die Diffusionsfähigkeit aus.

Für die Diffusion von Kohlenstoff hat sich gezeigt, dass es weder eine kristallographische Vorzugsrichtung gibt, noch dass die Diffusion auf den Korngrenzen über einer Temperatur von $0,5 \cdot T_s$ [K] merklich schneller verläuft, als im Korn. Mit der Asymmetrie eines Gitternetzes (z. B. α -Titan) steigt jedoch die Anisotropie des Diffusionskoeffizienten (Betrachtung des Diffusionskoeffizienten als Vektor) [Got98].

2.5.5 Mathematische Beziehungen zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen

Die mathematische Beziehung zwischen den physikalischen Parametern, die die wesentlichen Einflüsse auf die Diffusion haben, wird im 1. Gesetz nach Fick hergestellt.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad [\text{Gl. 2-5}]$$

Bei konstant gehaltenem Druck und Volumen sowie gleicher Temperatur wird der Teilchenstrom J nach thermodynamischer Betrachtungsweise aufgrund von Potenzialunterschieden wie folgt beschrieben [Geg06]:

$$J = -M_D \frac{d\mu_i}{dx} \quad [\text{Gl. 2-6}]$$

Eine übliche Vereinfachung, die zur Beschreibung der Diffusion angewendet wird, ist, statt des chemischen Potentials die Konzentration eines Stoffs anzuwenden. Hieraus folgt eine Beschreibung der Teilchenbewegung aufgrund eines Konzentrationsunterschiedes [Bar00, Min53]:

$$dm = -D \cdot A_D \cdot \frac{dc}{dx} dt \quad [\text{Gl. 2-7}]$$

Die Gleichung stellt die Proportionalität zwischen der innerhalb einer Dauer dt (s) über eine Distanz dx (cm) durch eine Fläche A_D (cm²) transportierte Stoffmenge dm (g) her. Hierzu wird der Diffusionskoeffizient D als Proportionalitätsfaktor genutzt. Die Gleichung drückt aus, wie viel Masse durch eine Flächeneinheit in einer bestimmten Dauer bei einer Konzentrationsänderung über eine bestimmte Strecke diffundiert. Ein Nachteil dieser Vereinfachung ist die Beschränkung auf rein konzentrationsabhängige Diffusionsvorgänge. Einflüsse, die zu Aktivitätsänderungen führen - beispielsweise durch Legierungskomponenten - können nur durch zusätzliche Koeffizienten berücksichtigt werden.

Die übliche Beschreibung der diffusionsbedingten Änderung der Konzentration erfolgt nach dem 2. Fickschen Gesetz. Hierzu wird die Kontinuitätsgleichung auf das 1. Ficksche Gesetz angewendet.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad [\text{Gl. 2-8}]$$

Hieraus ergibt sich entsprechend das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [\text{Gl. 2-9}]$$

Die allgemeine dreidimensionale Form des 2. Fickschen Gesetzes für einen anisotropen Diffusionskoeffizienten lautet schließlich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad \text{mit} \quad \bar{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad [\text{Gl. 2-10}]$$

2.5.6 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff in Austenit ist keine Konstante, sondern weist eine Abhängigkeit von der Temperatur, dem chemischen Potenzial des diffundierenden Elements und dessen Wechselwirkung mit anderen Elementen auf. Der mathematische Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Diffusionskoeffizienten wird in der Literatur mit Arrhenius-Gleichung hergestellt [Min53, Eck87, Eck69]:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad [\text{Gl. 2-11}]$$

Folglich steigt der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur und sinkt mit der steigenden Aktivierungswärme.

2.5.6.1 Diffusion von Kohlenstoff in Austenit

Ein wesentlicher Beitrag zur Genauigkeit der Berechnungen ist die exakte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Er berechnet sich als Diffusionskonstante mittels einer Exponentialfunktion. Es gehen die Aktivierungsenergie Q und die ideale Gaskonstante R sowie die Temperatur in Kelvin in den Quotienten ein [Eck69]:

$$D = e^{-\frac{Q}{RT}} \quad [\text{Gl. 2-12}]$$

Aus der Literatur sind verschiedene Konzepte zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten als Funktion des Kohlenstoffgehalts bekannt. Die am IWT entwickelte Diffusionssimulation greift auf die Ansätze von Smith [Smi69] und Wells et al. [Wel50] zurück, die wie von Leyens et al. [Ley76, Neu97] beschrieben, angewendet werden:

$$D = D_0 \cdot e^{\left[\left(\frac{4300}{T/K} - 2,63 \right) c^{1,5} \right]} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad [\text{Gl. 2-13}]$$

$$D_0 = e^{\left[\frac{18900}{T/K} + 0,38 \right]} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$$

$$D = 0,68 \cdot e^{\left[\left(\frac{-18900}{\Theta + 273} \right) + \left(\frac{4300}{\Theta + 273} - 2,63 \right) c^{1,5} \right]} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad [\text{Gl. 2-14}]$$

Die Untersuchungen, auf denen die Gleichungen 2-13 und 2-14 beruhen, wurden mit unlegiertem Armco-Eisen durchgeführt. Aus diesem Grund wird eine weitere Korrektur des Diffusionskoeffizienten vorgenommen, um den Einfluss der Legierungselemente zu berücksichtigen. Die Wirksamkeit der Legierungselemente und deren Einfluss auf die Diffusion von Kohlenstoff wurden in der Literatur bereits häufig diskutiert [z. B. Eck69, Kuc03]. Der Einfluss einiger für Einsatzstahl typischer Legierungselemente auf die Kohlenstoffdiffusion ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Die aufgetragenen Daten entsprechen dem Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in einem Stahl mit 0,4 % Kohlenstoff bei 1200 °C. Sie wurden von Eckstein [Eck69] aus den Arbeiten Blanters zusammengestellt.

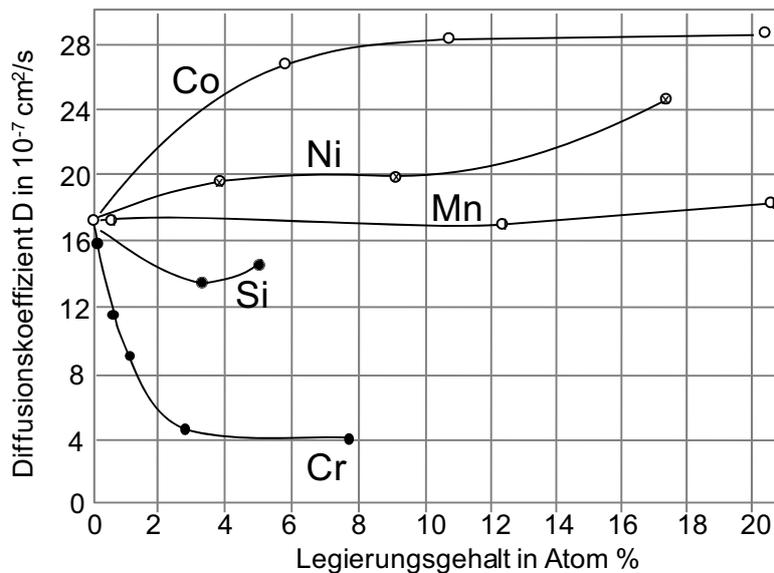


Abbildung 2-10: Darstellung des Einflusses der Legierungselemente auf den Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit für 0,4% Kohlenstoff und 1200 °C [Eck69]

Die meisten Untersuchungen zum Einfluss der Legierungselemente auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs basieren auf binären oder ternären Systemen. Systeme mit mehr als drei Komponenten sind aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Elementen sehr komplex und schwer zu beschreiben. Aus diesem Grund liegt bisher keine einfache mathematische Beziehung zur Beschreibung der Einflüsse von mehreren Legierungselementen und deren Wechselwirkung in Bezug auf den Diffusionskoeffizienten vor.

2.5.6.2 Diffusion von Kohlenstoff in Eisencarbid

Für die Diffusion von Kohlenstoff in Zementit ist eine auf Zwischengitterplätzen ablaufende Diffusion von freiem Kohlenstoff bekannt [Sch06,Ozt84]. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich entsprechend folgender Gleichung [Sch06]:

$$D = 0,018 \cdot e^{\left[\frac{-172800}{R \cdot T/K} \right]} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad [\text{Gl. 2-15}]$$

Die Gegenüberstellung des Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoff in Zementit und in Austenit zeigt, dass die Diffusion in beiden Phasen mit steigender Temperatur beschleunigt wird. Weiterhin ist erkennbar, dass der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff in Austenit in etwa 3 Größenordnungen größer ist, als der des Kohlenstoffs in Zementit (Abbildung 2-11).

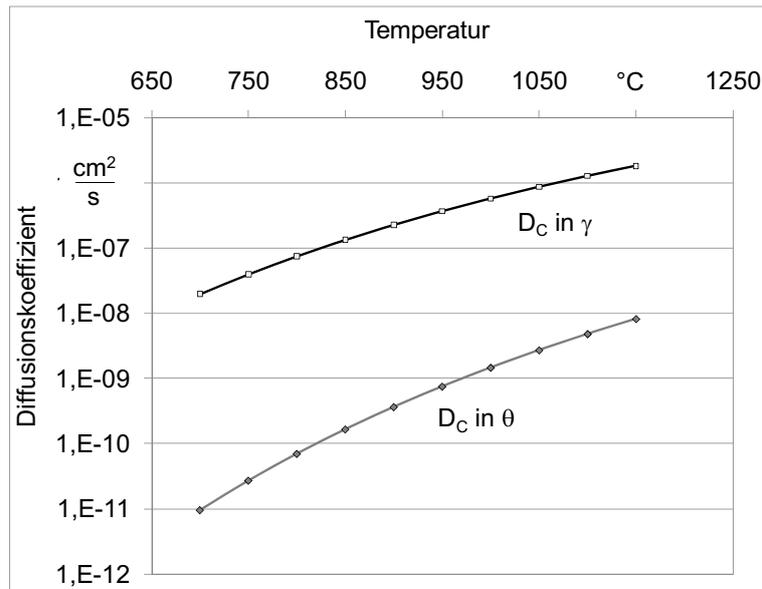


Abbildung 2-11: Darstellung des Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Eisencarbid θ und Austenit γ

2.6 Niederdruck Atmosphärentechnik

Zum Verständnis einiger elementarer Vorgänge in der Gasatmosphäre, wie z. B. Bewegung von Teilchen im Gas, Stöße der Teilchen untereinander, Stoßraten auf Wänden, Einflüsse der Temperatur und des Drucks auf die Bewegung der Teilchen, liefert die kinetische Gastheorie einen Beitrag. Man kann modellhaft davon ausgehen, dass sich in einer Atmosphäre die Gasmoleküle regellos durcheinander bewegen und aufgrund ihrer Bewegung eine Vielzahl von elastischen Stößen untereinander und mit den Wänden des umschließenden Gefäßes stattfinden. Weiterhin kann abgeleitet werden, dass die Temperatur Einfluss auf die mittlere translatorische Bewegung der Teilchen nimmt, und der Druck eine Folge der Stöße der Teilchen mit der Gefäßwand ist.

Im Folgenden werden einige Detailfragen, die für die Niederdruckaufkohlungstechnik von Relevanz sind aufgegriffen und dargestellt.

2.6.1 Teilchenanzahl in Abhängigkeit vom Druck

Zur Beschreibung einiger elementarer Größen, wie dem eingenommenen Volumen, der Teilchenanzahl und der temperaturabhängigen Ausdehnung des Gasvolumens ist die allgemeine Gasgleichung anwendbar. Diese gilt in der folgenden Form für ideale Gase:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad [\text{Gl. 2-16}]$$

$$\nu = \frac{m}{M} \text{ Stoffmenge}$$

Unter Zuhilfenahme der Definition der idealen Gaskonstante $R = N_A \cdot k$ kann beispielsweise die Anzahl von Molekülen pro Gasvolumen bei gegebener Temperatur und Druck bestimmt werden:

$$N = \frac{p \cdot V}{k \cdot T} \quad [\text{Gl. 2-17}]$$

Für ein Volumen von einem Liter (1 dm³) ergibt sich für Stickstoff bei 5 mbar und 20 °C somit eine Teilchenzahl von $1,25 \cdot 10^{20}$ Stickstoffatome.

2.6.2 Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Gas

Die Bewegung der Teilchen in einem ruhenden Gas in einem umschlossenen Volumen kann als regellos angenommen werden. Auf ihrem Weg führen die Teilchen eine Anzahl von elastischen Stößen mit anderen Molekülen im Raum und mit den Wänden aus. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Drittel der Teilchen parallel zu den Kanten eines fiktiven würfelförmigen Volumens bewegt. Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Raum ist eine Funktion mehrerer Größen, insbesondere der Temperatur und der Molmasse der Moleküle:

$$c_{\text{eff.}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \quad \text{oder} \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{3kT}{\pi m_a}} \quad [\text{Gl. 2-18}]$$

Für das Beispiel von Stickstoff bei 20°C ergibt sich folglich eine effektive Geschwindigkeit der Teilchen von 510 m·s⁻¹.

Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekülen im Raum errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} \quad \text{oder} \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_a}} \quad [\text{Gl. 2-19}]$$

2.6.3 Freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge von Molekülen in einem abgeschlossenen Volumen entscheidet über die Wegstrecke, die ein Molekül ohne in Wechselwirkung mit einem anderen Teilchen zu treten, in einem Volumen zurücklegen kann. Sie entscheidet somit über die Anzahl der Stöße von Molekülen auf ihrem Weg durch das Volumen untereinander. Die mittlere freie Weglänge \bar{l} ist zum einen reziprok zur Teilchenanzahl n pro Volumen und zum anderen reziprok zum mittleren Querschnitt (Molekülgröße) [vgl. Pup91, Jou09]:

$$\bar{l} = \frac{1}{(\sqrt{2} \pi n d^2)} \quad [\text{Gl. 2-20}]$$

Hierbei wird angenommen, dass die Anziehung der Moleküle untereinander vernachlässigt werden kann, sodass ein Verhalten entsprechend einem idealen Gas vorliegt und es sich um ein ideales Gas handelt.

Die mittlere freie Weglänge kann herangezogen werden, um die sich ausbildende Strömungsart in einem durchströmten Volumenkörper zu bestimmen. Bei einer gegenüber dem Wandabstand des durchströmten Körpers deutlich kleineren mittleren freien Weglänge bildet sich in der Regel eine laminare Strömung aus. Anderenfalls liegt eine Molekularströmung vor, bei der nahezu bzw. keine Wechselwirkung der Moleküle durch Stöße miteinander auftreten.

2.6.4 Flächenstoßrate

Die Flächenstoßrate wird in der kinetischen Gastheorie als Stoßzahl von Molekülen mit der Wand definiert. Entsprechend lässt sich mit folgender Gleichung aus der Fläche A und dem Anteil ΔN der Moleküle, die in einer Zeitspanne Δt auf die Wand treffen, ein Teilchenstrom berechnen [Pup91]:

$$j_N = \frac{\Delta N}{A \cdot \Delta t} \quad [\text{Gl. 2-21}]$$

Entsprechend kann formuliert werden [Jou09]:

$$j_N = \frac{n \cdot \bar{c}}{4} = \frac{p \cdot \bar{c}}{4 \cdot k \cdot T} \quad [\text{Gl. 2-22}]$$

Die Flächenstoßzahl Z ergibt sich entsprechend zu [Ker93]:

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad [\text{Gl. 2-23}]$$

2.7 Thermodynamische Beschreibung der Bildung und Auflösung von Phasen

Im Zusammenhang mit der Aufkohlung spielt die Löslichkeit des Kohlenstoffs eine entscheidende Rolle. In erster Linie beeinflusst sie die Aufnahme von Kohlenstoff in die Randschicht. Weiterhin ergibt sich aus der kohlenstoffgehaltsabhängigen Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs für den Transport in der Randschicht ein Einfluss. Das Eisenkohlenstoffdiagramm liefert den Zusammenhang zwischen maximaler Löslichkeit und sich einstellenden Phasen im System Eisen-Kohlenstoff. Hier sind die grundlegenden Phasengrenzen für die drei allotropen Modifikationen des Eisens und die intermediären Phase Zementit dargestellt.

Das folgende Kapitel beschreibt die Grundlagen für die Beschreibung der Phasengrenzen und der sich ergebenden Phase im System Eisen-Kohlenstoff. Weiterhin wird auf die Erweiterung und Einflüsse des Systems Fe-C um Nicht-Eisen-Metalle hingewiesen.

2.7.1 Keimbildung

Die heterogene Umwandlung in Eisen beginnt an energetisch bevorzugten Stellen im Gefüge durch Keimbildung und breitet sich von dort im Raum aus. In der Regel ist der Vorgang erst abgeschlossen, wenn das gesamte zur Verfügung stehende Volumen, ausgehend von diesen Keimen, umgewandelt wurde.

Bei einer Ausscheidungsbildung, wie sie beispielsweise bei der Zementitbildung auftritt, erfolgt keine Umwandlung des gesamten Volumens wie bei der Austenit-Ferrit Umwandlung sondern eine Umwandlung bis zum Erreichen eines energetisch stabilen Zustands, d. h. bis zu einem Zustand, bei dem die treibende Kraft (Übersättigung) nicht mehr ausreicht, um eine weitere Umwandlung voranzutreiben. Die klassische Keimbildungstheorie geht davon aus, dass ein Keim ein lokal begrenzter kleiner Körper ist, der ähnlich oder gleich dem der endgültig stabilen Phase ist. Er bildet sich durch zufälliges Aufeinandertreffen der entsprechenden Gitterbausteine in Folge von Wärmeschwingungen. Man geht davon aus, dass auf diese Weise ein Körper entsteht, der dieselbe Oberflächenspannung und Grenzflächenenergie aufweist, wie sie die erzeugte Phase zur Ausgangsphase aufweisen würde. Dies gilt ebenso für die thermodynamischen Eigenschaften der angestrebten Phase. Entscheidend für das Wachstum eines Keims ist die Differenz der freien Enthalpie, die die treibende Kraft darstellt. Wachsen können nur Keime, die den während der Anfangsphase notwendigen Betrag der Grenzflächenenergie aufbringen. Folgende Formulierung kann genutzt werden, um die benötigte freie Reaktionsenthalpie für das Wachstum eines Keims, bezogen auf eine kugelige Form, zu bestimmen [Kna51, Eck69, Got98]:

$\Delta G = \text{Oberflächenenergie} + \text{freie Reaktionsenthalpie}$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_0 + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad [\text{Gl. 2-24}]$$

- r_K : Keimradius
- σ_0 : spezifische Oberflächenenergie
- ΔG_v : freie Reaktionsenthalpie

Da die Oberflächenenergie positiv ist und die freie Reaktionsenthalpie negativ, ergibt sich für die Funktion ein Maximum, wie in Abbildung 2-12 gesehen werden kann. Ab dem Erreichen des kritischen Keimradius kann von einem stabilen Keimwachstum ausgegangen werden. Die klassische Keimbildungstheorie ist jedoch auf die Beschreibung der Vorgänge in Flüssigkeiten oder Gasen ausgerichtet und beschreibt die Vorgänge in festen Phasen nur rudimentär. Im Festkörper kommen aufgrund von Differenzen der spezifischen Dichte weitere Terme für die elastische und plastische Gitteranpassung hinzu.

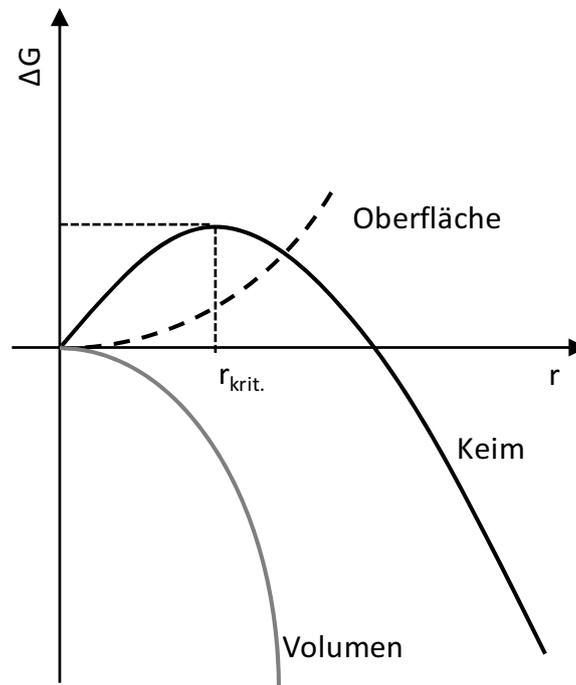


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse bei der Keimbildung

2.7.2 Thermodynamische Beschreibung der Phasen

Die Berechnung von Zustandsschaubildern mit den im Gleichgewicht stehenden Phasen erfolgt im Allgemeinen auf Basis der Gibbs-Duhem Gleichung. Sie beschreibt die Änderungen eines thermodynamischen Systems in Abhängigkeit von den chemischen Potenzialen der beinhalteten Komponenten i :

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad [\text{Gl. 2-25}]$$

Für Phasendiagramme von Legierungen werden isobare Zustandsschaubilder als Temperatur-Massenanteil- oder Temperatur-Volumenanteil-Schaubilder eingesetzt. Es können die Änderungen von Volumen und Druck als unwesentlich klein angenommen werden, sodass sich die Gleichung reduziert:

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT \quad [\text{Gl. 2-26}]$$

Somit ist das chemische Potenzial der Komponenten direkt mit den Phasen n_i und den chemischen Potenzialen μ_i verknüpft und hauptsächlich von der Entropie und der Temperatur dominiert.

Die Gibbs'sche Phasenregel sagt etwas über die vorliegenden Freiheitsgrade eines Systems aus. Hier ist die um den Druck reduzierte Form dargestellt:

$$f = N - P + 1 \quad [\text{Gl. 2-27}]$$

- f : Freiheitsgrad
- N : Anzahl der Komponenten eines Systems
- P : Anzahl der Phasen eines Systems

Sind die chemischen Potenziale und die Systemkomponenten bekannt, kann anhand der Phasenregel eine Abschätzung der zu erwartenden Phasen eines Systems bei einer Temperatur vorgenommen werden. Die Gibbs-Duhem Gleichung erlaubt wiederum die Berechnung der Phasenanteile bzw. der Phasengrenzen bei einer bestimmten Temperatur. Somit ist eine Berechnung von Phasendiagrammen möglich. In der Regel erfolgt jedoch, da das Verhalten der Komponenten und deren chemischer Potenziale nicht immer bekannt sind, die Aufstellung von Phasendiagrammen anhand einer thermischen Analyse.

2.7.3 Phasengrenzen im Eisenkohlenstoffdiagramm

Für das binäre System Eisen-Kohlenstoff kann in Bezug auf die Anreicherung von Eisen mit Kohlenstoff die Gibbs'sche Energie als Beschreibung des thermodynamischen Potenzials genutzt werden [Atk01, Hil98]:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \quad [\text{Gl. 2-28}]$$

$$\text{Mit } H = U + p \cdot V \quad [\text{Gl. 2-29}]$$

$$G = H - T \cdot S \quad [\text{Gl. 2-30}]$$

Der differenzielle Ausdruck beschreibt das Gleichgewicht mit der Stoffmenge n_i :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{Gl. 2-31}]$$

Die Einheit der freien Enthalpie oder Gibbsche Energie ist Joule pro Mol [J/mol].

Die Verknüpfung des chemischen Potenzials und der Aktivität ist wie folgt gegeben [Neu97]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad [\text{Gl. 2-32}]$$

In der Chemie werden Reaktionen, die zu Stoffumsätzen führen, in der Regel durch die Gibbs'sche Energie G (freie Enthalpie) bzw. deren Änderung beschrieben, die sich aus 2-31 und 2-32 ergibt:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \prod_i a_i \quad [\text{Gl. 2-33}]$$

- ΔG : Gibbs Energie oder freie Enthalpie
- ΔG^0 : Freie Standardenthalpie, eine reaktionsspezifische Konstante
- a_i : Aktivität der Komponente i

Für den Ablauf einer Reaktion oder Änderung eines Systems ist demnach die Änderung der freien Enthalpie entscheidend. Die freie Enthalpie hängt neben der Temperatur von der freien Standardenthalpie ab, die über die Richtung der Reaktion entscheidet. Als wesentliche veränderliche Größe, die in Bezug auf die Diffusion innerhalb einer Phase eine Rolle spielt, ist die Aktivität der im System entscheidenden Stoffe zu sehen, in Stahl beispielsweise Eisen und Kohlenstoff.

Für die Aufkohlung ist von besonderem Interesse, dass das Austenitgebiet bei Überschreitung der Kohlenstofflöslichkeitsgrenze an ein Zweiphasengebiet mit Austenit und Zementit (Fe_3C) angrenzt. Somit erfolgt bei einer Überschreitung der Kohlenstoffaktivität von $a_c > a_{Acm}$ im Austenitgebiet eine Ausscheidungsbildung (Zementit im Austenit).

2.8 Aufkohlungsverfahren

2.8.1 Niederdruckaufkohlung

Die Anfänge des Niederdruckaufkohlens gehen auf die frühen Sechzigerjahre zurück. Die ersten Hinweise auf das neue Verfahren zum Aufkohlen von Stahl kamen von Luiten [Lui63] im Jahr 1963 und beschrieben die Aufkohlung in neuartigen Vakuumöfen in den USA.

Während der ersten Ölkrise (1973), mit den Folgen einer massiven Verteuerung und Verknappung von Erdgas in den Vereinigten Staaten, mussten Verfahrensvarianten des atmosphärischen Aufkohlens gefunden werden, die durch eine Reduktion des Einsatzes von Kohlenwasserstoffen (Propan/Methan) wirtschaftlicher waren als die bis dahin praktizierten Verfahren bei Normaldruck. In dieser Zeit wurden konkretere anlagentechnische Lösungen von Eysell, Limque und Bless zur Niederdruckaufkohlung in Zweikammeranlagen mit Ölabschreckung beschrieben [Eys79][Lim80]. Die Aufkohlung in diesen Anlagen erfolgte in einer Mischatmosphäre aus Stickstoff und Propan mit je 320 mbar Partialdruck. Um ein Auftreten von Verrußungen in der Anlage und auf den Chargen zu verhindern, wurde ein optischer Rußsensor eingeführt. Sobald Rußpartikel in der Atmosphäre auftraten, wurde die Zufuhr des Propans unterbrochen [Lim80].

Die für heutige Verhältnisse hohen Drücke der Atmosphäre von 66,5 mbar bis 640 mbar, der teilweise neben den Kohlenwasserstoffen Trägergase hinzu gemischt wurden, führten zu Schwierigkeiten mit der Gleichmäßigkeit der Diffusionsschicht bei komplexen Bauteilen [Cha82]. Die Folge der ungenügenden Regelung über den Rußsensor waren häufig Verrußungen des Ofenraums und der Charge. Ein weiteres Problem stellte der erhöhte Platzbedarf der Bauteile beim Chargieren dar, der die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zusätzlich verringerte. Dem gegenüber standen einige Vorteile wie geringerer Ressourceneinsatz, größere Flexibilität und Beschleunigung des Verfahrens für geringe Aufkohlungstiefen und hohe Randkohlenstoffgehalte. Die Konsequenz für die meisten Industriebetriebe war - zu dem damaligen Zeitpunkt - trotz dieser Vorteile, das Verfahren nicht einzusetzen.

In den folgenden Jahren wurden innerhalb des Druckbereiches von 50-600 mbar einige Anstrengungen unternommen, das Verfahren für die Anwendung auf komplexere Geometrien zu optimieren [Lim80] [Cha82-2]. Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Aufkohlung von Sacklöchern und Zahnrädern mit kleinen Moduln gelegt, deren Aufkohlung durch verstärktes Umwälzen oder wechselnde Drücke (Druckpulse) verbessert werden sollte.

Erst Anfang der neunziger Jahre wurden schließlich deutliche Fortschritte im Verfahren erzielt [Grä02]. Durch eine Absenkung des Drucks auf Werte unterhalb von 10 mbar konnte die zuvor häufig auftretende Verrußung bei der Anwendung von Propan gelöst werden. Im weiteren Verlauf entwickelte sich im Wesentlichen eine Prozessverfeinerung, so berichtete 1998 Altena [Alt98] über die Möglichkeit, mit Propan Sacklochbohrungen mit einem L/D Verhältnis von 10:1 gleichmäßig aufkohlen zu können, indem der Prozessdruck auf unter 30 mbar reduziert wurde. Weiterhin wurde berichtet, dass die Prozesssteuerung innerhalb dieser Druckbereiche deutlich unproblematischer verlaufe als bei höheren Drücken. Trotz einer massiven Erhöhung der Chargenoberflächengröße konnten - ohne eine Anpassung der zugeführten Kohlenwasserstoffmengen - gute Ergebnisse erzielt werden.

Folgende Erkenntnisse und Limitationen sind schließlich von Schmidt für eine industrielle Anwendung aufgestellt worden [vgl. Smi99]:

- Die Chargierung muss ähnlich wie im Atmosphärenofen erfolgen, Schüttgut ist nicht möglich.
- Die Aufkohlungstemperatur ist entsprechend der gewünschten Eht / At und dem Randkohlenstoffgehalt frei im Bereich von 900-1050 °C wählbar.
- Wesentliche Parameter sind die Aufkohlungsdauer und die Diffusionsdauer.
- Der Massenstrom lässt sich als eine Funktion definieren: $\dot{m} = f(\dot{V}_{\text{Gas}}, p, T)$.
- Druck und Gasmenge sind wiederum von der Chargenoberfläche abhängig.

Als großer Vorteil des Verfahrens werden die Freisetzung von Wasserstoff und die damit verbundene Reduktion von Passivierungsschichten des Stahls genannt. Weiterhin besteht Einigkeit über die allgemeinen Vorteile des Verfahrens [Smi99][Eys79][Lim80]:

- geringer Einsatz an Ressourcen,
- nahezu keine Formierung der Anlage nötig,
- hohe Flexibilität durch schnelle Bereitschaft der Anlage und der Möglichkeit der vollständigen Abschaltung,
- Zeitvorteil durch hohen Kohlenstoffmassenstrom,
- keine Randoxidation mit den entsprechenden Vorteilen für die Dauerfestigkeit der behandelten Werkstücke.

Die letzte entscheidende Weiterentwicklung des Verfahrens war schließlich die Einführung von Ethin (Acetylen) als Kohlenstoff spendendes Gas [Grä02]. Die hohe Kohlenstoffausbeute [Grä01] und das vorteilhafte Verhalten bei der Aufkohlung von komplexen Geometrien sowie die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse machen das Verfahren für die Industrie sehr interessant.

In den USA findet ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der durch Eindüsen in den Ofenraum eingebracht wird, Anwendung. Im sogenannten VringCarb® Verfahren wird Cyclohexan (C₆H₁₂) als Kohlenstoffdonator verwendet. Die giftige Flüssigkeit birgt den Vorteil, dass sie nicht durch eine homogene Pyrolyse in der Atmosphäre zerfällt und somit nicht in aufkohlungsirrelevante Verbindungen übergeht. Der Zerfall von Zylohexan erfolgt erst an der Stahloberfläche, sodass eine hohe Effektivität bezüglich der Gasausnutzung folgt und eine Verrußung des Ofenraums weitestgehend ausbleibt.

2.8.1.1 Aufkohlen mit Propan

Propan gehört zur Gruppe der Alkane und weist somit nur Kohlenstoffeinfachbindungen auf [Mor96]. Die Strukturformel (C₃H₈) und Anordnung der Atome ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Es handelt sich um eine gesättigte Verbindung, in der es keine Mehrfachbindungen gibt, sodass ein als stabil zu bezeichnender Zustand vorliegt.

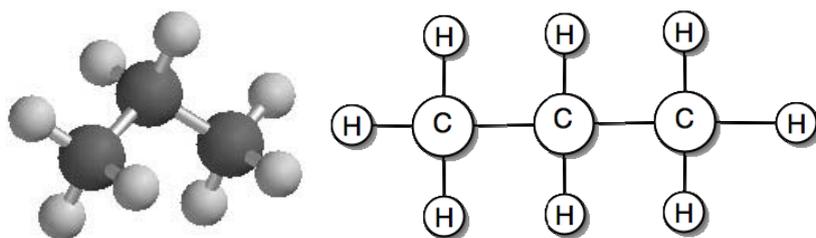
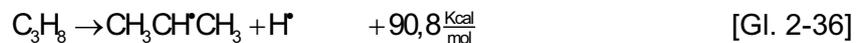
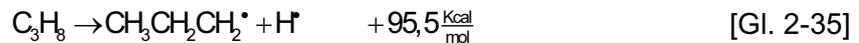
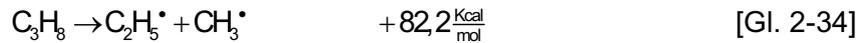


Abbildung 2-13: Darstellung der Struktur und Formel von Propan

Das Gas ist farb- und geruchlos und schwerer als Luft. Der Zerfall von Propan beginnt bei Temperaturen oberhalb von 600 °C in einer Pyrolyse-Reaktion. Die Initialreaktionen verlaufen wie folgt:



Die auf die Initialreaktion folgenden Abläufe werden umfassend bei Gräfen [Grä02] dargestellt und sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

In Abbildung 2-14 ist das Reaktionsnetzwerk der homogenen Propan Pyrolyse dargestellt. Die Untersuchungen, die zum Erstellen des Netzwerkes benötigt wurden, sind in einem halb-technischen Versuchsreaktor durchgeführt und zeigen, dass der Zerfall von Propan über eine Vielzahl verschiedener Reaktionskomponenten verläuft. Als für die Aufkohlung wesentliche Komponente wird Acetylen angesehen [Gra03].

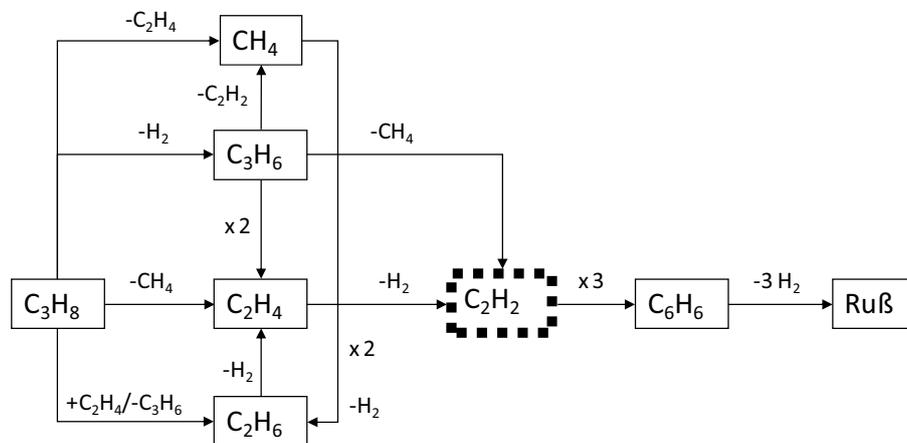


Abbildung 2-14: Reaktionsnetzwerk der homogenen Propan Pyrolyse [Gra03]

Die durchgeführten Versuche zeigten schließlich, dass der in der Pyrolyse erzeugte Anteil des Acetylens unter 20 % liegt und somit auch nur ein Teil des im Propan zugeführten Kohlenstoffs für die Aufkohlung zur Verfügung steht.

2.8.1.2 Aufkohlung mit Ethin (Acetylen)

Das Anfangsglied der homologen Reihe der Alkine bildet Ethin (Acetylen). Es gehört zu der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und weist eine Kohlenstoffdreifachbindung auf. Seine Strukturformel lautet C_2H_2 und wird in der folgenden Abbildung grafisch dargestellt [Jak87][Mor96]:

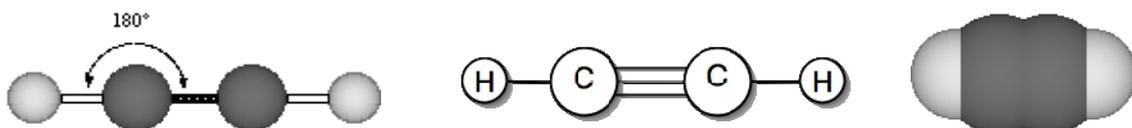


Abbildung 2-15: Darstellung der Struktur und Bindungsform von Ethin

Die Elektronendichte in der Kohlenstoffdreifachbindung des Acetylens stellt einen energetisch ungünstigen Zustand dar. Dies hat zur Folge, dass Acetylen in einem vergleichsweise instabilen Zustand und somit sehr reaktiv ist.

Die thermische Zersetzung von Ethin läuft in der Regel in folgender Reaktion ab:



Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt. Die real ablaufenden Prozesse des Acetylenzerfalls sind sehr viel komplexer und muss temperaturbereichsabhängig betrachtet werden [Grä02]. Im unteren Temperaturbereich (ab 431 °C bis 800 °C) ist beim Ethinzerfall die Polymerisation zu höheren Kohlenwasserstoffen dominant (siehe Abbildung 2-16).

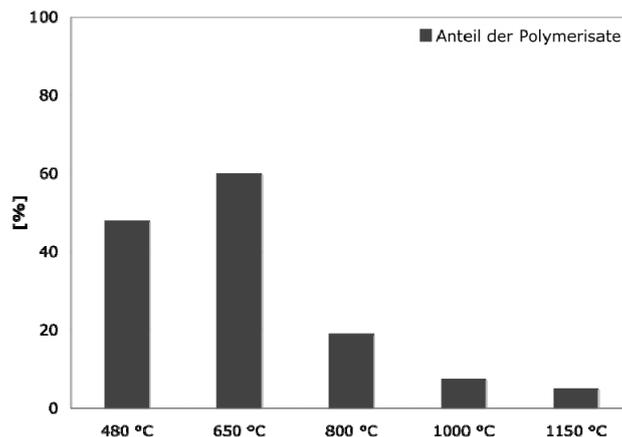


Abbildung 2-16: Anteil der Polymerisate am Zerfall von Ethin in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Netzwerk des Ethinzerfalls in der homogenen Gasphasenpyrolyse wird in Abbildung 2-17 dargestellt.

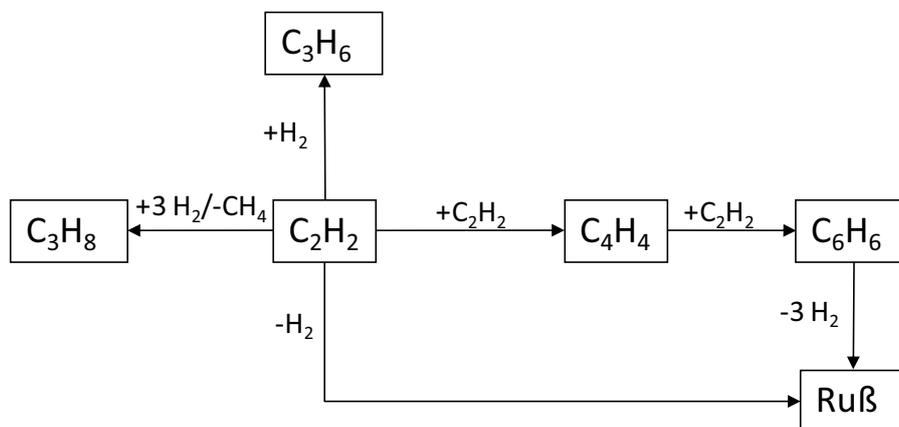


Abbildung 2-17: Reaktionsnetzwerk der homogenen Acetylenpyrolyse [Buc07]

In Abbildung 2-18 wird der Vorgang der Kohlenstoffaufnahme an der Oberfläche schematisch dargestellt. Die relevante Hauptreaktion soll hier vereinfacht wiedergegeben werden [Grä02]:

- Transport des Ethinmoleküls an die Stahloberfläche
- Physisorption
- Katalytische Reaktion unter Aufspaltung des Moleküls
- Diffusion von Kohlenstoff in die Tiefe und Rekombination des Wasserstoffs zu H_2
- Freigabe des molekularen Wasserstoffs in die Atmosphäre

Zunächst wird das Ethinmolekül in der Atmosphäre an die Probenoberfläche transportiert, wo es durch Physisorption anhaftet. Die Physisorption eines Acetylenmoleküls unterliegt der Haftwahrscheinlichkeit der Moleküle und ist eine Funktion der kinetischen Energie. Geht man von einem eingeschränkten Energiespektrum, das durch den Druck und die Temperatur des Gases definiert wird, und einer darin vorliegenden Normalverteilung der kinetischen Energie der Moleküle aus, wird nur ein Anteil des verfügbaren Acetylens an der Stahloberfläche physikalisch sorbieren können.

An den auf der Stahloberfläche belegten Plätzen wird das Acetylen durch Chemisorption und Katalyse in zwei Radikale aufgespalten. In einem weiteren Schritt rekombinieren die Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff und werden an die Atmosphäre abgegeben, während der Kohlenstoff in den Stahl diffundiert.

Anschließend wird durch Chemisorption an freien Oberflächenplätzen des Stahls das Molekül in einer katalytischen Reaktion aufgespalten. Diese katalytische Reaktion findet aufgrund der drei Pi-Elektronen des Acetylens vornehmlich auf metallischen Oberflächen statt. Gebildete CH-Radikale zerfallen weiter, und der Kohlenstoff kann als positiv geladenes Interstitutionsatom [Eck69] in den Stahl diffundieren. Die verbliebenen Wasserstoffradikale rekombinieren an der Stahloberfläche oder durch Reaktion mit Wasserstoffradikalen aus der Atmosphäre zu molekularem Wasserstoff und werden an die Atmosphäre abgegeben.

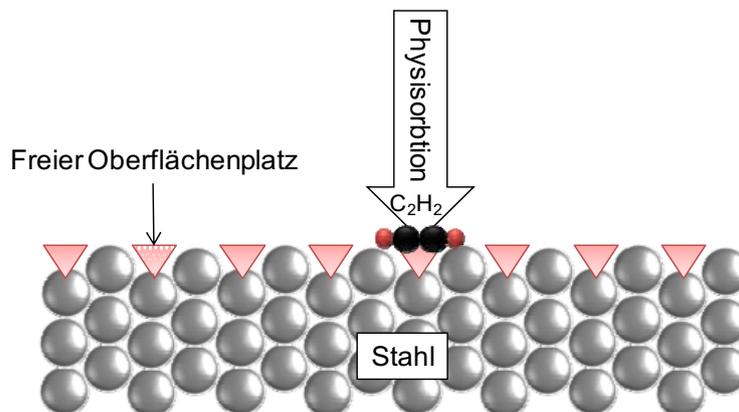


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung des Transportes an die Oberfläche und der physikalischen Adsorption von Ethin an der Stahloberfläche

2.8.1.3 Steuerung der Aufkohlung im Niederdruck

Derzeitiger Stand der Technik ist die Aufkohlung in Atmosphärenöfen, deren besonderer Vorzug die Möglichkeit der Regelung des Aufkohlungspotenzials ist. Durch den Einsatz von prozessbegleitenden Diffusionsrechnungen kann der Ist-Zustand während der Wärmebehandlung berechnet werden. Über die Aufkohlungsdauer und die Wahl des C-Pegels wird die Charge kontinuierlich zum Soll-Kohlenstoff-Profil geführt. Entsprechend der Einteilung des Kohlenstoffübergangs einer Aufkohlungsatmosphäre nach DIN17022 [DIN89] entspricht eine

Gasaufkohlungsatmosphäre, die auf CO und Wasserstoff basiert, dem Typ B, wie in Abbildung 2-19 dargestellt.

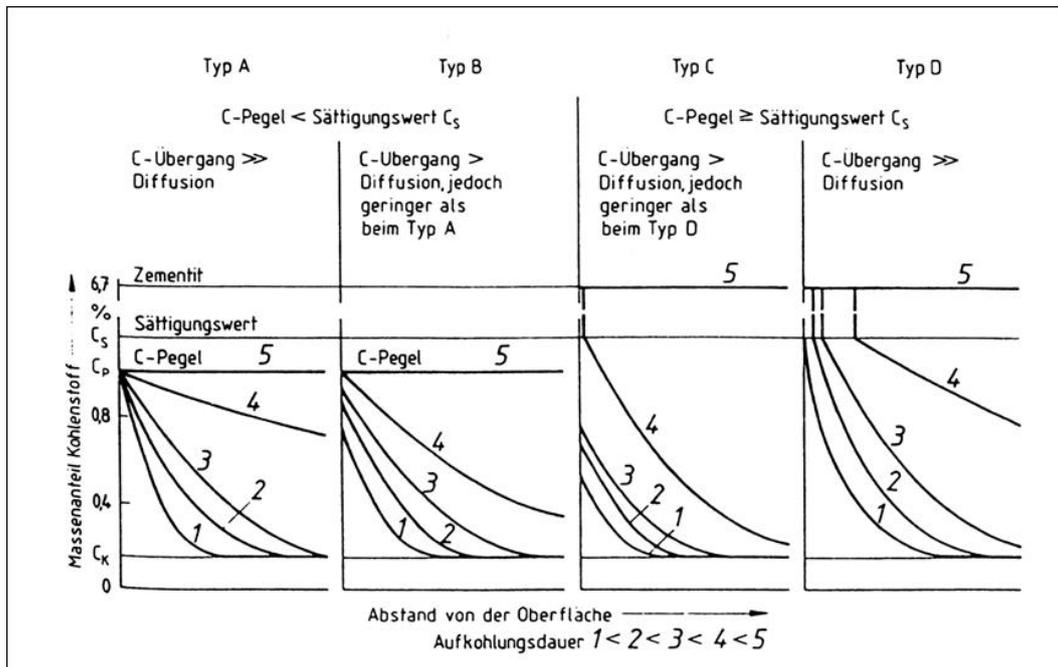


Abbildung 2-19: Schematische Einteilung des Kohlenstoffübergangs beim Aufkohlen nach Kopietz [Kop54]

Die Atmosphäre beim Niederdruckaufkohlen setzt sich aus reinen Kohlenwasserstoffen und deren Spaltprodukten zusammen. Eine Methode zur Messung von Reaktionskomponenten zur genauen Bestimmung des Aufkohlungspotenzials ist zurzeit nicht realisiert. Aufgrund des hohen Kohlenstoffübergangs (Atmosphäre vom Typ C bzw. D nach DIN17022-3 [DIN89]) wird das Kohlenstoffprofil mit sogenannten Rezepten eingestellt, die definierte alternierende Aufkohlungs- und Diffusionssegmente enthalten. Die Dauer und Wiederholungszahl der Zyklen werden zuvor durch Diffusionsrechnung bestimmt. Die Vorhersagegenauigkeit der Diffusionsberechnungsprogramme hängt stark von der Qualität der Eingangsgrößen und den variablen Parametern im Prozess ab.

Ein Ansatz zur Regelung des Aufkohlungspotenzials der Niederdruckatmosphäre wird von Altena beschrieben. Er beschreibt den Einsatz eines Wasserstoffsensors, der den Wasserstoffanteil des Abgases bestimmt und damit Rückschluss auf die Gasumsetzung erlaubt [Alt06]. Es wird jedoch festgestellt, dass die Technik nicht zur effektiven Regelung des Aufkohlungsprozesses verwendbar ist, sondern vielmehr eine Prozessüberwachung darstellt, die es erlaubt, Begasungsfehler aufgrund falscher Volumenstrom-Chargenoberflächen-Verhältnisse zu erkennen.

2.8.2 Prozessmodell der Niederdruckaufkohlung

2.8.2.1 Prozessmodell Aufkohlung (Gasphase)

Für die Modellierung der Simulation ist es essenziell, zunächst ein möglichst eingehendes Verständnis der Vorgänge in der Gasphase und im Werkstoff zu erlangen, um die Kenntnisse über die Haupteinflüsse zur Beschreibung der Niederdruckaufkohlung zutreffend umsetzen zu können. In der Literatur wird das Prozessmodell der Niederdruckaufkohlung von Graf

(Abbildung 2-20) zeigt [Gra06], das die im Wesentlichen auf die Gasphase beschränkte Abbildung der Abläufe während der Aufkohlung widerspiegeln soll. Die folgenden Abschnitte sollen die entsprechenden Teilschritte genauer erläutern.

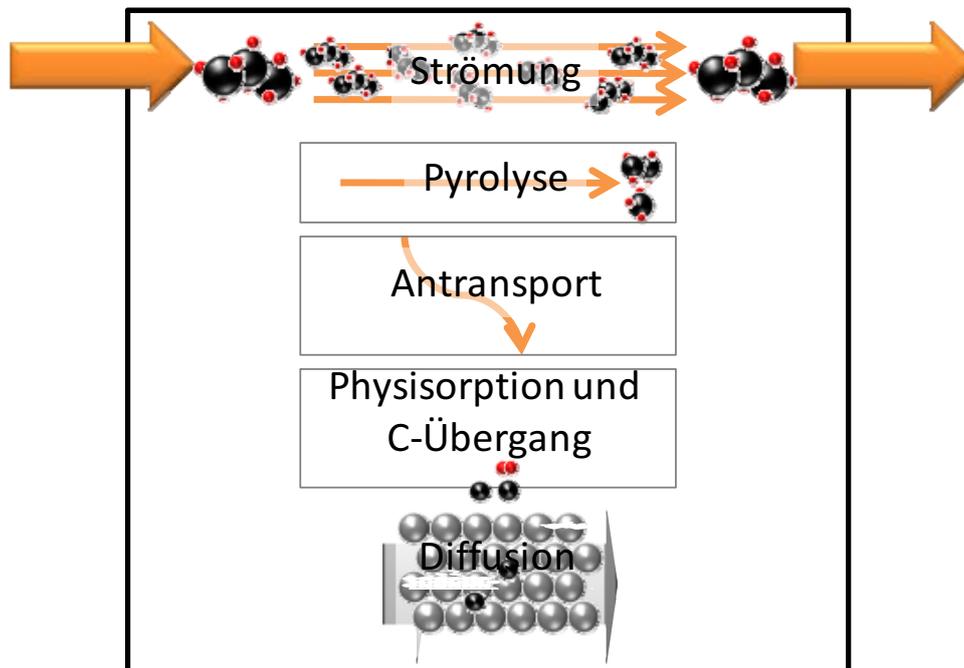


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung der Prozessmodellierung nach Graf [Gra06]

2.8.2.2 Gasstrom

Bei der Niederdruckaufkohlung herrscht in der Regel eine Mischung aus erzwungener Strömung und freien diffusionsbedingten Ausgleichsvorgängen. Die erzwungene Strömung wird durch das Zusammenspiel aus Massenstromreglern, die die Gaszufuhr zur Aufkohlungskammer regulieren, und einer Vakuumpumpe, die das Gas aus der Aufkohlungskammer abzieht, erzeugt. In einem typischen Vakuumofen, in dem im Niederdruck aufgekohlt wird, ist die Gaszufuhr durch mehrere Düsen auf die Wände der Aufkohlungskammer verteilt. Die Absaugung erfolgt jedoch in der Regel zentral an einem Punkt. Zwischen jeder der Düsen und dem Absaugungspunkt ergibt sich somit eine erzwungene Strömung. Bezüglich der Verteilung des Gases im Raum und den sich ergebenden Massenströmen in der Kammer ist es für die Vorstellung der Vorgänge in der Gasphase eine Erleichterung, die Phasen eines Aufkohlungszyklus getrennt zu betrachten und auf Zerfallsreaktionen in der Betrachtung zu verzichten:

- Initialisierung eines Aufkohlungssegments:

In der Aufkohlungskammer befindet sich eine Charge, die zumeist in einem Feinvakuum mit $5 \cdot 10^{-2}$ mbar steht, bevor die Aufkohlungsgaszufuhr beginnt. Folglich ist die Anzahl der im Raum vorhandenen Moleküle gering (ca. $5 \cdot 10^{14}$ Teilchen pro cm^3) und es liegt eine große freie Weglänge für die Bewegung von Molekülen vor. Als Vorgaben für das Aufkohlungssegment gelten in der Regel die Aufkohlungsdauer, der Gasvolumenstrom und der Solldruck. Im Moment der Gaszufuhr erfolgt durch die Düsen eine mit Schallgeschwindigkeit ablaufende Verteilung des Gases im gesamten Ofenraum, bis sich ein Gleichgewicht, d. h. eine im gesamten Raum gleichmäßige Teilchendichte einstellt und der Solldruck erreicht wird ($1\text{-}10$ mbar ca. 10^{17} Teilchen pro cm^3).

- Erreichen des Solldrucks:

Die Kammer ist gleichmäßig mit Molekülen gefüllt. Zwischen den Gasdüsen und der Absaugung stellt sich ein gerichtetes Strömungsprofil ein. Die Beschreibung der Strömung ist aufgrund der komplexen Struktur einer Charge sehr diffizil und kann nur durch eine entsprechende CFD-Software wie z. B. Fluent™ simuliert werden.

- Ende der Aufkohlung:

Die Gaszufuhr wird unterbrochen. Die Vakuumpumpe zieht aus der Aufkohlungskammer die verbliebenen Moleküle ab. Es stellt sich in der gesamten Kammer ein gleichmäßiger Teilchenstrom in Richtung des Saugrohrs ein.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die idealistische Betrachtung der Strömung einer zugeführten Teilchensorte nicht korrekt ist. In der Strömung setzt bei Aufkohlungstemperaturen von 940 °C bis 1050 °C eine sofortige homogene Gasphasenpyrolyse ein [Grä02]. Die Untersuchungen von Graf haben hierzu genaue Beschreibungen der Vorgänge bei der Pyrolyse von Propan und Acetylen geliefert [Gra06, Gra07]. Somit ist vielmehr mit einem heterogenen Teilchenstrom zu rechnen, der sich aus verschiedenen Molekülen und Radikalen zusammensetzt. Neben der homogenen Pyrolyse des Aufkohlungsgases wird zusätzlich eine heterogene Pyrolyse der Gase an Ofenwandungen und Einbauten einsetzen. Diese ist jedoch in der Regel in ihrer Dauer sehr begrenzt und je nach Teilchentyp beschränkt aussagefähig:

- An den Einbauten kommt es in der Regel zu Bildung von Aufbauprodukten aus **Radikalen**, da diese nur an Wandungen zu stabilen Verbindungen rekombinieren können [Mor96].
- Die Bildung von Aufbauprodukten an grafitischen oder keramischen Einbauten erfolgt durch den Zerfall von **Aufkohlungsgas** nur zeitlich begrenzt. Ist eine ausreichende Belegung mit Reaktionsprodukten erreicht, kommt es an der Oberfläche zu keinem nennenswerten weiteren Zerfall.

Metall- bzw. Stahleinbauten wirken grundsätzlich wie aktive Katalysatoren. Ist deren Sättigung mit Kohlenstoff erreicht, ist jedoch auch hier kein nennenswerter weiterer Zerfall zu erwarten, da die Oberfläche mit Kohlenstoff belegt ist und passiviert [Sau08].

Der Zerfall in der Gasphase hat für die Strömung zur Folge, dass eine starke Rückvermischung durch Gasphasendiffusion mit verschiedenen Strömungsrichtungen einsetzt. Aufgrund des geringen Drucks ist die freie Weglänge nach wie vor groß genug, um eine schnelle Vermischung in der Gasphase zu ermöglichen. Die Versuche von Gräfen [Grä01] bei der Aufkohlung von Sacklochbohrungen haben gezeigt, dass die Gasphasendiffusion bei der Niederdruckaufkohlung ausreichend schnell ist, damit bei einem Druck von 2-10 mbar Sacklöcher bis zu einem Durchmesser-zu-Längen-Verhältnis von 20:1 ohne verfügbarkeitsbedingte Ungleichmäßigkeiten aufgekohlt werden können. In der Literatur wird insbesondere auf die Druckabhängigkeit der Aufkohlungsgleichmäßigkeit für die Aufkohlung von tiefen Sacklöchern hingewiesen [z. B. Alt98]. Die Absenkung des Drucks in der Atmosphäre hat hier dreierlei Wirkung:

1. Die freie Weglänge für die Teilchen nimmt zu und erlaubt eine bessere Diffusion in der Gasphase.
2. Die homogene Gasphasenpyrolyse des Aufkohlungsgases nimmt ab [Gra07].
3. Die Kohlenstoffverfügbarkeit sinkt mit abnehmendem Druck, da die Anzahl der in einem Volumen enthaltenen Moleküle mit dem Druck abnimmt, wenn der Zerfall an der Oberfläche schneller verläuft als der Gasaustausch.

Somit findet zunächst ein makroskopischer Transport aufgrund der erzwungenen Strömung statt. Eine weitere Strömungskomponente wird in Folge der Durchmischung der Gasphase durch den Verbrauch oder Zerfall des Aufkohlungsgases mit den Reaktionskomponenten einsetzen. Für die weitere Betrachtung wird der Transport von Acetylen, das als wesentliche aufkohlungsrelevante Komponente in der Gasphase betrachtet wird, zur Stahloberfläche durch die Strömungsgrenzschicht genauer dargestellt.

2.8.2.3 Transport zur Oberfläche durch die Grenzschicht

Der makroskopische Transport des Acetylens zur Oberfläche erfolgt in der Gasphase durch die erzwungene Strömung. Dieser makroskopische Transport spielt für die Reaktion an der Stahloberfläche jedoch keine wesentliche Rolle, da hier bei laminarer Strömung eine Grenzschicht ausgebildet wird, für die eigene Strömungsbedingungen gelten. An der Oberfläche selbst muss per Definition die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle \bar{v} Null sein. Der Stofftransport in der laminaren Grenzschicht wird durch Diffusion in ζ -Richtung bewerkstelligt und ist in seiner Geschwindigkeit stark durch den Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht gegeben

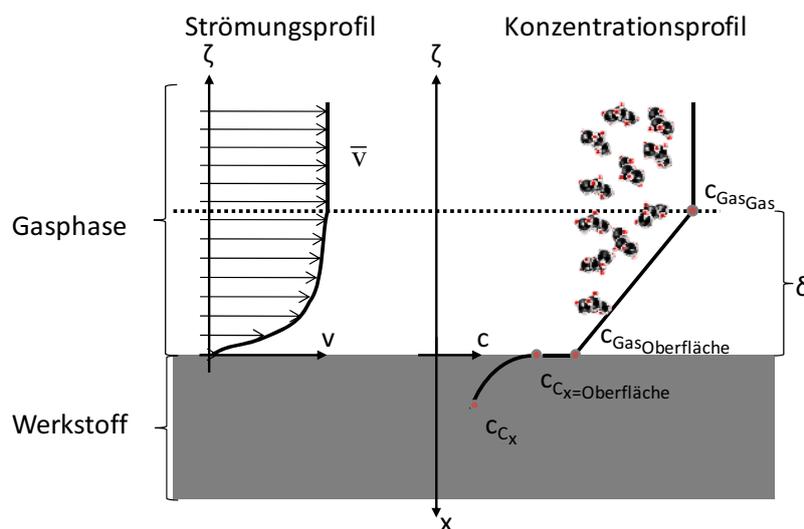


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung der Vorgänge in der Grenzschicht nach Sauerborn [Sau08]

Für das Konzentrationsprofil des Aufkohlungsgases in der Randschicht gilt, dass aufgrund der Rückvermischung des aus der Strömung antransportierten Gases mit den Reaktionsprodukten eine Verdünnung und somit eine Abnahme der Konzentration des Aufkohlungsgases einher geht. Sauerborn verwendet hierzu den Stoffübergangskoeffizienten β , um die Konzentrationsunterschiede und den diffusionsbedingten Strom $j_{C_2H_2}$ durch die Grenzschicht δ zu bestimmen [Sau08]:

$$j_{C_2H_2} = \beta \cdot \left(c_{C_2H_2} \Big|_{\zeta=\delta} - c_{C_2H_2} \Big|_{\zeta=0} \right) \quad [\text{Gl. 2-38}]$$

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des Acetylentransportes an die Oberfläche ist über die Stoßzahl und Haftwahrscheinlichkeit zu rechnen. Die Stoßzahl von Acetylen in der Atmosphäre auf der Oberfläche liegt bei 5 mbar und 940 °C bei $7,41 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Setzt man dies ins Verhältnis zur Anzahl der Moleküle, die in der Atmosphäre sind: $1,1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ Gasvo-

lumen, so wird klar, dass jedes Molekül nicht nur einfach auf die Oberfläche treffen wird. Zieht man in Betracht, dass die Oberfläche ca. 1 bis $2,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ fassen kann [Alr94, Bor86], was einer dichtest gepackten Monolage Acetylenmoleküle auf der Oberfläche bedeutet (Monolayer), so wird klar, dass die Haftwahrscheinlichkeit auf der Oberfläche eine wichtige Rolle spielen muss.

Am Beispiel einer Gasdosierung von $940 \text{ l} \cdot (\text{m}^2\text{h})^{-1}$ Acetylen, die einer Gesamtverfügbarkeit von $1027,4 \text{ g} \cdot (\text{m}^2\text{h})^{-1}$ Kohlenstoff entspricht, soll beispielhaft gezeigt werden, wie der Kohlenstoffmassenstrom bestimmt werden kann.

Anhand der Stoßzahl kann die theoretische Kohlenstoffmasse berechnet werden, die in Form von Acetylenmolekülen auf die Oberfläche trifft:

Oberflächenanlieferung von $1,06 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot (\text{m}^2\text{h})^{-1}$ Kohlenstoff

Dies zeigt, dass nur ein Bruchteil des über Stöße auf die Oberfläche aus der Atmosphäre theoretisch transferierbaren Kohlenstoffs zur Verfügung gestellt wird.

Es gibt in der Literatur verschiedene Hinweise auf eine Haftwahrscheinlichkeit für die Acetylenmoleküle auf der Stahloberfläche [Miy84, Dav07]. Zumeist wurden diese Untersuchungen jedoch in einem Temperaturbereich durchgeführt, der unterhalb der technisch üblichen Aufkohlungstemperaturen liegt. Die Untersuchungen von Denecke gehen bezüglich der untersuchten Temperaturen am weitesten (max. 1030 K) und [Dav07] haben gezeigt, dass es eine Haftwahrscheinlichkeit für ein Acetylenmolekül auf der Stahloberfläche gibt. Aus den Messungen ging hervor, dass bei der maximal untersuchten Temperatur von 727 °C eine Haftwahrscheinlichkeit von ca. 30% für ein Acetylenmolekül auf einer Stahloberfläche vorliegt, wenn sich keine weiteren Moleküle in der Atmosphäre befinden. Befinden sich weitere Moleküle in der Atmosphäre und tragen diese zu einer Zunahme der kinetischen Energie der Acetylenmoleküle bei, sinkt die Haftwahrscheinlichkeit weiter [Dav07]. Weiterhin hat Graf in seinen Untersuchungen gezeigt, dass nur ca. 70% des verfügbaren Gases für die Aufkohlung zur Verfügung stehen, während der Rest durch die Gasphasenpyrolyse in aufkohlungsunwirksame Spezies zerfällt [Gra06].

Berechnet man die Verfügbarkeit von 70% des zugeführten Acetylens auf Basis des zugeführten Volumenstroms, so kommt man auf $719 \text{ g} \cdot (\text{m}^2\text{h})^{-1}$. Die Berechnung des aufkohlungswirksamen Massenstroms auf der Basis einer Stoßzahl und Haftwahrscheinlichkeit sowie des aufkohlungswirksamen Gasanteils ergibt einen Massenstrom von $1,12 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot (\text{m}^2\text{h})^{-1}$. Somit muss der Kohlenstoffmassenstrom j (bezogen auf die Stoßzahl) einen weiteren Faktor berücksichtigen, der die tatsächlich wirksame Stoßzahl bestimmt.

$$j = \text{Stoßzahl}(Z) \cdot \text{Haftwahrscheinlichkeit}(\kappa) \cdot \text{Gasverfügbarkeit}(\theta) \cdot \text{Faktor}(k_1)$$

$$j = Z \cdot \kappa \cdot \theta \cdot k_1 \quad [\text{Gl. 2-39}]$$

$$k_1 = \frac{\text{tatsächliches Angebot}}{\text{theoretische Verfügbarkeit}} = 9,19 \cdot 10^{-3}$$

Vergleicht man den durch Stöße angelieferten Massenstrom mit dem der Gasverfügbarkeit, so wird klar, dass unter Niederdruckbedingungen die maximale Verfügbarkeit durch die Be-gasungsrate limitiert wird.

2.8.2.4 Randschicht

Die Reaktion des Acetylens an der Stahloberfläche spielt eine wesentliche Rolle für die Aufkohlungswirkung. An der Oberfläche des Stahls können bei 0 °C ca. $1 \cdot 10^{15}$ Acetylenmo-

leküle pro cm^2 chemisorbiert werden [Alt94]. Dies entspricht einer dicht gepackten Monolage aus Acetylen. Die Anzahl erhöht sich bei einer Temperatur um 673 °C auf $2,1 \cdot 10^{15}$ Acetylenmoleküle pro cm^2 Probenoberfläche.

Die katalytischen Zerfallsreaktionen an der Oberfläche sind leicht unterschiedlich, je nach Art und Abfolge der Produkte. Bei Temperaturen oberhalb von 823 °C erfolgt die Aufspaltung der orthogonalen π -Bindungen und die unmittelbare C-H Aufspaltung unter assoziativer Desorption von Wasserstoff (in Abbildung 2-22 schematisch dargestellt). Der auf der Oberfläche freigesetzte Kohlenstoff diffundiert in die Werkstofftiefe.

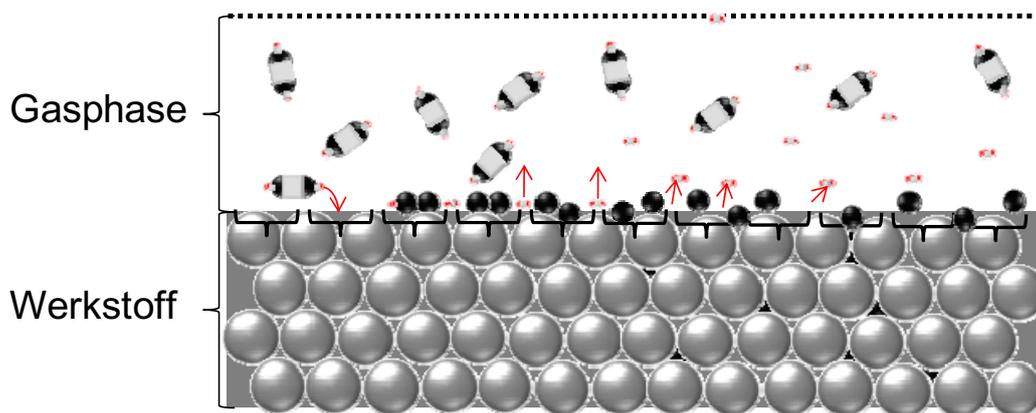


Abbildung 2-22: Schematische Darstellung der Vorgänge an der Oberfläche nach Seip et al. [Sei84]

2.8.3 Prozessmodell Aufkohlung (Werkstoff)

Im Anschluss an die gasphasenseitigen Mechanismen und den Zerfall an der Oberfläche ist es notwendig, die werkstoffseitigen Mechanismen zu modellieren.

2.8.3.1 Oberfläche und Werkstoff

In Abhängigkeit von der Phase, in der der Kohlenstoff auf der Oberfläche tatsächlich vorliegt, ergibt sich ein anderer Mechanismus bezüglich des Kohlenstofftransportes in die Werkstofftiefe:

- Direkte Bildung von Eisencarbid aus Eisen und sorbiertem Kohlenstoff.
- Diffusion in die Tiefe.

Die Literatur sagt aus, dass an der Oberfläche andere Verhältnisse bezüglich der Gitterlückenplätze vorliegen als es in einigen Atomlagen unter der Oberfläche der Fall ist. Grund hierfür ist der fehlende Normalenvektor für die Metallbindung an der Oberfläche [Gra70]. Eine mögliche Schlussfolgerung könnte sein, dass die Löslichkeit für Kohlenstoff im Gitter hier deutlich größer ist als in der Tiefe üblicherweise gegeben ist.

Thermodynamisch betrachtet hat der Werkstoff je nach Temperatur und Phase eine bestimmte maximale Löslichkeit für Kohlenstoff. Die Linie E'S' repräsentiert die Rußgrenze einer Gleichgewichtsaufkohlungsatmosphäre. Betrachtet man statt der Löslichkeit die Kohlenstoffaktivität, so ist ab der Linie E'S' mit einer Aktivität > 1 zu rechnen und eine Graphitbildung möglich, wie in Abbildung 2-24 dargestellt ist. Dies tritt jedoch nicht ein, da die Ankeimung von Graphit im Austenit stark erschwert ist. Die Linie ES repräsentiert hingegen die Löslichkeitsgrenze des Austenits gegenüber einem Zementitstandard und ist für den Fall eines metastabilen Zustands mit Bildung von Zementit relevant. Die Kohlenstofflöslichkeit im Austenit

gegenüber einem Grafitstandard ist somit kleiner als gegenüber einem Zementitstandard, wie in Abbildung 2-25 dargestellt ist. Die Löslichkeitsgrenze des Austenits für Kohlenstoff wurde in der Vergangenheit von verschiedenen Personen untersucht, die zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen, wie in Abbildung 2-23 dargestellt ist.

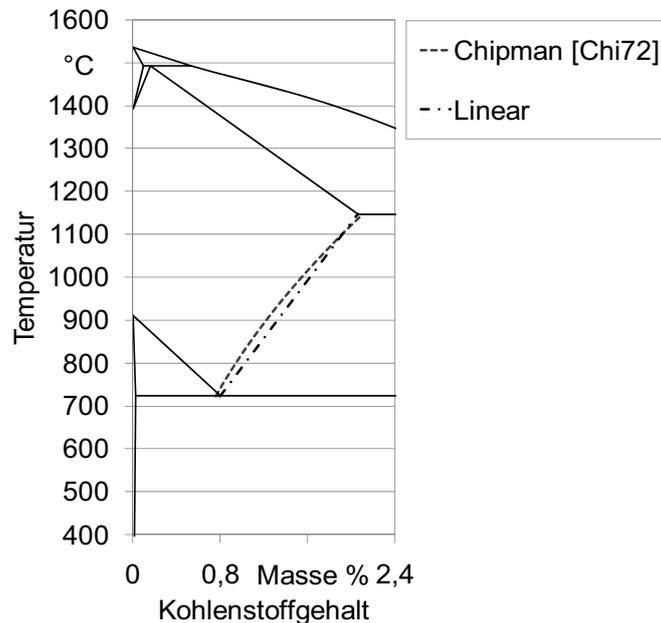


Abbildung 2-23: Ausschnitt aus dem Eisenkohlenstoffgehalt mit verschiedenen Verläufen der Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im Austenit (ES / A_{cm})

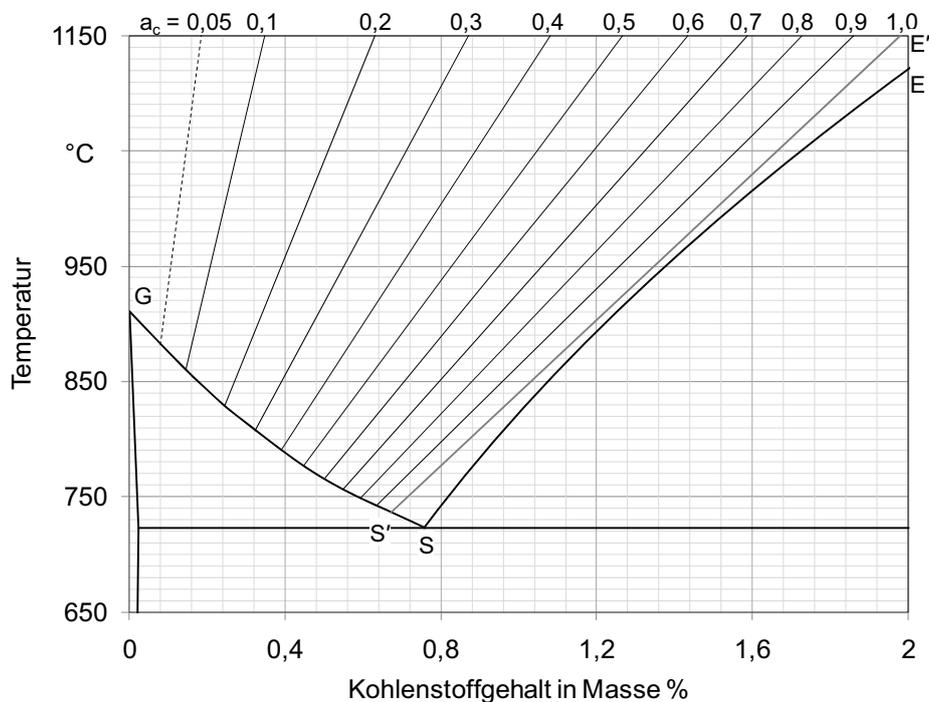


Abbildung 2-24: Ausschnitt aus dem Eisenkohlenstoff-Diagramm mit Isoaktivitätslinien für Kohlenstoff im Austenit (a_c)

Üblicherweise werden aufgrund der geringen Einhärtbarkeit von Kohlenstoffstählen niedrig legierte Einsatzstähle verwendet. Die zugesetzten Legierungselemente wie Chrom, Nickel

oder Mangan verschieben die Löslichkeitsgrenze des Austenits für Kohlenstoff, indem sie die Kohlenstoffaktivität beeinflussen. Zumeist führt dies zu einer Absenkung der Carbidgenze. Die Folge ist, dass die Neigung zur Carbidbildung bei legierten Einsatzstählen steigt.

Aufgrund der hohen Kohlenstoffaktivität, die eine Folge des schnellen Acetylenzerfalls und der großen Kohlenstofffreisetzung an der Oberfläche ist, kommt es dort innerhalb kurzer Zeit zu einer Sättigung des Austenits mit Kohlenstoff. In Folge dessen setzt bei weiterer Aufkohlung eine Eisencarbidbildung ein. Die Literatur weist auf eine Carbidschicht an der Werkstoffoberfläche hin [Ryz04, Kul05]. Ausgehend von dieser Carbidschicht erfolgt die Diffusion in die Tiefe.

Die Diffusion des Kohlenstoffs im Austenit folgt den Fickschen Gesetzen. Die wesentlichen Abhängigkeiten der Diffusion des Kohlenstoffs von der Temperatur und dem Gehalt sind in Kap. 2.5 dargestellt. Eine Erweiterung des Modells wird jedoch nötig, um die Einflüsse der Legierungselemente auf die Diffusion von Kohlenstoff zu modellieren. Die Berechnung der Diffusion von Kohlenstoff anhand von Konzentrationsangaben und nicht mit Kohlenstoffaktivitäten oder chemischen Potenzialen, vernachlässigt den Einfluss der Legierungselemente auf die Kohlenstoffaktivität. Weiterhin ist die Wechselwirkung zwischen interstitiell gelösten Elementen wie Stickstoff und Kohlenstoff nicht korrekt wiedergegeben.

2.8.3.2 Carbidbildung und Wiederauflösung

Während der Aufkohlung ist - entsprechend der Literatur und eigenen Untersuchungen - die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im Austenit zu erwarten. In Folge dieser Überschreitung der legierungsspezifischen Carbidgenze A_{cm} (Linie ES) wie in Abbildung 2-25 dargestellt ist, kommt es zu einer Bildung von Carbiden in der oberflächennahen Randzone.

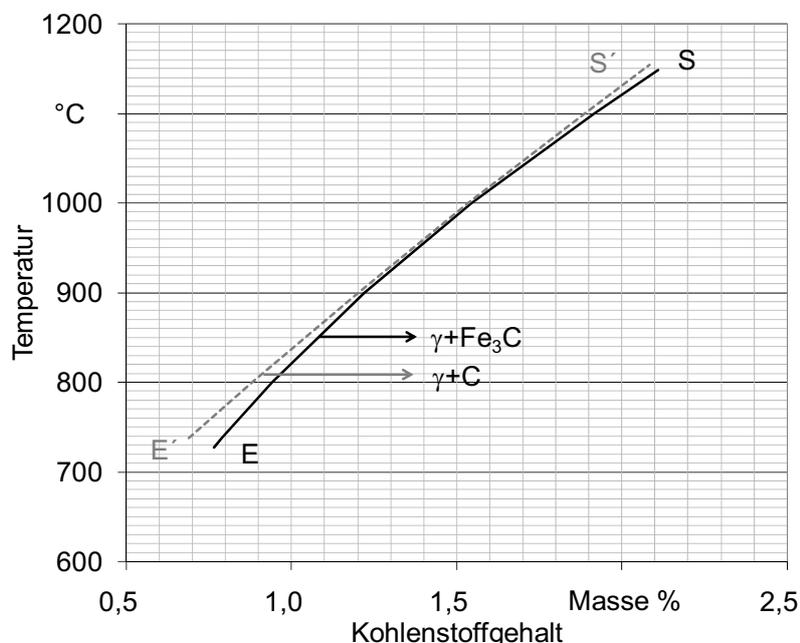


Abbildung 2-25: Darstellung der oberen Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff in Austenit im System Eisen-Kohlenstoff/Eisen-Eisencarbid nach Chipman [Chi72]

Für die Bildung von Eisencarbiden gelten die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten des Phasenwachstums. Somit wird ausgehend von Keimstellen mit den entsprechenden thermo-

dynamischen Gesetzmäßigkeiten für das Keimwachstum (siehe Kap. 2.7.1) eine Carbidbildung vorangehen. Im Volumen sind die günstigsten Orte für ein stabiles Keimwachstum die Korngrenzenzwickel sowie die Korngrenze selbst. Eine Ausscheidung im Korn erfolgt unter erschwerten Bedingungen, da hier weniger Keimstellen zu finden sind. Eine Bildung von Carbiden an der Oberfläche ist besonders vereinfacht, da hier nur etwa die Hälfte der Grenzflächenenergie im umgebenden Kristall benötigt wird.

In Abhängigkeit von der Temperatur und Legierung bzw. der Kohlenstoffaktivität kommt es zur Bildung der verschiedenen Carbidentypen Fe_3C , Fe_{23}C_6 , Fe_7C_3 , Fe_5C_2 - wie beispielhaft für einen Einsatzstahl (18CrNiMo7-6) in Abbildung 2-26 dargestellt.

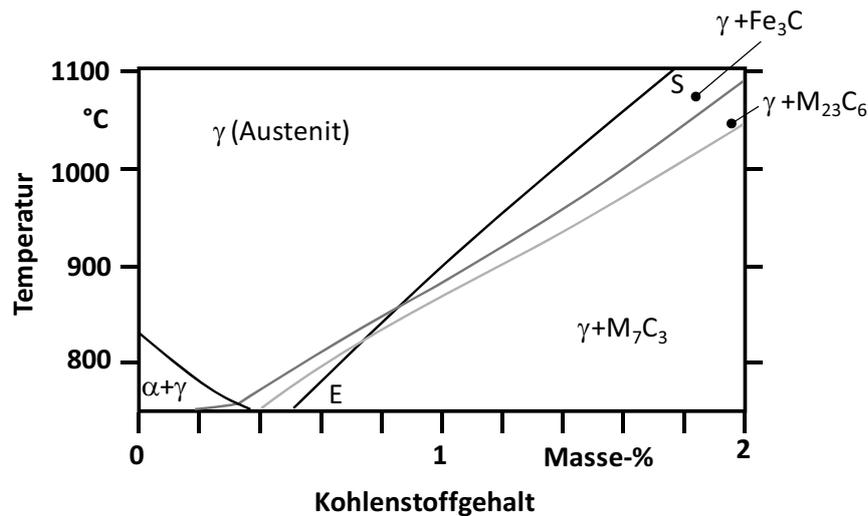


Abbildung 2-26: Darstellung der Phasengrenzen für die Bildung verschiedener Carbide in Abhängigkeit von Temperatur und Kohlenstoff (Berechnung durch ThermoCalc™)

Die Kinetik des Wachstums der Carbide bzw. der Carbidentyp (Fe_xC_y) ist stark abhängig von der Kohlenstoffaktivität an der Oberfläche [Sch00]. Das Wachstum folgt für große Kohlenstoffaktivitäten (>10) einer parabolischen Funktion. Die Selbstdiffusion von Kohlenstoff in den Carbiden weist ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom Carbidentyp auf [Sch00]. Bei 500 °C ist der Selbstdiffusionskoeffizient von Kohlenstoff im Carbid jedoch um ca. 6 Größenordnungen geringer als die Diffusion von Kohlenstoff in α -Eisen [Sch00, Eck69].

In der Literatur sind vielfach Hinweise gegeben, dass die verschiedenen Carbidentypen nicht als Fe_xC_y anzusehen sind, sondern dass die Eisenatome oft durch Substitutionsatome aus der Legierung wie Chrom, Mangan o.ä. ersetzt werden [Agr90, Eck69, Hil71]. Die Mischcarbide werden als M_xC_y bezeichnet. Insbesondere Chrom und Mangan als Substitutionselemente verändert das Auflösungsverhalten deutlich [Ben73, Ben74, Agr90].

Die Wiederauflösung eines Carbides (bzw. deren Dauer) hängt stark vom Radius des Partikels [Agr82, Agr84, Hil71, Wer50], dem Grundkohlenstoffgehalt der Matrix und der Temperatur (respektive dem Diffusionskoeffizienten) ab. Ägren definiert eine Triebkraft für die Auflösung nach folgender Gleichung [Agr90]:

$$\Omega = \frac{u_c^\gamma - u_c^{\gamma\infty}}{u_c^{cem} - u_c^\gamma}$$

mit

[Gl. 2-40]

$$u_c = \frac{x_c}{1 - x_c}$$

Die Dauer bis zur Auflösung ergibt sich als [Agr90]:

$$t_{\text{Auflösung}} = \frac{R_0^2}{2\Omega D_c^\gamma} \quad \text{[Gl. 2-41]}$$

Der Einfluss der Legierungselemente auf die Auflösung hängt von der lokalen Aktivität des Kohlenstoffs ab [Agr90, Hil71]. Löst sich ein manganhaltiges Carbid auf, so erhöht sich die Mangankonzentration an der Grenzfläche zum Austenit und ändert hier die Kohlenstoffaktivität, sodass eine Art Selbsthemmung der Auflösung eintritt. Die Auflösungsgeschwindigkeit eines Carbids hängt somit auch von der Diffusionsgeschwindigkeit der Substitutionselemente im Austenit ab [Agr90, Hil71].

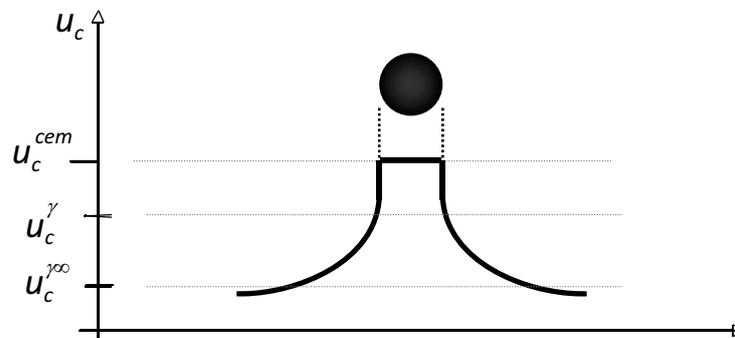


Abbildung 2-27: Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse für Kohlenstoff an einem Carbid nach Ågren [Agr90]

2.8.3.3 Effusion im Vakuum

Neben den Vorteilen einer oxidationsfreien Oberfläche und den damit verbundenen Vorteilen für die Dauerfestigkeit bringt der niedrige Druck bei der Niederdruckaufkohlung auch ungewollte Randschichtveränderungen mit sich. Es ist bekannt, dass bei üblichen Prozessdrücken von < 10 mbar ein Ausdampfen von Legierungsbestandteilen stattfindet. Hiervon sind in diesem Druckbereich hauptsächlich Elemente wie Stickstoff und Mangan betroffen. Aufgrund der Verarmung der Randbereiche an Legierungsbestandteilen wird die Härbarkeit, die Festigkeit und damit auch die Dauerfestigkeit herabgesetzt [Cla03].

In vielen Untersuchungen der Vergangenheit sind Effusionseffekte während der Vakuumbehandlung von mit Mangan legierten Stählen festgestellt worden [z. B. Cha82-2, Cla03, Stb06], wobei bisher noch keine Klarheit über die Mechanismen herrscht. Die Untersuchungen basieren in der Regel auf GD-OES-Elementtiefenverläufen, wie er beispielsweise in Abbildung 2-28 dargestellt ist.

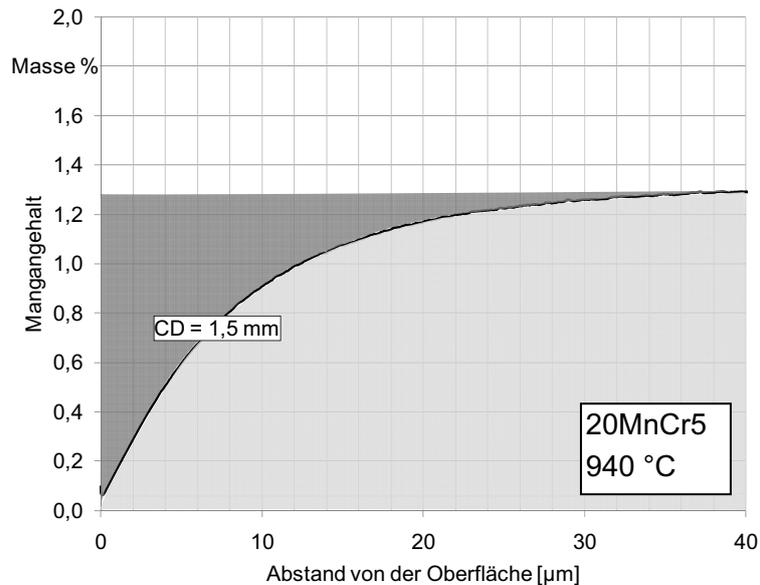


Abbildung 2-28: Mangantiefenverlauf in der Randschicht einer niederdruckaufgekohlten Probe aus 20MnCr5

Es wird bisher davon ausgegangen, dass Effusion durch das Unterschreiten des Dampfdrucks der im Eisen gelösten Legierungselemente bei der Niederdruckbehandlung hervorgerufen wird [Cha82-2]. Theoretische Erwägungen und andere Untersuchungen weisen jedoch auf einige Schwachstellen der Argumentation hin.

Für die Aufkohlung ist das am stärksten betroffene Legierungselement Mangan, das bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bereits bei 878 °C zu verdampfen beginnt. Der Dampfdruck von Chrom beispielsweise liegt erst bei 1090 °C bei diesem Druck. Durch die Bindung der Legierungselemente im Eisengitter ist die theoretische Austrittstemperatur höher anzusetzen. Untersuchungen haben gezeigt, dass entgegen der thermodynamischen Theorie die Erhöhung des Prozessdrucks durch Stickstoffzugabe in den Diffusionsphasen eine Verringerung der Mangan-effusion zur Folge hatte [Stb06].

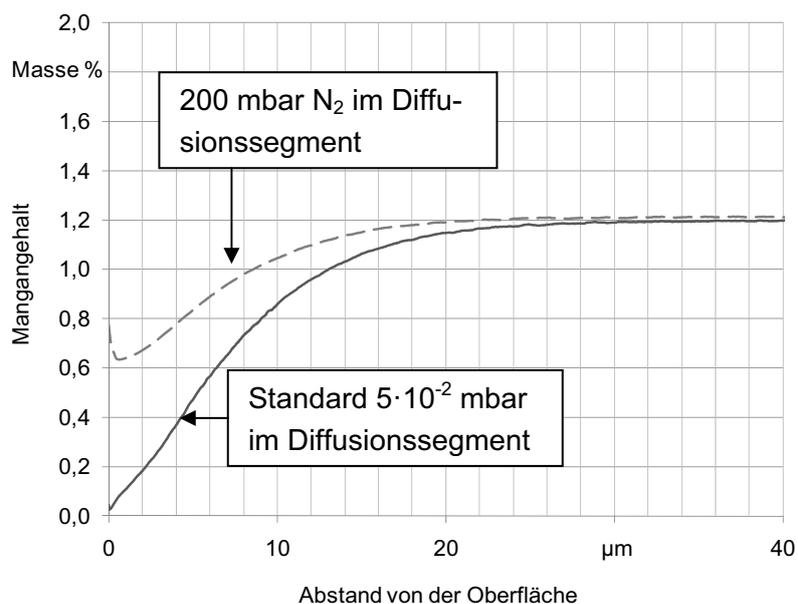


Abbildung 2-29: Manganverläufe in der Randschicht unterschiedlicher Probe aus 20MnCr5 nach Aufkohlung bei 1050 °C mit und ohne N_2 Partialdrücken [Stb06]

2.8.3.4 Thermisches Ätzen

Im einem FVA-Forschungsvorhaben zur Untersuchung von Randschichtbeeinflussungseffekten bei [Cla04] herkömmlicher Gasaufkohlung und Niederdruckaufkohlung konnte trotz des Fehlens von Randoxidationseffekten, wie sie bei der Gasaufkohlung auftreten, keine Verbesserung der Biegeschwefestigkeit nach der Niederdruckaufkohlung festgestellt werden. Als Grund für das Ausbleiben einer Steigerung der Biegeschwefestigkeit wurden thermische Ätzeffekte identifiziert (siehe Abbildung 2-30).

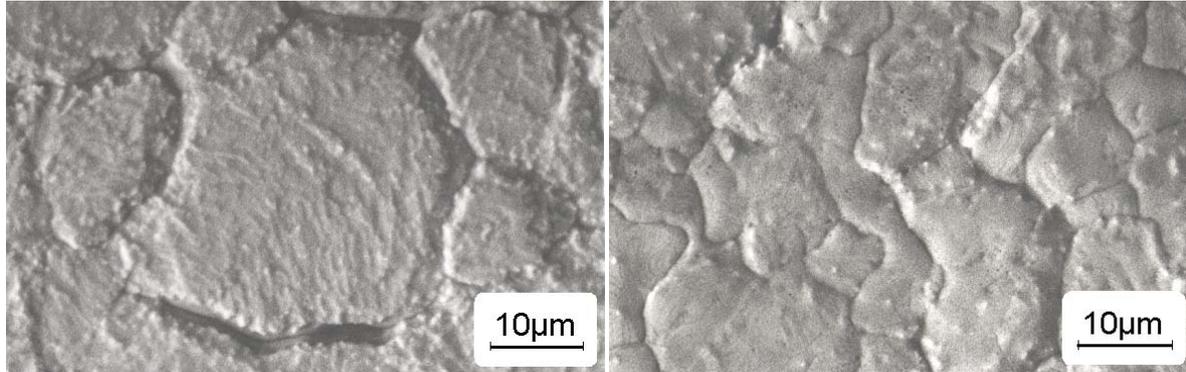


Abbildung 2-30: Oberfläche von polierten Proben nach Niederdruckaufkohlung in Propan (links ohne Vorbehandlung, rechts voroxidiert) Rückstromelektronenaufnahme [Cla04]

Das Auftreten dieser Ätzeffekte ist mit einem Austreten von Eisenatomen durch thermische Energiezufuhr bei der Niederdruckaufkohlung verbunden. Als wesentliche Triebkraft wird jedoch die Bildung von gewölbten Gleichgewichtsflächen mit minimaler Oberflächenspannung angeführt [Pet88]. Der Effekt des thermischen Ätzens wird als Methode genutzt, um Korngrenzen in der Hochtemperaturmikroskopie besser sichtbar zu machen.

2.8.4 Aufkohlen in Gasatmosphären

Die verschiedenen Transportvorgänge des Gasaufkohlens können in folgende Kategorien eingeteilt werden [Gra90] (siehe Abbildung 2-31):

- Reaktion in der homogenen Gasphase
- Oberflächenreaktionen
- Eintritt des Kohlenstoffs in den Festkörper

Ein wichtiger Zusammenhang zur Übertragung des Kohlenstoffs auf den Festkörper wird mit der Kohlenstoffübergangszahl β in der Gleichung 3-11 beschrieben:

$$\dot{m} = -\beta(c_p - c_R) \quad [\text{Gl. 2-42}]$$

- c_p = Kohlenstoffpegel in der Atmosphäre
- c_R = Kohlenstoffpegel am Rand des Körpers
- β = (Kohlen-)Stoffübergangszahl [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

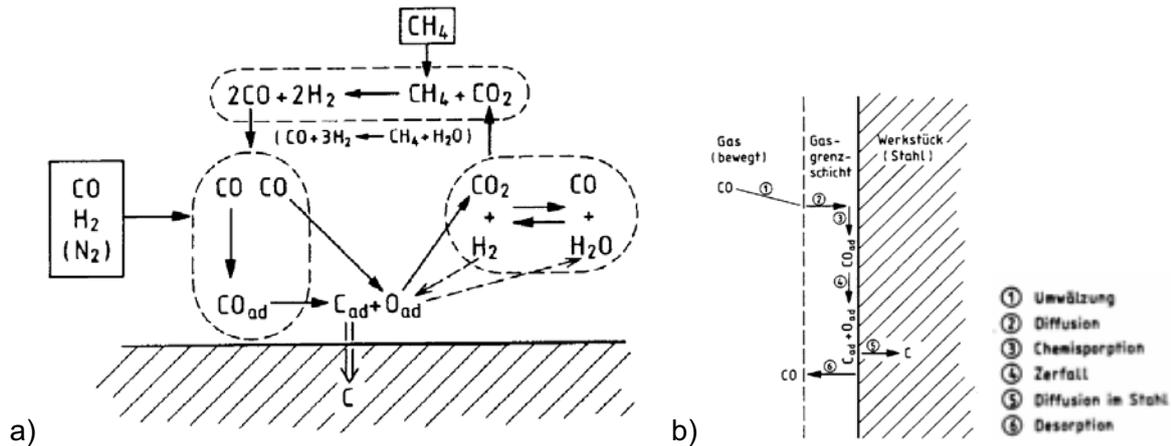


Abbildung 2-31: a) Schematische Darstellung der bei der Aufkohlung ablaufenden Reaktionen [Ede90]
 b) Teilschritte der Kohlenstoffaufnahme während der Gasaufkohlung [Ede90]

Die Gleichung 2-42 sagt aus, dass der Kohlenstoffübergang proportional zur Differenz der Kohlenstoffaktivität im Stahl und der Atmosphäre ist. Sie ist somit physikalisch ein Ausgleichsvorgang aufgrund von Partialdruckunterschieden oder Aktivitätsunterschieden (siehe Abbildung 2-32).

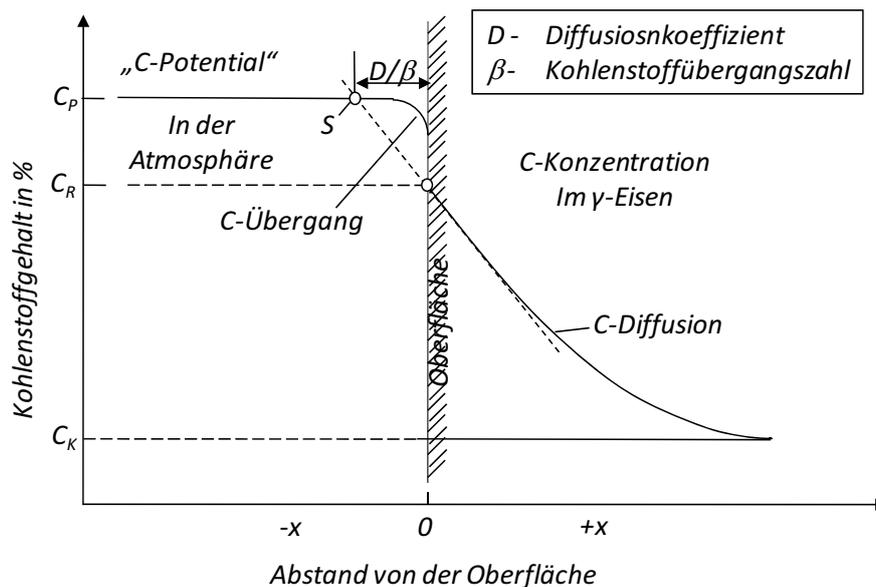


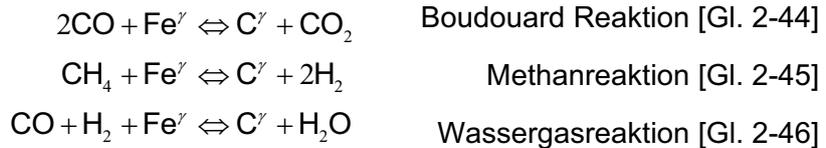
Abbildung 2-32: Kinetik des Aufkohlungsvorganges [Wün68]

2.8.5 Aufkohlungsvorgang

Die zur Gasaufkohlung bei Atmosphärendruck verwendete Atmosphäre besteht in der Regel aus CH_4 , CO_2 , CO sowie H_2 und H_2O . In der Atmosphäre laufen die folgenden Reaktionen ab:



In den Folgereaktionen auf der Oberfläche des Stahls wird schließlich der Kohlenstoff zur Diffusion freigesetzt [Gro89]:



Die Aufkohlungswirkung der Atmosphäre wird mit dem Kohlenstoffpegel C_p ausgedrückt, der den Kohlenstoffgehalt definiert, der sich in einer Reineisenfolie als Gleichgewichtskohlenstoffgehalt einstellt.

2.8.6 Regelung und Einflussnahme auf den Prozess

Die gute Regelbarkeit des Gasaufkohlungsprozesses basiert auf der Messbarkeit der Partialdrücke der in der Atmosphäre vorhandenen Reaktionsprodukte. Die technisch realisierte Messgröße ist zumeist der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre (Boudouard Reaktion [Gl. 2-44]), der mittels einer Spektralmessung (Infrarot) bestimmt wird. Weitere Möglichkeiten sind der Wasserdampfgehalt (Wassergasreaktion) mittels Bestimmung des Taupunktes oder die Regelung des Sauerstoffpotenzials ($2\text{CO} \Leftrightarrow \text{C} + \text{O}_2$) mittels einer ZrO_2 -Sonde (Sauerstoffsonde).

Anhand der Partialdrücke ist es möglich, die C-Aktivität (a_c) der Aufkohlungsatmosphäre zu bestimmen. Anhand der Aktivität des Kohlenstoffs im Stahl und in der Atmosphäre kann das Aufkohlungspotential der Atmosphäre abgeschätzt werden, bzw. der sich im Stahl einstellende Kohlenstoffgehalt berechnet werden.

Vergleichbar zur Atmosphärenaktivität liegt im Stahl entsprechend dem gelösten Kohlenstoffgehalt eine Aktivität a_c vor. Die Aktivität wird durch die Legierungselemente beeinflusst. Die mathematische Beschreibung der Aktivität in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Stahls wird in Gleichung 2-48 gegeben [Neu97].

$$\lg a_c = \frac{2300}{T} - 2,21 + 0,15 \cdot (\%C) + \lg(\%C) \quad [\text{Gl. 2-47}]$$

Ein weiterer entscheidender Faktor für die Aufkohlungswirkung und den erreichbaren Randkohlenstoffgehalt ist der Legierungsfaktor:

$$k_L = \frac{C_L}{C_p} \quad [\text{Gl. 2-48}]$$

Er stellt die Beziehung zur Aktivität des Kohlenstoffs in legierten Stählen her. C_L gibt dabei den Gleichgewichtskohlenstoffgehalt an, den ein legierter Stahl in einer Atmosphäre mit gegebenem C-Pegel annehmen würde.

Mit der Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Abkohlungs- und Aufkohlungsreaktion ein. Erst durch die erneute Zugabe von beispielsweise CH_4 wird die Aufkohlung wieder reaktiviert. Die ablaufenden Reaktionen folgen dem Schema:



In Tabelle 2-2 werden die möglichen Kohlenstoffspender (Kohlenwasserstoffe) dargestellt, die für eine Aufkohlungsatmosphäre infrage kommen. Methanol ist dabei eine gängige Substanz, da sie ab 700°C bereits zerfällt und somit direkt in den Ofenraum eingespritzt werden kann.

Methan	$\text{CH}_4 \longleftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8 \longleftrightarrow 3\text{C} + 4\text{H}_2$
Butan	$\text{C}_4\text{H}_{10} \longleftrightarrow 4\text{C} + 5\text{H}_2$
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH} \longleftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longleftrightarrow \text{C} + \text{CO} + 3\text{H}_2$
Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \longleftrightarrow 2\text{C} + \text{CO} + 4\text{H}_2$
Äthylacetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \longleftrightarrow 2\text{C} + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
Aceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \longleftrightarrow 2\text{C} + \text{CO} + 3\text{H}_2$

Tabelle 2-2: Auswahl möglicher Aufkohlungssubstanzen

Ein entscheidender Nachteil der Gasaufkohlung ist die Randoxidation [Cha82]. Der in der Aufkohlungsatmosphäre immer vorhandene Sauerstoffanteil bildet vornehmlich mit den Legierungselementen (Si, Mn, Cr etc.) Oxide. Die Oxidation der für die Härtung benötigten Legierungselemente (Mn und Cr), führt zu einer Reduktion der Härbarkeit und zur Bildung oxidischer Einschlüsse, die bevorzugt auf den Korngrenzen liegen. In deren Folge der an der Oberfläche reduzierten Härbarkeit kommt es zu einer Bildung von nichtmartensitischer Gefügebestandteile wie beispielsweise Troostit, was eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit der im Gas aufgekohlten Werkstücke mit sich bringt. Die spezielle Form der Schädigung, die bevorzugt entlang der Korngrenzen entsteht, erzeugt in der Randschicht der Bauteile scharfe Kerben, die als Anrisse betrachtet werden können. Die Darstellung der Randoxidationstiefe als Maß für die virtuelle Anrisslänge in der Randschicht wurde von S. Laue in einem Forschungsvorhaben vorgenommen [Lau04]. Die Entfernung dieser geschädigten Schicht ist in vielen Fällen unumgänglich und stellt im Fertigungsprozess einen deutlichen Kostenfaktor dar.

2.8.7 Änderung der Kohlenstoffaktivität im Stahl durch Legierungselemente

Das grundlegende physikalisch-chemische Verhalten des im Stahl gelösten Kohlenstoffs wird durch die Phasengrenzen im Eisenkohlenstoffdiagramm dargestellt. Eine quantitative Beschreibung kann anhand von Potenzialbetrachtungen vorgenommen werden. Das Potenzial des Kohlenstoffs berechnet sich gemäß folgender Gleichung, der die physikalisch-chemische Kohlenstoffaktivität a_c zugrunde liegt [Neu97]:

$$\Delta\mu_c = R \cdot T \cdot \ln a_c \quad [\text{Gl. 2-50}]$$

Die Kohlenstoffaktivität wird mittels des Aktivitätskoeffizienten f_c , proportional mit dem Kohlenstoffgehalt verknüpft:

$$a_c = f_c \cdot (\%C) \quad [\text{Gl. 2-51}]$$

Die Abbildung 2-24 des Kapitels 2.8.3.1 zeigt das Phasengebiet des Austenits, in dem die Linien gleicher Kohlenstoffaktivität eingezeichnet sind.

Die Legierungselemente beeinflussen die Kohlenstoffaktivität: Elemente, die zu einer Erhöhung von a_c führen sind:

- Nickel, Silizium, Bor, Stickstoff, Kobalt.

Elemente, die eine Erniedrigung von a_c bewirken sind (Carbidbildner):

dass der Kohlenstoffübergang mit höherem C-Pegel steigt und der Gradient in der Randschicht der Bauteile steiler ist. Die Folge der steileren Gradienten ist eine schnellere Diffusion des Kohlenstoffs in das Bauteil, die zur Beschleunigung der Aufkohlung und somit zu Zeitersparnissen bei der Aufkohlung führt.

Eine weitere Methode mit ähnlicher Vorgehensweise ist die Anwendung des sogenannten Sättigungs-Ausgleichsverfahrens nach Wüning [Wün84]. Hierzu wird in einem ersten Schritt bis an die Sättigungsgrenze des Austenits aufgekühlt. In einem zweiten Schritt wird - nach einem Austausch der Aufkohlungsatmosphäre durch ein Inertgas - der Kohlenstoff in die Tiefe diffundiert bis sich das angestrebte Kohlenstofftiefenprofil einstellt.

Das Verfahren verlangt vom Anlagenbetreiber eine erhöhte Genauigkeit bezüglich der Prozessregelung und -steuerung. Um Randkohlenstoffgehalt und Tiefe exakt zu treffen, ist es wichtig, im ersten Schritt eine ausreichende Menge Kohlenstoff in der Randschicht anzureichern. Wird im ersten Schritt eine zu große Menge eingebracht, so ist entweder der Randkohlenstoffgehalt zu hoch oder das Kohlenstoffprofil weist eine zu große Tiefe auf. Bei zu gering eingebrachter Kohlenstoffmenge besteht die Gefahr eines zu niedrigen Randkohlenstoffgehaltes oder einer zu geringen Tiefe. Weiterhin muss bei diesem Verfahren im ersten Schritt genaue Kenntnis über den Sättigungskohlenstoffgehalt des vorliegenden Stahls vorliegen, da ansonsten bei einer Überschreitung der Sättigungsgrenze des Austenits Carbide gebildet werden, die beim Wiederauflösen ein Risiko bezüglich der tatsächlich in der Randschicht vorliegenden Kohlenstoffmenge bedeuten.

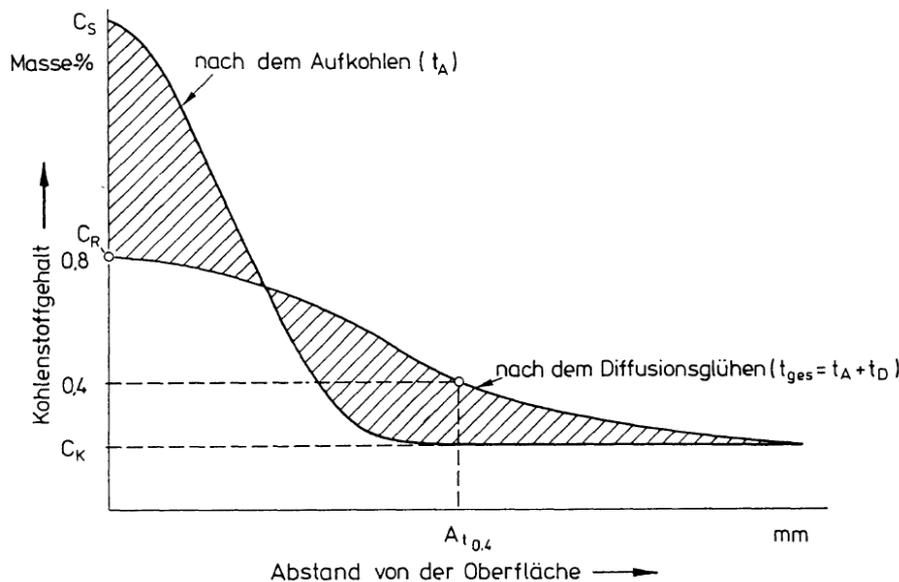


Abbildung 2-34: Darstellung des Kohlenstoffprofils in der Randschicht beim Sättigungs-Aufkohlungsverfahren [Wün84]

2.9 Simulation von Aufkohlungsprozessen

Die Modellierung der Niederdruckaufkohlung in einer Prozesssimulation greift bei der Diffusionsberechnung auf die von der Gasaufkohlung bekannten Grundlagen zurück. Verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Gasaufkohlung sind in der Literatur von beispielsweise Wüning et al. [Wün76], Pavlossoglou [Pav79], Melber et al. [Mel90] und Gegner et al. [Geg03] beschrieben.

Die Aufstellung genauer Berechnungsmodelle für Niederdruckaufkohlungsprozesse ist vornehmlich wegen des Fehlens zuverlässiger Daten zum Kohlenstoffübergang und einer unzureichenden Modellierung des Werkstoffverhaltens bei der Aufkohlung ergebnislos geblieben. Unabhängig von der exakten Modellierung gibt es jedoch eine geringe Anzahl ergebnisorientierter Programme von Anlagenherstellern.

Ein neuer Ansatz zur Berechnung von Kohlenstoffprofilen wurde von Waldenmaier [Dav07] vorgestellt. Die Kohlenstoffübertragung wird mittels des CFD-Programms Fluent[®] an der Oberfläche eines beliebigen Körpers bestimmt. Basierend auf diesem Kohlenstoffübergang berechnet anschließend Matlab[®] in einem Diffusionsrechner - basierend auf den eingegebenen Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten - die Kohlenstoffprofile. Die Ergebnisse dieser Vorgehensweise wiesen im Versuch bereits gute Übereinstimmungen auf. Der hohe Rechenaufwand und die Bindung an die beiden Basisprogramme Fluent[®] und Matlab[®] machen einen einfachen Einsatz bisher jedoch nicht möglich.

2.9.1 Diffusionsanalyse

Die Diffusion von Kohlenstoff im Stahl ist durch Konzentrations- bzw. Aktivitätsunterschiede im Werkstoff bedingt. Die mathematische Formulierung der Diffusion ist im 1. und 2. Fickschen-Gesetz gegeben.

Das 1. Ficksche-Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Massenstromdichte J , die sich aufgrund eines Konzentrations- oder Aktivitätengradienten einstellt. Die Masse \hat{m} diffundiert hierbei pro Zeit \hat{t} durch die Querschnittsfläche A_D .

$$J = \frac{1}{A_D} \frac{\partial m}{\partial t} = -D_c \frac{\partial c}{\partial n} = D_c \Delta c \quad [\text{Gl. 2-54}]$$

- \vec{n} = Normalenvektor

Für das System muss Kontinuität gelten. Die Konzentrationsänderung über die Zeit muss dem Zu- oder Abstrom eines Elementes gleich sein, sodass folgende Formulierung zutrifft:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad [\text{Gl. 2-55}]$$

Die Anwendung der Kontinuitätsbedingung auf das 1. Ficksche Gesetz liefert das 2. Ficksche Gesetz, anhand dessen die Änderung der Konzentration \hat{c} pro Zeit \hat{t} bei einem Abstand \hat{x} der Bezugspunkte bestimmt werden kann. Der Diffusionskoeffizient D_c ist ortsabhängig und stellt (vereinfacht dargestellt) ein Maß für das Bewegungsvermögen des Kohlenstoffs im Kristallgitter dar.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [\text{Gl. 2-56}]$$

Eine analytische Lösung der Differenzialgleichung liegt für die Problemstellung der Niederdruckaufkohlung von Stahl nicht vor. Aus diesem Grund wird eine Diskretisierung des 2. Fickschen Gesetzes durchgeführt:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta \left(-D_c \frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} \quad [\text{Gl. 2-57}]$$

Die Berechnungen erfolgen schließlich unter Verwendung der explizite Finite-Differenzen-Methode [Kop09].

2.9.2 Anfangs- und Randbedingungen

Die partielle Differenzialgleichung ist in ihrer Anwendbarkeit zur Beschreibung eines Diffusionssystems bzw. Konzentrationsfeldes und dessen Änderung auf die inneren Diffusionsvorgänge beschränkt. Die Ankopplung an die Umgebung muss aus diesem Grund über zusätzliche Randbedingung gewährleistet werden, um eine Beschreibung des gesamten Systems zu gewährleisten [Bae04]. Im Folgenden werden verschiedene Randbedingungen vorgestellt. Eine vergleichbare Vorgehensweise wurde von Diemar gewählt [Die07]. Das entsprechende Koordinatensystem (kartesisch) ist in Abbildung 2-35 für den Fall einer beidseitig aufgekohlten Platte endliche Dicke dargestellt.

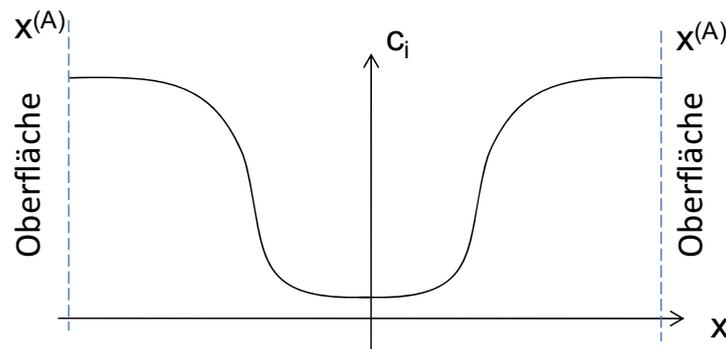


Abbildung 2-35: Darstellung des Koordinatensystems für die Randbedingungen

2.9.2.1 Oberfläche

Eine Anfangsbedingung für die Aufkohlung (Index $i = c$, Kohlenstoff) ist durch den Grundkohlenstoffgehalt des Einsatzstahls gegeben, der in der Regel als konstant angenommen werden kann:

$$c_i(x, t) \Big|_{t_0} = c_i(t_0) = \text{const.} \quad [\text{Gl. 2-58}]$$

- Randbedingung 1. Art: An der Oberfläche $x^{(A)}$ wird eine in der Zeit variable Konzentration des Diffusionselements i definiert:

$$c_i(x, t) \Big|_{x^{(A)}} = c_i^{(A)}(t) \quad [\text{Gl. 2-59}]$$

Für die Gasaufkohlung wird der Fall in Abhängigkeit vom Legierungsfaktor k_i und dem C-Pegel C_p wie folgt dargestellt: Der Legierungsfaktor berücksichtigt die Aktivitätsänderung des Kohlenstoffs im Austenit durch gelöste Legierungselemente. Der C-Pegel gibt den Kohlenstoffgehalt einer Reineisenfolie an, die ausreichend lang in der Aufkohlungsatmosphäre verblieben ist.

$$c_i(x, t) \Big|_{x^{(A)}} = C_p(t) \cdot k_L \quad [\text{Gl. 2-60}]$$

Für die Modellierung muss beachtet werden, dass bei einer atmosphärensseitigen Unterschreitung der Kohlenstoffaktivität des Stahls ein negativer Massenstrom einsetzt.

Für die Niederdruckaufkohlung kann der Kohlenstoffmassenstrom auf verschiedene Weise vorgegeben werden. Es ist weitgehend bekannt, dass der Kohlenstoffübergang sehr hoch ist und somit die Sättigung der oberflächennahen Randschicht mit Kohlenstoff bis zur Löslichkeitsgrenze des Austeniten innerhalb kurzer Zeit erreicht wird. Somit ergibt sich als mögliche Modellierung der Randbedingung folgender Zusammenhang:

$$c_i(x, t) \Big|_{x^{(A)}} = c_{i, \text{Sättigung}}^{(A)} = \text{const.} \quad [\text{Gl. 2-61}]$$

Da für eine unmittelbare Sättigung des Austenits ein extrem hoher Kohlenstoffmassenstrom vorausgesetzt werden müsste, was in der Regel jedoch nicht zutrifft, ist die Modellierung für den Kohlenstoffmassenstrom eher unzweckmäßig.

- Randbedingung 2. Art: An der Oberfläche $x^{(A)}$ wird eine Massenstromdichte j zur Zeit t vorgeschrieben:

$$j_i(x, t) = -D_c \frac{\partial c_c(x, t)}{\partial n} \Big|_{x^{(A)}} \quad [\text{Gl. 2-62}]$$

Für den Fall der Gasaufkohlung kann mit dieser Gleichung insbesondere eine Unterversorgung der Charge mit Aufkohlungsgas beschrieben werden. Dieser Fall liegt beispielsweise zu Beginn des Aufkohlungsprozesses vor, wenn die Differenz der Kohlenstoffaktivität des Stahls und der Atmosphäre noch groß ist und der angebotene Kohlenstoff schneller aufgenommen wird als er nachgeliefert werden kann. Folglich sinken der Kohlenstoffgehalt und die Aktivität der Atmosphäre vorübergehend und ein Gleichgewicht unter dem Sollwert stellt sich ein.

Für die Niederdruckaufkohlung gilt eine ähnliche Bedingung aufgrund der Kohlenstoffverfügbarkeit. Insbesondere die zugeführte Gasmenge, die Temperatur und die angebotene katalytische Oberfläche nehmen Einfluss auf den tatsächlichen Kohlenstoffmassenstrom. Für den Aufkohlungszyklus gilt folglich:

$$j_i^{(A)}(x, t) = \dot{m}_i(A, T, \dot{V}_{C_x H_y}) \Big|_{x^{(A)}} \quad [\text{Gl. 2-63}]$$

Weiterhin ist die Anwendung dieser Randbedingung für den Diffusionszyklus des Niederdruckaufkohlungsprozesses zutreffend:

$$j_i^{(A)}(x, t) = 0 \quad [\text{Gl. 2-64}]$$

- Eine Randbedingung 3. Art müsste im Fall eines Kohlenstoffübergangskoeffizienten β , wie er beispielsweise bei der Gasaufkohlung auftritt, gewählt werden. Da ein solcher Fall bei der Niederdruckaufkohlung jedoch nicht berechnet wurde, kann auf eine entsprechende Formulierung verzichtet werden.

2.9.2.2 Werkstoffvolumen

In der Werkstofftiefe wird eine weitere Randbedingungen notwendig. Aufgrund der Tatsache, dass in der Simulation nur einfache Körper wie Scheiben berechnet werden, kann eine Symmetrie der Aufkohlung angenommen werden. Für den Kohlenstoffmassenstrom (Randbedingung 2. Art) gilt somit eine einheitliche Formulierung der Randbedingung im Kern $x^{(K)}$:

$$\left. \frac{dc_i(x,t)}{dx} \right|_{x^{(K)}} = 0 \quad [\text{Gl. 2-65}]$$

Mit dieser Randbedingung genügt man dem technisch unüblichen Fall der Durchkohlung sowie einer Aufkohlung eines Werkstücks. Üblicherweise wird jedoch eine Aufkohlungstiefe deutlich unterhalb der Abmessung des Werkstoffquerschnitts gewählt, sodass der Kernkohlenstoffgehalt keine Änderung erfährt.

3 Methoden

3.1 Untersuchungen zur Kinetik der Niederdruckaufkohlung in der Thermowaage

Die Kohlenstoffübertragung bei der Niederdruckaufkohlung unterliegt im Gegensatz der Gasaufkohlung keiner Gleichgewichtsreaktion zwischen Aufkohlungsmedium und Aufkohlungsgut. Es ist folglich kein Eingriff in die Aufkohlungskinetik durch eine Regelung des Potenzials in der Atmosphäre nach dem bekannten Schema der C-Pegelregelung möglich. Aufgrund dieser Voraussetzungen und des Fehlens von Sensortechnik wird die Aufkohlung im Niederdruck mit Abfolge aus Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten gesteuert, die zum gewünschten Kohlenstoffprofil führen. Die Wahl der Segmentdauer wird mittels empirisch ermittelter Daten des mittleren Kohlenstoffübergangs in einer Simulationsrechnung bestimmt, wodurch die Prozesssteuerung den Charakter eines Aufkohlungsrezeptes gewinnt.

Die anhand dieses Vorgehens erzielten Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass die mittleren Kohlenstoffübergänge, die in Aufkohlungsprogrammen mit vielen Segmenten als Datenbasis eingesetzt werden, die vorliegenden Verhältnisse nicht mit ausreichender Genauigkeit beschreiben. Die sich ergebenden Ungenauigkeiten können bisher nur durch eine Überprüfung der Programme im Bauteilversuch korrigiert werden. Um die Genauigkeit der Simulation durch eine akkuratere Beschreibung des Kohlenstoffübergangs zu verbessern, muss dieser gemessen werden. Die für eine solche Messung in Frage kommenden Verfahren sind:

- C-Stromsensor,
- Thermowaage.

Beide Verfahren weisen bestimmte Vor- und Nachteile bezüglich Ihrer Anwendung im beschriebenen Aufgabenfeld auf.

Der C-Stromsensor nach Wünning ist ein mit einem Strom beaufschlagter Widerstandsdraht, der mit der Aufkohlungsatmosphäre gespült wird. Durch die Kohlenstoffaufnahme des Drahts kommt es zu einer Widerstandsänderung, die messbar ist. Durch eine Kalibration des spezifischen Widerstandes mit dem Kohlenstoffgehalt, ist ein Rückschluss auf den Kohlenstoffgehalt möglich [Wün85, Wün88]. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass der Draht nach der Aufkohlung wieder entkohlt werden muss, bevor eine erneute Messung vorgenommen werden kann. Somit ist beim Einsatz in der Mehrsegmentaufkohlung die Zufuhr von entkohlender Atmosphäre notwendig, die im Ofenraum der zumeist grafitischen Heizkammern Schaden anrichten kann. Weiterhin wird die Aufkohlung im zweiten Aufkohlungssegment nicht korrekt dargestellt, da die Proben einen gegenüber der Anfangsbedingung des Prozesses anderen Randkohlenstoffgehalt aufweisen, der Draht jedoch wieder vollständig zurückgesetzt wurde. Werden im Draht während der Aufkohlungssegmente Carbide gebildet, ist die Entkohlung des Drahtes wiederum nicht mehr sicherzustellen, sodass es im weiteren Messverlauf zu Verfälschungen der Messergebnisse kommen kann.

Das zweite in Frage kommende Verfahren ist die Thermogravimetrie. In einer Thermowaage besteht die Möglichkeit, die Massenzunahme in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen und daraus auf den Kohlenstoffübergang rückzuschließen.

3.1.1 Thermowaage

Die Untersuchungen zur Kinetik der Niederdruckaufkohlung wurden in einer für den Zweck einer Niederdruckaufkohlung konfigurierten Thermowaage (Hersteller: Rubotherm®) durchgeführt. Die Bestandteile der Anlage lassen sich in die folgenden Elemente unterteilen:

- Aktoren
 - Elektromagnetische Kupplung (3 Positionen)
 - Ofen (RT bis 1200 °C)
 - Massenstromeinheit mit vier Massenflussreglern (N_2 , H_2 , C_2H_2/C_3H_8 , NH_3)
 - Druckregeleinheit (0,1 bis 110 mbar)
 - Steuer- /Messwerterfassungs-PC
- Statoren
 - Satorius Waage (4 g bis 20 g; in $1 \cdot 10^{-6}$ g Schritten)

Der Messwerterfassungsrechner stellt die Schaltzentrale des Aufbaus dar. Auf dem Rechner ist die Software MessPro® installiert, die die Ein- und Ausgabeparameter steuert, überwacht und aufzeichnet. Der Messwertrechner gibt die Parameter an die autarken Steuereinheiten in den Anlagenelementen weiter, die diese entsprechend einregeln und dann den jeweiligen Istwert an die Software zurückgeben. Die Waage wird nicht von der Software gesteuert, sondern es werden nur Messwerte ausgelesen.

Der Aufbau der Thermowaage entspricht im wesentlichen der schematischen Darstellung der Abbildung 3-1. Der Waagenmechanismus befindet sich oberhalb der Messzelle und ist über die elektromagnetische Kupplung mit der Probe in der Messzelle (Keramikrohr) verbunden. Die Verbindung zwischen Kupplung und Probe wird mit einem feinen Platindraht hergestellt, der durch den Konvektionsminderer (dünnes Keramikrohr in der Messzelle) geführt wird.

Die Messzelle umschließt den Konvektionsminderer und die Probe, die mittels eines Hakens aus Platindraht an den von der Kupplung kommenden Draht eingehängt wird. In einem Abstand von ca. 20 mm befindet sich ein Thermoelement, das zur Messung der Messzellen- (Proben-) Temperatur dient.

Die Messzelle hat oberhalb und unterhalb des Ofens eine Zuführung für die Prozessgase. Der Anschluss der Vakuumpumpe befindet sich ebenfalls oberhalb des Ofens. Die Messzelle wird von einem zweigeteilten Ofen umschlossen, in dessen Innenraum die Messzelle durch eine konvektive Heizung mittels Heizspiralen auf Solltemperatur gebracht wird.

Eine Besonderheit der verwendeten Thermowaage ist die mechanische Entkopplung der Waage vom Messobjekt und der Aufkohlungsatmosphäre. Insbesondere die Trennung der Ofenatmosphäre vom Waagenmechanismus ist wichtig, um starke Korrosion und eine Reaktion der Prozessgase (z. B. Kupferteile mit Acetylen oder NH_3) zu verhindern.

Die Trennung wird mittels einer elektromagnetischen Kupplung realisiert. Die Kupplung schaltet zwischen drei verschiedenen Positionen:

- Ruhezustand (Aus)
- Nullpunkt
- Messpunkt

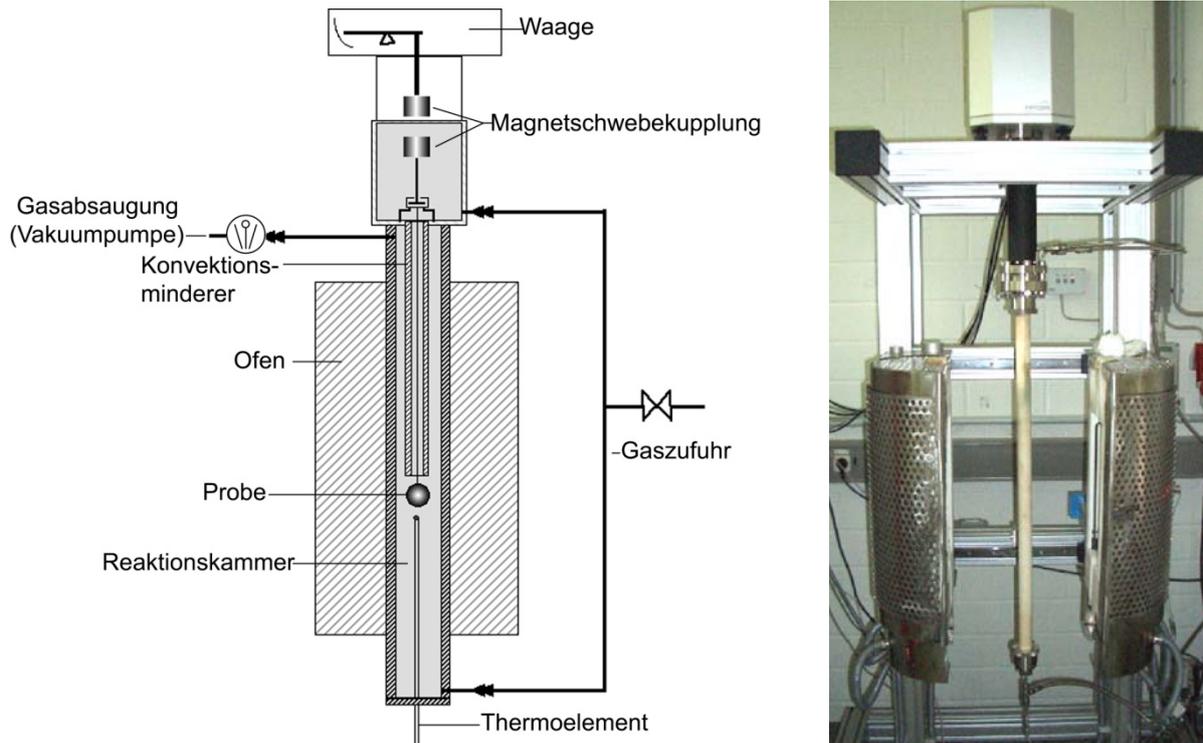


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Thermowaage mit Ofen und Foto

In der Position "Ruhezustand" werden die Messlast und der in der Messzelle befindliche Magnetschwebekupplungsteil auf einem Absetzlager abgelegt, sodass keine Last an die Waage angekoppelt ist. In der Nullpunktposition wird der Schwebeteil der Kupplung ein Stück weit abgehoben, ohne jedoch die Probe mit anzukoppeln. In dieser Position wird der Messwert zur Nullpunkt Korrektur aufgenommen, der dem Ausgleich des Nullpunktdrifts dient. In der Position "Messpunkt" wird die Messlast an den Waagenmechanismus angekoppelt. In dieser Position ist eine Messwerterfassung durch die Waage möglich.

3.1.2 Versuchsvorbereitung

Der Einbau der Probe erfolgt bei geöffneter Messzelle durch Einhängen des Hakens in die Schlaufe des Waagendrahtes. Nachdem die Messzelle wieder geschlossen ist, wird mit einem aus vier Segmenten aufgebauten Vorbereitungsprogramm der Sauerstoffgehalt der Messzelle reduziert:

- Stickstoffspülung der Massenflussregler für Stickstoff/Propan/Acetylen/Ammoniak
- Evakuieren ($p < 0,1$ mbar für $t \geq 5$ Minuten)

3.1.3 Versuche mit einem Aufkohlungssegment

Die Versuchsdurchführung folgte einem immer gleichen Schema. In den Versuchen mit nur einem Aufkohlungssegment sind vier Programmschritte vorgesehen:

- Erwärmen im Vakuum ($p \leq 0,1$ mbar)
- Aufkohlung bei definiertem Druck und definiertem Volumendurchfluss des Prozessgases (die Einstellung des Drucks erfolgte innerhalb von ca. 10 Sekunden in einer kontinuierlichen Steigerung bis auf Soll Druck)
- Abkühlung im Vakuum auf $T < 60$ °C Messzellentemperatur
- Abkühlen auf $T < 30$ °C mit Stickstoffspülung bis $p \leq 110$ mbar.

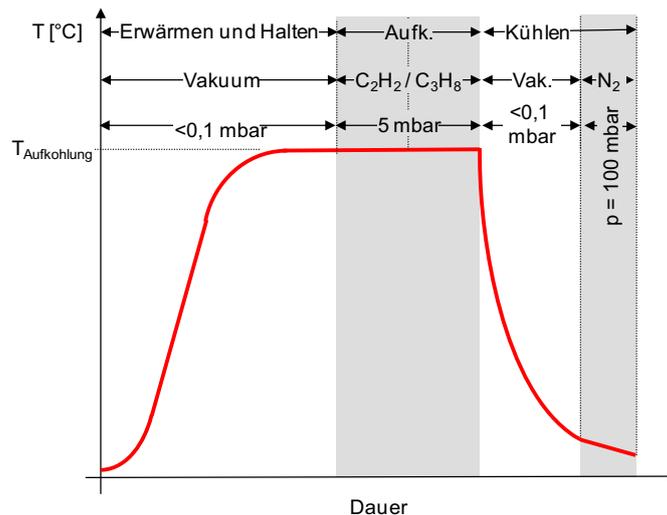


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs einer Einsegment-Aufkohlung

Während der Laufzeit der Segmente werden folgende Parameter aufgezeichnet:

- Temperatur in der Messzelle
- Prozessgasmassentröme
- Druck
- Probengewicht
- Nullpunktposition der Waage.

Nach Abschluss der Messung wird die Messzelle geöffnet und die Probe zur weiteren Auswertung (GD-OES, S-OES, Metallografie) entnommen.

3.1.4 Versuche mit mehreren Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten

In Versuchen mit mehreren Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten wurde dem Verlauf jeweils ein neues Segment mit der benötigten Dauer hinzugefügt (s. Schema in Abbildung 3-3). Die Durchführung lehnte sich weiterhin an die einsegmentige Versuchsdurchführung an. Es wurden die gleichen Parameter aufgezeichnet, wie zuvor beschrieben.

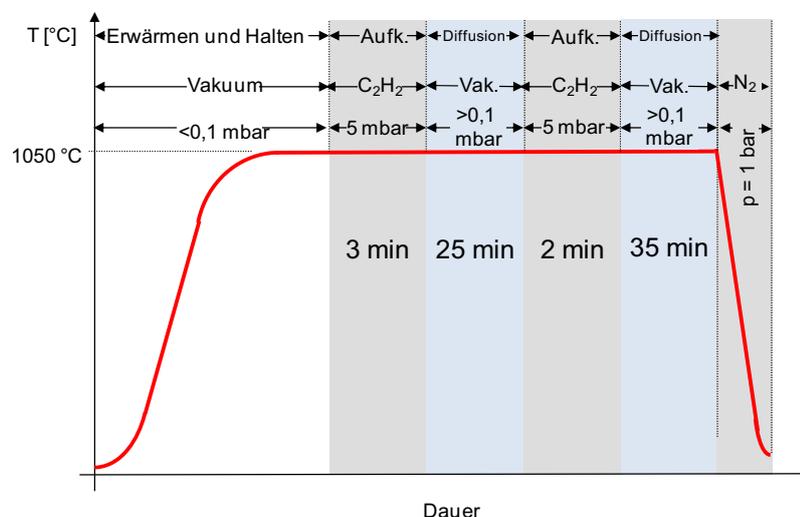


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Prozessablaufs bei der Aufkohlung von 20MnCr5 in 2 Aufkohlungssegmenten in der Thermowaage

3.1.5 Wiederholtes Aufkohlen einer Probe

Die Versuche zur Untersuchung der kontinuierlichen Durchkohlung einer Scheibenprobe wurde in Anlehnung an die Versuche mit nur einem Aufkohlungssegment durchgeführt. Hierzu wurde in direkter Folge eine sechsfache Wiederholung des Grundschemas durchgeführt, wie schematisch in Abbildung 3-4 dargestellt ist. Die Durchführung lehnte sich weiterhin an die einsegmentige Versuchsdurchführung an. Es wurden die gleichen Parameter aufgezeichnet, wie zuvor beschrieben.

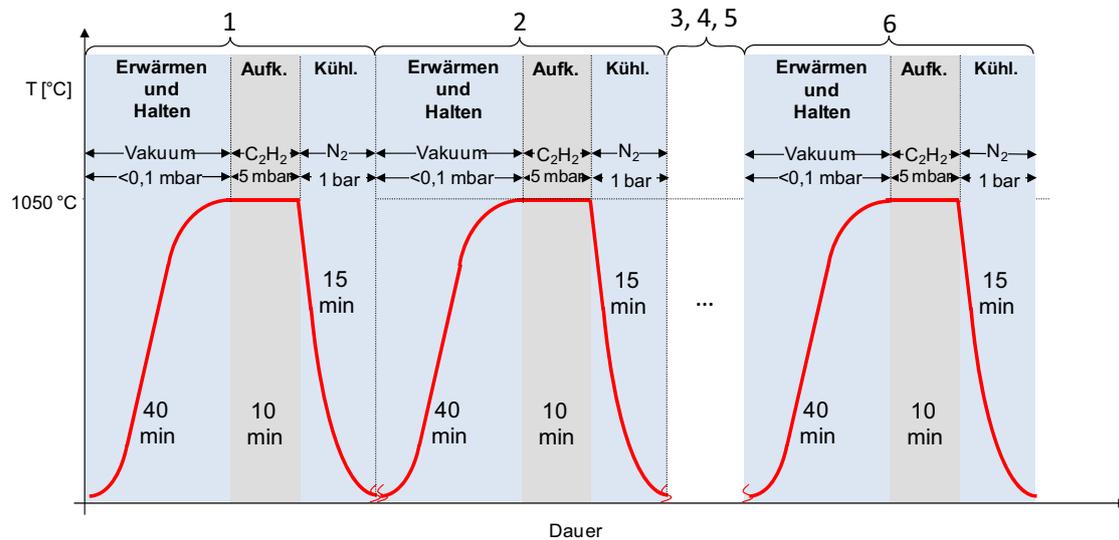
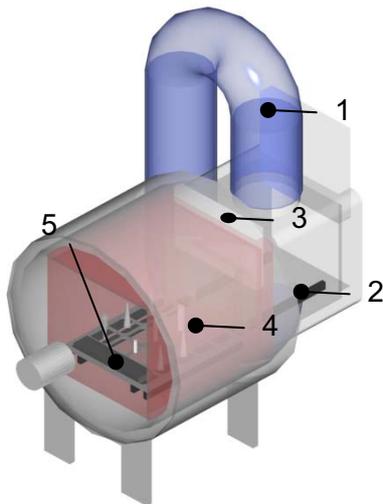


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des Prozessablaufs bei der Durchkohlung von 20MnCr5 in der Thermowaage

3.2 Niederdruckaufkohlung und Hochdruckgasabschreckung

Die Niederdruckaufkohlung mit anschließender Hochdruckgasabschreckung erfolgte in der in Abbildung 3-5 schematisch dargestellten Zweikammer-Vakuumlage vom Typ RVTC 224 mit einem Chargenvolumen von $600 \times 400 \times 400 \text{ mm}^3$. Die Chargierung der Anlage erfolgt durch die Abschreckkammer, die nach der Beladung zunächst evakuiert wird. Im Anschluss erfolgt das Umsetzen in die Heizkammer, in der die Charge erwärmt wird. In der Heizkammer erfolgt die Aufkohlung im Niederdruck, indem durch in der Heizkammer umgebend angeordnete Düsen das Aufkohlungsgas zugeführt wird. Im Anschluss an die Aufkohlung wird die Charge in die Kühlkammer umgesetzt, in der mit bis zu 10 bar Stickstoff oder 18 bar Helium abgeschreckt wird.

Der Vorteil der Trennung des Ofenraums von der Abschreckkammer liegt in der Reduzierung des abzuschreckenden Volumens. Während eine Einkammeranlage die Charge samt Ofenraum abkühlen muss, wird in der kalten Kammer der wesentliche Teil der Abschreckleistung auf die Charge konzentriert. Die Folge ist, dass bei gleichen Abschreckbedingungen (Druck, Gasart, Strömungsgeschwindigkeit, Chargengröße) eine im Vergleich zur Einkammeranlage höhere Abschreckleistung erreicht wird. Weiterhin ist die Heizkammer geringeren thermischen Belastungen ausgesetzt.



- 1 - Gaszirkulationsrohr mit Wärmetauscher
- 2 - Kühlkammer
- 3 - Trennschott
- 4 - Heizkammer
- 5 - Chargenträger

Abbildung 3-5: Zweikammer Vakuumanlage Ipsen Typ RVTC 224

3.2.1 Zeit-Temperatur-Führung in der Niederdruckaufkohlungsanlage

Die Zeit-Temperatur-Führung der Versuche wurde, wenn nicht anders dargestellt, konstant gehalten. Wie in Abbildung 3-6 für die Niederdruckaufkohlung dargestellt, wurde mit $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ für 20 Minuten gehalten, um einen Temperaturengleich im Wärmebehandlungsgut zu erzielen. Die weitere Erwärmung auf Aufkohlungstemperatur erfolgte wiederum mit $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Das Absenken auf Härtetemperatur wurde im Bedarfsfall mittels Ofenabkühlung durchgeführt. Die Dauer bis zum Erreichen der Härtetemperatur betrug von $940 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 25 Minuten. Es wurde für 20 Minuten auf Härtetemperatur gehalten, bevor die Abschreckung mit 10 bar N_2 erfolgte. Eventuelle Abweichungen von der beschriebenen Durchführung werden in der Beschreibung zur Versuchsdurchführung explizit dargestellt.

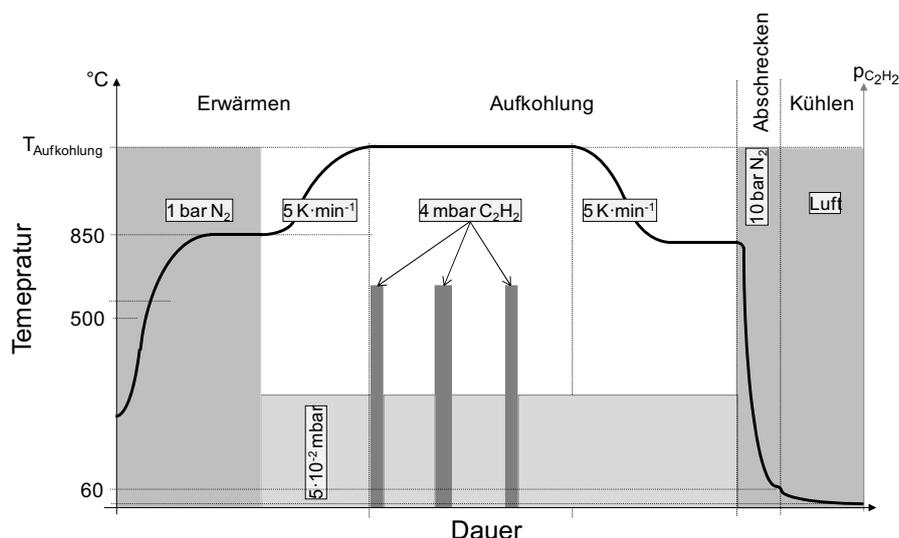


Abbildung 3-6: Darstellung eines allgemeinen Zeit-Temperatur-/ Prozess-Verlaufes bei der Niederdruckaufkohlung

3.3 Spektrometrische Analytik

In der spektrometrischen Analytik wurde die Verteilung von Elementen in der Randschicht bestimmt. Mit der S-OES (Sparc-Optical Emission Spectroscopy / Funkenspektrometer) wurde die chemische Analyse der Werkstoffe durchgeführt und der Verlauf von Kohlenstoff und Stickstoffgehalt in verschiedenen Tiefschnitten gemessen.

Die Verteilung von Legierungselementen in der Randschicht bis in eine Tiefe von 50 μm wurde mit der GD-OES (Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy / Glimmentladungsspektrometer) gemessen.

3.3.1 Berechnung der Manganeffusion

Die in der GD-OES bestimmten Manganverläufe konnten genutzt werden, um den Manganeffusionsmassenstrom zu berechnen. Hierzu wird die Fläche des effundierten Mangans unter dem Basisgehalt mittels Integration berechnet (siehe Abbildung 3-7) und auf die Behandlungsdauer der Proben bezogen. Somit errechnet sich daraus der Volumenstrom des effundierten Mangans.

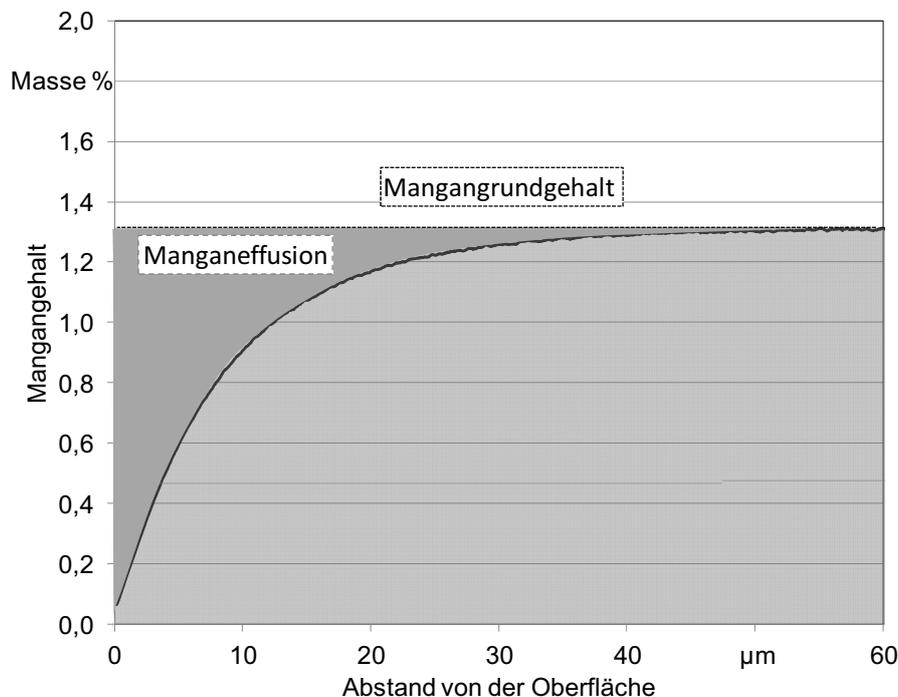


Abbildung 3-7: Effundierter Mangananteil einer Probe dargestellt im GD-OES-Verlauf

3.4 Metallografische Analytik

3.4.1 Präparation der metallografischen Schliffe

Die Darstellung des Gefüges einer aufgekohlten Randschicht setzt zunächst eine metallografische Präparation der Proben in einem Schliff voraus. Hierzu wird die entsprechende Probe in definierten Ebenen getrennt und anschließend zur Verbesserung des Handlings und der Präparation eingebettet. In der Regel wird das Einbetten unter einem Druck von bis zu 300 bar und Temperaturen von bis zu 180 $^{\circ}\text{C}$ für wenige Minuten in einem Granulat aus Diallylphthalaten oder Epoxidharzen (z. B. EpoMet von Buehler) durchgeführt. Insbesondere

für die randscharfe Präparation von Schliffen ist darauf zu achten, dass das Einbettmittel eine geringe Schrumpfung bei ausreichender Härte aufweist.

Im Anschluss erfolgt das Schleifen in einer Kaskade verschieden gekörnter Schleifpapiere. Dabei muss beachtet werden, dass die Schleifdauer zu einem ausreichenden Abtrag führt, damit zum Einen die vom Trennvorgang veränderte Randschicht restlos entfernt wird, zum Anderen jeder Schleifgang die Riefen des vorherigen Schleifens entfernt. Im letzten Schritt wird der Schliff mit Diamantsuspension auf einem Polierteller auf optische Qualität poliert. Nach der Reinigung und Trocknung des eingebetteten Schliffes ist die Präparation abgeschlossen und die Gefügekontrastierung kann durchgeführt werden.

3.4.2 Gefügekontrastierung

Das Gefüge wurde durch Ätzen des polierten Schliffs in alkoholischer HNO_3 kontrastiert. Der Ätzangriff erfolgt homogen über den Schliff, jedoch in Abhängigkeit von der vorliegenden Phase und Gefüge unter unterschiedlicher Stärke, sodass eine gefügeabhängige Topographie entsteht wie in Abbildung 3-8 dargestellt ist.

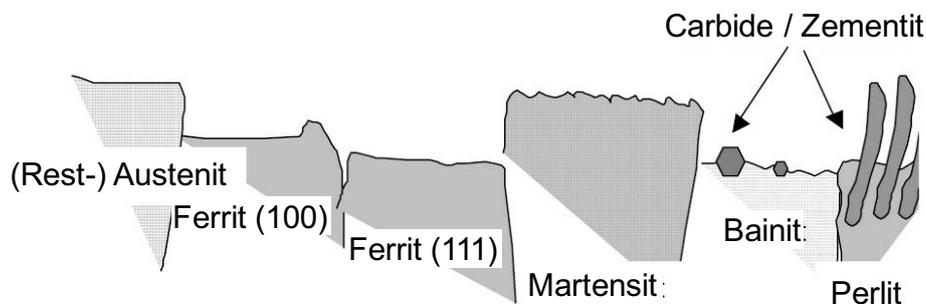


Abbildung 3-8: Darstellung des Phasenabhängigen Ätzangriffs bei der Ätzung mit z. B. Salpetersäure [Ang06]

- Austenit: Kein / geringer Abtrag, keine Topographie
- Martensit: Geringer Abtrag, Ätzstruktur, Kohlenstoffgehaltabhängig
- Martensit, angel.: Verhalten zwischen Martensit und Bainit
- Bainit: Starker Abtrag, Carbide erhaben – Gefahr des HerauslöSENS
- Ferrit: Stärkster Abtrag, Kornorientierungsabhängig, Korngrenzen gut erkennbar, leichte Struktur in Abhängigkeit von der Kornorientierung

Die sich im Schliff durch das Ätzen ergebende Topografie kann im Mikroskop (Lichtmikroskop oder Rasterelektronenmikroskop) betrachtet werden. Die höchste noch sinnvolle Auflösung im Lichtmikroskop liegt bei ca. 1000 facher Vergrößerung. Das Rasterelektronenmikroskop lässt eine deutlich feinere Auflösung von bis zu 30000 facher Vergrößerung zu. Über die Form, Verteilung und spezielle Topographie der Phasen lassen sich die entsprechenden Gefügeanteile bestimmen.

3.4.3 Randschichtgefüge

Der entsprechend Kapitel 3.4.1 vorbereitete Schliff wird zur Darstellung des Randschichtgefüges mit alkoholischer Salpetersäure (HNO_3 / Nital) bei Raumtemperatur geätzt. Nach der

ätztechnischen Gefügeentwicklung erfolgt anhand der angefertigten Aufnahmen oder im Bedarfsfall am Mikroskop eine Beurteilung der Gefügezusammensetzung.

In Abbildung 3-9 ist das Gefügebild der Randschicht einer Probe dargestellt, die im Gas aufgekohlt wurde. Man erkennt zunächst im oberen Bereich des Bildes die dunkle Einbettmasse, an die sich die Probenoberfläche anschließt. Das Gefüge der Einsatzhärtungsschicht umfasst verschiedene Bereiche. Zunächst befindet sich an der Oberfläche ein Troostitsaum (feinststreifiger Perlit). Dem schließt sich ein durch die Oxidationseffekte auf den Korngrenzen geschädigter Bereich an. Die Korngrenzenoxidation beginnt an der Oberfläche, wird jedoch aufgrund des dunklen Troostits erst unterhalb des Saumes erkennbar. Unter der Randoxidationsschicht befindet sich das Gefüge der Einsatzhärtungsschicht, das sich aus Martensit und Restaustenit zusammensetzt. Der Martensit ist in der Gefügestruktur der dunkle grau-schwarze Anteil mit einer nadeligen Struktur. Die hellen Bereiche zwischen dem Martensit entsprechen, wenn keine Struktur darin erkennbar ist, dem Restaustenit. Eine optische Auswertung der Anteile ist nicht trivial, da gewissen Martensitformen nur schlecht anätzbar sind.

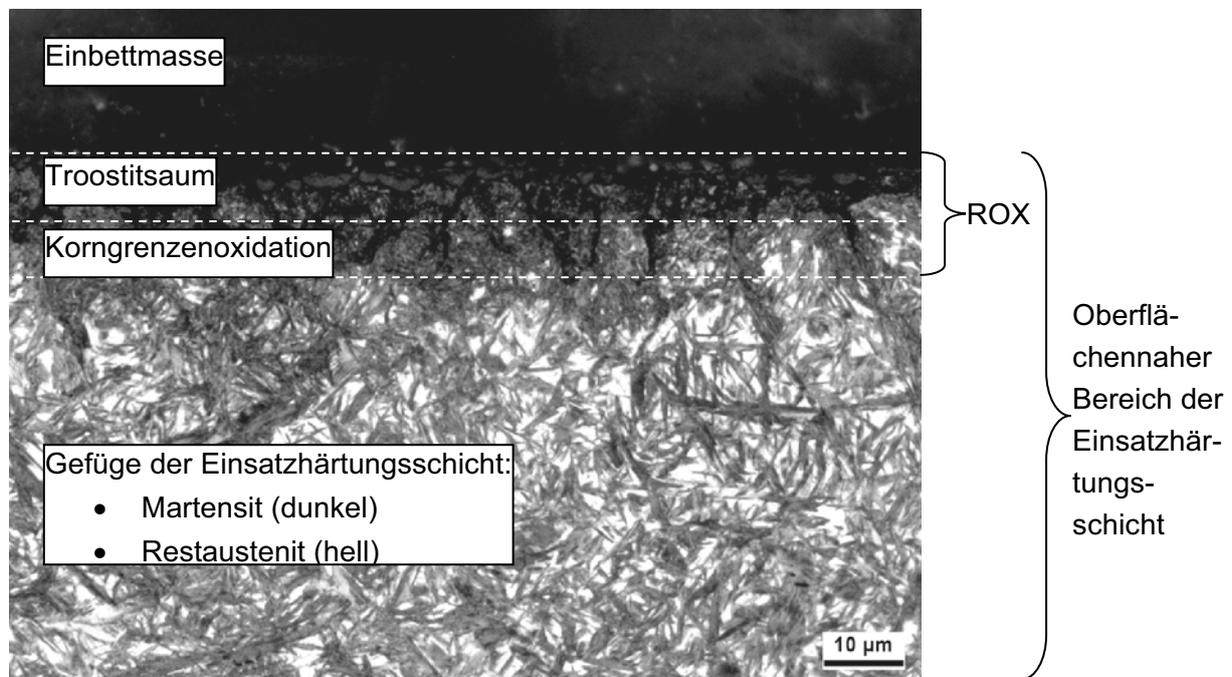


Abbildung 3-9: Darstellung des Gefüges einer im Gas aufgekohlten Probe in der Randschicht am geätzten Schliff [30 sek - 3% alk. HNO₃ RT]

3.4.4 Carbide

Die Identifikation von Carbiden ist anhand der nitalgeätzten Schlitte möglich. Massive Carbidgebilde treten hier in der Regel aufgrund des geringen Ätzangriffs als erhabene helle Bereiche auf. Die ätztechnisch geringe Differenzierung von massiven Zementitgebilden und Restaustenit ist jedoch häufig nicht eindeutig möglich. Aus diesem Grund erfolgt oft eine weitere Kontrastierungsmethode mittels einer Farbniederschlagsätzung mit Natriumpikrat. Hierzu erfolgt eine Präparation entsprechend Kapitel 3.4.1. Im Anschluss wird der Schliff mit Natriumpikrat bei 60°C mehrere Minuten geätzt. In Folge der Ätzung wird Zementit eingefärbt (grau-bräunlich), während das Grundgefüge keine Färbung aufweist.

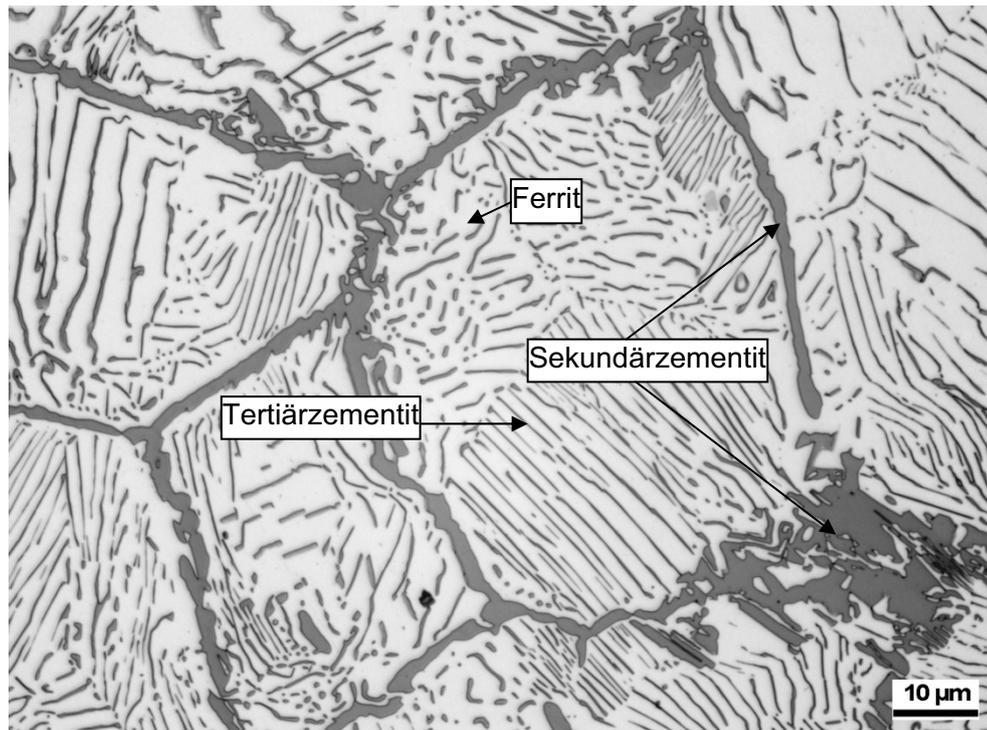


Abbildung 3-10: Darstellung eines Gefüges vom Stahl C130 mit Korngrenzenzementit und perlitischer Matrix [10 min – Natriumpikrat 60 °C]

3.4.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Im Rasterelektronenmikroskop erfolgten die Beurteilung von Oberflächentopografien und Carbidausscheidungen in der Randschicht.

Für die Untersuchung der Oberflächen im Rasterelektronenmikroskop erfolgte unter Verwendung der Sekundärelektronenbilder (SE) und wurde um Rückstreuerelektronenbilder (BSE) zur Unterscheidung von unterschiedlichen Gefügephasen ergänzt.

Die Sekundärelektronenbilder zeichnen sich aufgrund der Rückstreuung aus geringer Tiefe der Werkstückrandschicht durch eine sehr gute laterale Auflösung bis wenige nm aus. Die Bildgebung durch Rückstreuerelektronen wird auch als Materialkontrast bezeichnet, da die Intensität des detektierten Signals stark mit der Ordnungszahl des auslösenden Elements korreliert.

3.4.6 Messung von Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofilen mittels S-OES

In der spektrometrischen Analytik wurde die Verteilung von Elementen in der Randschicht bestimmt. Mit der S-OES (Sparc - Optical Emission Spectroscopy) wurde die chemische Analyse der Werkstoffe vorgenommen und der Kohlenstofftiefenverlauf gemessen.

Die Erstellung eines entsprechenden Elementtiefenprofils erfolgt, indem eine Probe auf bestimmte Tiefenschritte durch Schleifen abgetragen wird. Auf der geschliffenen Oberfläche wird die Messung durchgeführt. Die Quantifizierung der Analyse erfolgt durch das Messen von mindestens einem Standard oberhalb bzw. unterhalb des höchsten und geringsten Messwerts vor jeder Messung. In der Regel wird ergänzend zur Steigerung der Güte der Quantifizierung ein weiterer Standard zwischen dem Minimal- und Maximalwert gemessen.

3.4.7 Messung von Elementverteilungen in der Randschicht mittels GD-OES

Die Verteilung von Legierungselementen in der Randschicht bis zu einer Tiefe von 50 μm wurde mit der GD-OES (Glow Discharge - Optical Emission Spectroscopy) gemessen. Die Messung erfolgt hier durch ein Verdampfen des Materials mittels eines Sputterplasmas. Die Sputterwirkung und die damit verbundene Tiefenprogression sind bekannt und erlauben eine sehr feine Tiefenauflösung der Messung. Die Quantifizierung der gemessenen Elemente erfolgt durch Standards, die vor jeder Messung eingemessen werden.

3.5 Simulation von Aufkohlungsprozessen

Die Zusammensetzung der Niederdruckaufkohlungsatmosphäre verhindert die Anwendung der beim Gasaufkohlen etablierten Regeleinrichtungen. Aus diesem Grund wird der Prozess im Gegensatz zur geregelten Gasaufkohlung gesteuert durchgeführt. Das angestrebte Kohlenstofftiefenprofil resultiert aus einem zyklischen Wechsel von Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten, deren Dauer und Anzahl vor der Prozessdurchführung durch Diffusionsrechnungen bestimmt werden. Hieraus ergibt sich, dass die Aufkohlungsprogramme entweder durch Empirie bestimmt werden oder die Aufkohlungsprogramme durch eine geeignete Prozesssimulation bestimmt werden. Die in der Berechnung zusammengestellten Programme müssen dabei im ausreichenden Maße genau die angestrebten Zielgrößen erreichen.

Die Genauigkeit der Vorhersagen und damit auch das Vertrauen in das Verfahren hängen stark von der Berechnung der Eingangsgrößen für die Simulation ab: Kohlenstoffübergang, werkstoffspezifischer Diffusionskoeffizient sowie Carbidbildung und -wiederauflösung.

Die Basis für die Simulation von Aufkohlungsprozessen liegt in der numerischen Mathematik. Aufgrund des Fehlens einer analytischen Lösung der partiellen Differenzialgleichung des 2. Fickschen Gesetzes wird durch Anwendung der numerischen Differentiation eine Näherungslösung berechnet. Im Folgenden wird auf die verschiedenen Grundlagen kurz eingegangen.

3.5.1 Numerische Differentiation

Existiert für eine gewöhnliche oder partielle Differenzialgleichung keine analytische Lösung wird in der Regel eine numerische Lösung angestrebt. Die näherungsweise Berechnung von Ableitungen aus gegebenen Funktionswertepaaren wird von der numerischen Mathematik mit numerischer Differentiation bezeichnet [Wes05]. Durch die Finite-Differenzen-Methode lassen sich prinzipiell alle denkbaren Differenzialgleichungen mit Rand und Anfangsbedingungen approximieren. Die berechneten Lösungen sind jedoch immer nur Näherungslösungen der Differenzialgleichung.

Durch eine beliebig kleine Wahl der Abstände zwischen den Funktionswerten ist eine sehr exakte Berechnung der Näherungslösung möglich. Da die Berechnungen in der Regel computergesteuert durchgeführt werden, ist diese Genauigkeit stark von der Genauigkeit der verwendeten Bit-Wortlängen abhängig. Effektiv bedeutet eine zu kleine Schrittweite, dass die berechneten Funktionswerte zu einer Unterschreitung der Nachkommagenauigkeit der jeweiligen Variable führen kann, sodass durch Rundungsfehler Abweichungen der Berechnung entstehen [Wes05]. Die Verwendung von partiell angepassten z. B. kubischen Splines als

Approximationen stellen eine Alternative dar, bereitet jedoch einen größeren Programmieraufwand.

3.5.2 Finite Differenzen

Die Finite-Differenzen-Methode ist ein Verfahren, mit der sich numerische Lösungen gewöhnlicher und auch partieller Differentialgleichungen erzeugen lassen. Die Erstellung der finiten Differenzen erfolgt durch eine Einteilung des Gültigkeitsgebiets der Gleichung in endliche Zahlen (finite Zahlen). Hierzu werden räumliche Gitterebenen definiert, die mit festem Abstand die Einteilung der beispielsweise örtlichen Laufvariable vertikal und orthogonal dazu die zeitlichen Gitterlinien. Die Kreuzungspunkte der Linien entsprechen dann den Gitterpunkten an denen die Differenzen durch Approximation berechnet werden. Die analytische Differentialgleichung wird an den Gitterpunkten in eine Vielzahl von lokalen Differentialgleichungen aufgeteilt und anschließend dort durch explizite oder implizite Algorithmen gelöst.

Die einfachste Lösung der Finiten-Differenzen-Methode ist die Verwendung einer Expliziten-Finite-Differenzen-Methode. Sie diskretisiert Raum und Zeit in expliziten Differenzen und verwendet in jedem Zeitschritt die Ergebnisse des vorangegangene (siehe Abbildung 3-11). Aus Stabilitätsbedingungen ergibt sich für dieses Verfahren eine sehr feine Zeitauflösung, die zu einem hohen Rechenaufwand führt.

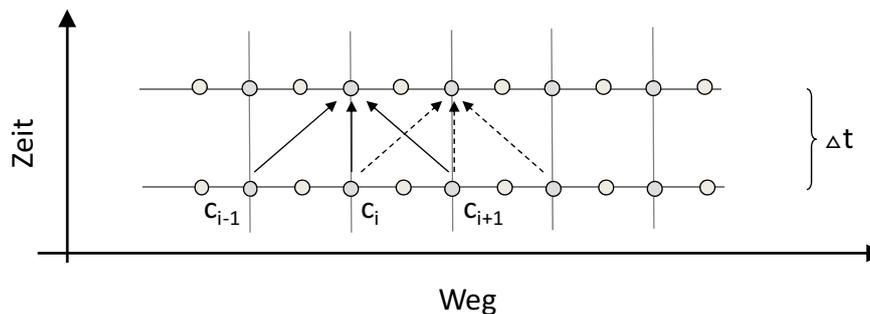


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Zeit und Raumdifferenzen des Expliziten-Finiten-Differenzen-Verfahrens

4 Werkstoffe

Die Versuche wurden unter Verwendung verschiedener Stähle durchgeführt. Die Mehrzahl der verwendeten Stähle waren Einsatzstähle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Einige Ausnahmen stellt die Modelllegierungen 30Cr6 dar, die aufgrund ihres höheren Kohlenstoffgehalts der Gruppe der Vergütungsstähle zuzuordnen ist.

Werkstoff	Werkstoffnummer	Referenzbezeichnung	Legierungsfaktor	Kohlenstoffaktivität
Ck15	1.0401	CK15	0,978	1,022
20MoCr4	1.7321	20MoCr4	1,087	0,920
25MoCr4	1.2325	25MoCr4	1,121	0,892
20CrMo4	1.7264	20CrMo4	1,168	0,856
16MnCr5	1.7131	16MnCr5	1,112	0,899
20MnCr5	1.7147	20MnCr5_SFB3	1,219	0,820
20MnCr5	1.7147	20MnCr5_SFB2	1,164	0,859
20MnCr5	1.7147	20MnCr5_4	1,166	0,857
20MnCr5	1.7147	20MnCr5_1	1,164	0,859
20MnCr5	1.7147	20MnCr5_2	1,155	0,866
20MnCr5	1.7147	20MnCr5_3	1,178	0,849
15CrMnMo8-5	--	Ovatec277	1,408	0,710
18CrNiMo7-6	1.6587	18CrNiMo7-6_Mod	1,161	0,861
18CrNiMo7-6	1.6587	18CrNiMo7-6_1	1,144	0,874
18CrNiMo7-6	1.6587	18CrNiMo7-6_2	1,174	0,852
13MoCrNi42-16-14	1.3555	M50NiL	2,195	0,456
15Cr6	--	15Cr6		
15Cr12	--	15Cr12		
30Cr6	--	30Cr6		

Tabelle 4-1: Werkstoffbezeichnungen, Legierungsfaktor und Änderung der Kohlenstoffaktivität

Die Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 zeigen die verwendeten Werkstoffe mit ihrer Referenzbezeichnung, mit der Bezeichnung nach DIN EN 10 083 [DIN08], der Werkstoffnummer nach DIN EN 10027 [DIN92] und der chemischen Zusammensetzung. Weiterhin wird der Legierungsfaktor bzw. die Änderung der Kohlenstoffaktivität im legierten Stahl angegeben.

Referenzbezeichnung	C	Si	Ni	Cr	Mn	Mo	V	Al	N
CK15	0,154	0,277	0,064	0,057	0,382	0,013	--	--	--
20MoCr4	0,22	0,209	0,137	0,41	0,84	0,389	0,001	0,025	0
20CrMo4	0,214	0,198	0,121	1,03	1,06	0,217	0,007	0,0238	0,014
16MnCr5	0,157	0,275	0,138	0,86	1,07	0,020	0,001	0,037	--
20MnCr5_SFB3	0,214	0,09	0,12	1,24	1,35	0,09	0,001	0,03	0,013
20MnCr5_SFB2	0,213	0,235	0,115	1,08	1,38	0,04	0,009	0,026	0,013
20MnCr5_4	0,218	0,166	0,065	1,23	1,35	0,02	0,003	0,0302	0,0103
20MnCr5_1	0,204	0,301	0,162	1,23	1,213	0,032	0,0041	0,036	0,015
20MnCr5_2	0,18	0,29	0,238	1,14	1,25	0,071	0,001	0,044	0,013
20MnCr5_3	0,2	0,25	0,21	1,25	1,2	0,04	0,01	0,018	0,008
25MoCr4	0,238	0,271	0,134	0,812	0,748	0,402	0,001	--	--
Ovatec277	0,145	0,13	0,48	2,14	1,25	0,47	0,17	0,033	--
18CrNiMo7-6_Mod	0,164	0,279	1,567	1,558	0,509	0,29	0,0063	0,028	0,0107
18CrNiMo7-6_1	0,18	0,33	1,52	1,51	0,54	0,27	0,001	0,039	0,013
18CrNiMo7-6_2	0,17	0,31	1,51	1,66	0,52	0,29	--	0,016	0,01
M50NiL	0,12	0,13	3,51	4,07	0,25	4,17	1,23	--	--

Tabelle 4-2: Werkstoffbezeichnungen und chemische Zusammensetzung

5 Probenkörper

Für die Untersuchungen in der Thermowaage wurden kleine Scheibenproben verwendet. Die Stirnflächen der Proben wurden fein geschliffen, sodass nach der Wärmebehandlung eine S-OES- oder GD-OES-Analyse ohne weitere Bearbeitungsschritte durchgeführt werden konnte.

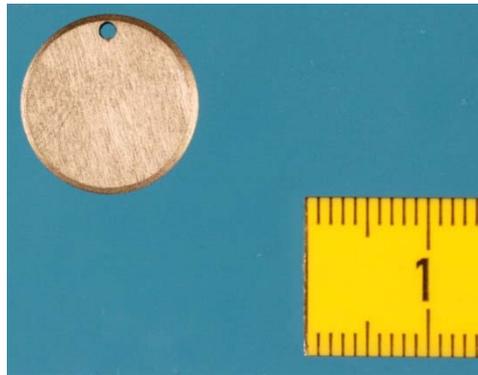


Abbildung 5-1: Scheibenproben für die Thermowaagenuntersuchungen

Im Anschluss an die Versuche wurde an den Proben der Kohlenstofftiefenverlauf gemessen. Bei Bedarf wurde auf den Stirnflächen der Proben eine GD-OES-Analyse zur Bestimmung der Elementverteilung in der Randschicht vorgenommen. Ferner wurden Proben metallografisch untersucht.

Die Untersuchungen an Proben aus technischen Niederdruckaufkohlungsanlagen wurden an einfachen 30 mm Scheibenproben durchgeführt. Die Stirnflächen der Proben waren fein geschliffen, sodass nach der Wärmebehandlung eine OES- oder GD-OES-Analyse ohne weitere Bearbeitungsschritte durchgeführt werden konnte.



Abbildung 5-2: Foto und Skizze mit Maßen der Scheibenprobe

Im Anschluss an die Wärmebehandlung wurden an den Scheibenproben beispielsweise Elementverläufe von Kohlenstoff und Stickstoff auf den Stirnflächen bestimmt. Der Einfluss des Aufkohlens auf die Verteilung von Legierungselementen wurde mittels GD-OES-Analyse bestimmt.

6 Ergebnisse

6.1 Thermowaagenversuche

Die folgenden Abschnitte zeigen die Versuchsergebnisse einer Niederdruckaufkohlung in einem Segment mit einer Aufkohlungsdauer von 8 Minuten. Die Versuche wurden entsprechend dem in Kapitel 3.1.3 dargestellten Ablauf durchgeführt. Im Anschluss erfolgte neben der Auswertung der aufgezeichneten Gewichtsverläufe bei einigen Versuchen die Auswertung der Proben in der GD-OES- und OES-Analyse.

6.1.1 Aufkohlung mit Propan

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen die Einflüsse des Werkstoffs und der Aufkohlungstemperatur als auch der Aufkohlungsatmosphäre auf die Massenzunahme von Proben bei der Niederdruckaufkohlung in der Thermowaage entsprechend Kapitel 3.1.

6.1.1.1 Darstellung der Massenzunahme während der Aufkohlung von 20MnCr5, 18CrNiMo7-6 und 25MoCr4

Die folgenden Abschnitte zeigen Versuchsergebnisse mit Proben aus 20MnCr5_1 und 18CrNiMo7-6_Mod, die in der Thermowaage im Niederdruck aufgekohlt wurden. Die Untersuchungen wurden anhand gezielter Variationen der jeweiligen Parameter durchgeführt. Die untersuchten Parameter sind der Einfluss

- der Temperatur,
- des Drucks,
- des Volumenstroms,
- der Atmosphärenzusammensetzung,
- der Probenoberfläche

auf die spezifische Massenzunahme. Die jeweilige Parametervariation wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt und die Versuchsergebnisse grafisch dargestellt.

6.1.1.1.1 Einfluss der Aufkohlungstemperaturen

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss der Aufkohlungstemperatur auf die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5_1 und 18CrNiMo7-6_Mod während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1; 18CrNiMo7-6_Mod; 25MoCr4
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C ₃ H ₈
Kohlenstoffspender:	Propan, C ₃ H ₈
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	940 °C, (980 °C, 1020 °C), 1050 °C

In Abbildung 6-1 bis Abbildung 6-3 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die jeweilige Aufkohlungstemperatur dargestellt. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie)

sind aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt.

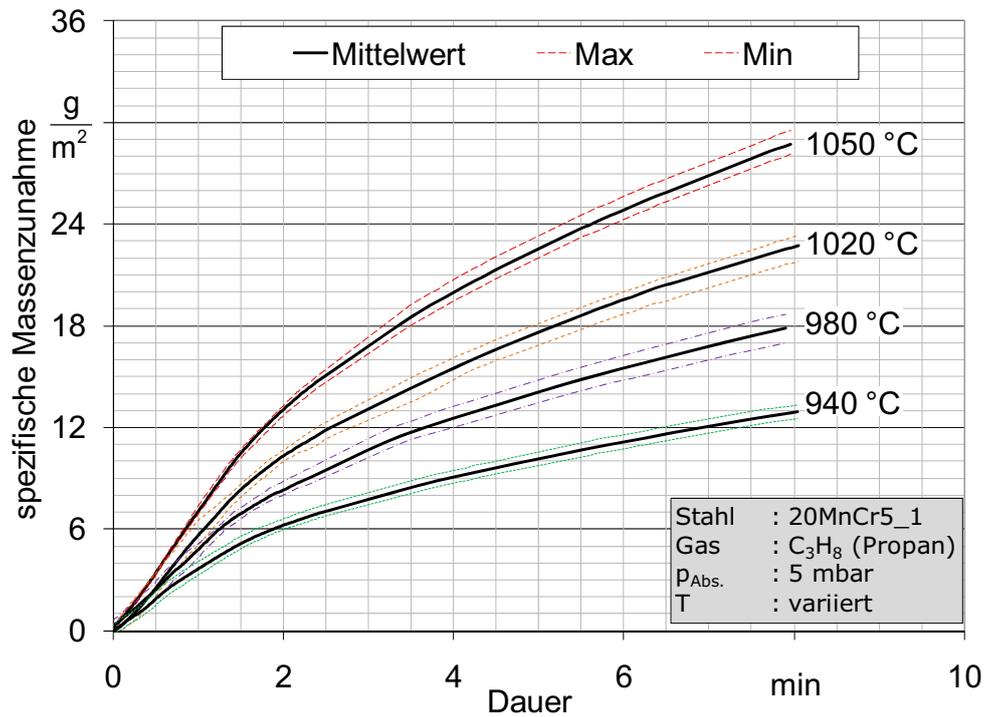


Abbildung 6-1: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei verschiedenen Temperaturen (nach [Stb04])

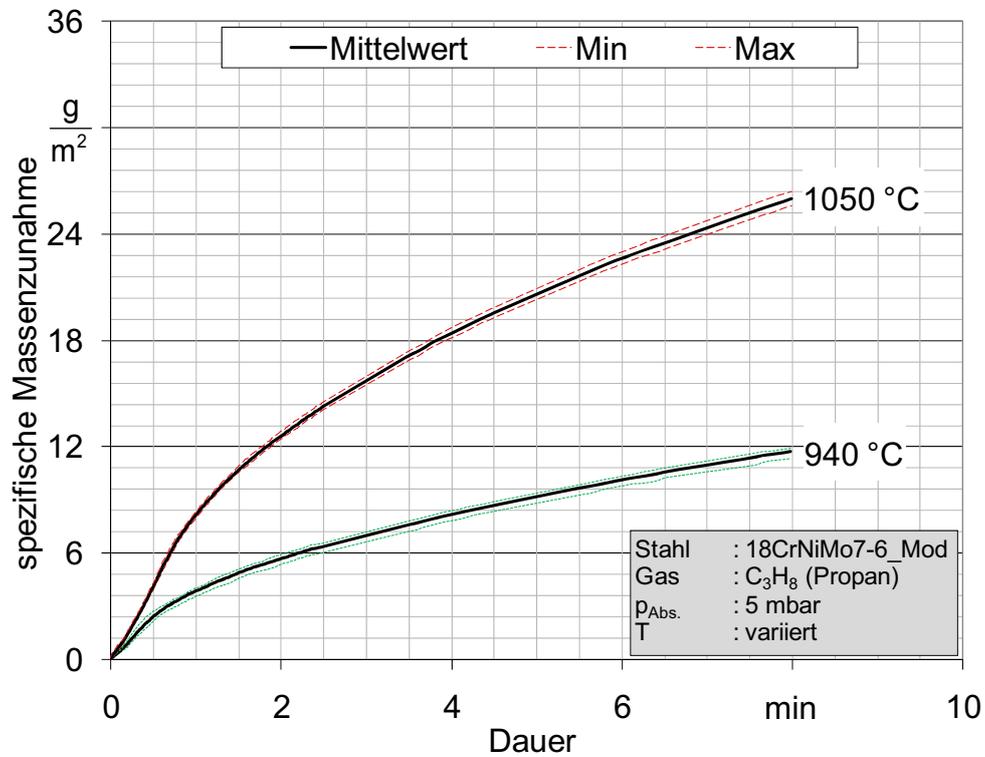


Abbildung 6-2: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei verschiedenen Temperaturen (nach [Stb04])

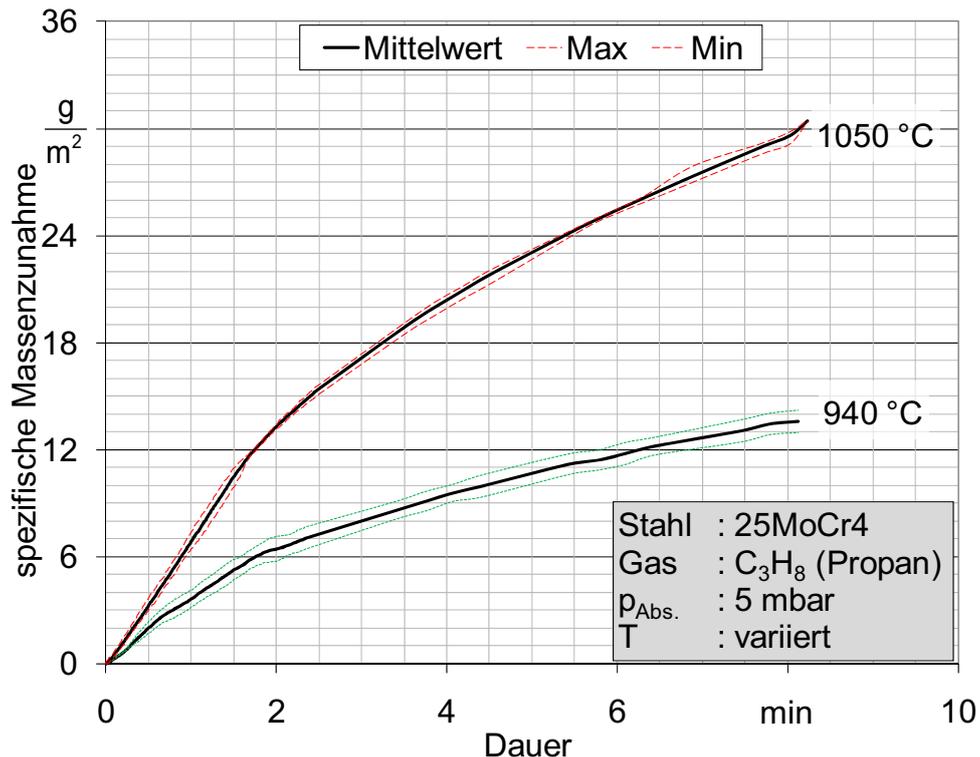


Abbildung 6-3: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei verschiedenen Temperaturen

Die in Abbildung 6-1 bis Abbildung 6-3 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5, 18CrNiMo7-6 und 25MoCr4 Proben weisen drei Bereiche unterschiedlicher Massenzunahme-Charakteristika auf. Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt zunächst für wenige Sekunden ein langsamer Anstieg der Probenmasse. Im Anschluss daran setzt eine näherungsweise lineare, schnelle Massenzunahme ein, die nach etwa 90-120 Sekunden kontinuierlich an Geschwindigkeit verliert. Dieser Übergang dauert ca. 45 Sekunden an. Der Verlauf des dritten Bereichs weist eine kontinuierlich abnehmende Steigung auf, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert. Die Anhebung der Aufkohlungstemperatur wirkt sich in den folgenden Änderungen des Massenzunahmeverlaufes aus:

- Der lineare Anstieg am Anfang ist steiler.
- Der Übergang zum zweiten, fast linearen Bereich ist zu höheren Massen verschoben.
- Der exponentielle Bereich verläuft steiler und weist eine größere Krümmung auf.

Die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Verläufe der spezifischen Massenzunahme sind qualitativ in allen wesentlichen Punkten gleich. Die maßgeblichen Änderungen sind in der Massenzunahmegeschwindigkeit zu finden.

Ergebnisse der spektroskopischen Analyse (S-OES) an den Proben aus 20MnCr5 und 18CrNiMo7-6

Im Anschluss an die Aufkohlungsbehandlung erfolgte eine spektroskopische Analyse mit dem Ziel der Aufzeichnung des eingestellten Kohlenstofftiefenverlaufes mittels S-OES. In Abbildung 6-4 sind die Tiefenverläufe für die vier Aufkohlungstemperaturen mit Minimal- und Maximalwert dargestellt.

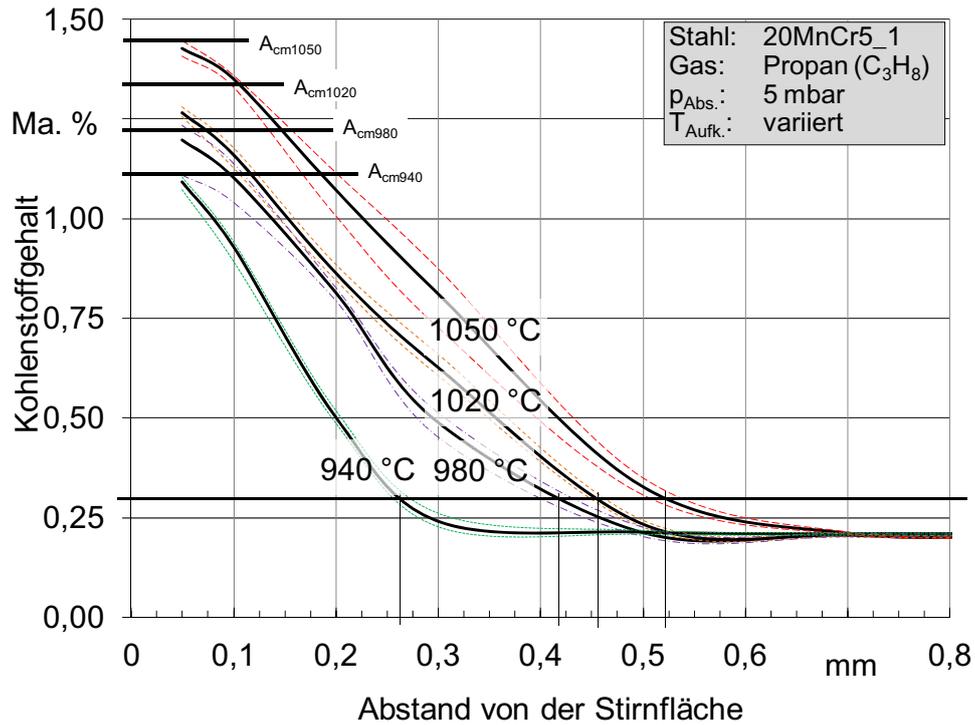


Abbildung 6-4: Kohlenstofftiefenverläufe der OES-Analyse für alle Aufkühlungstemperaturen (nach [Stb04])

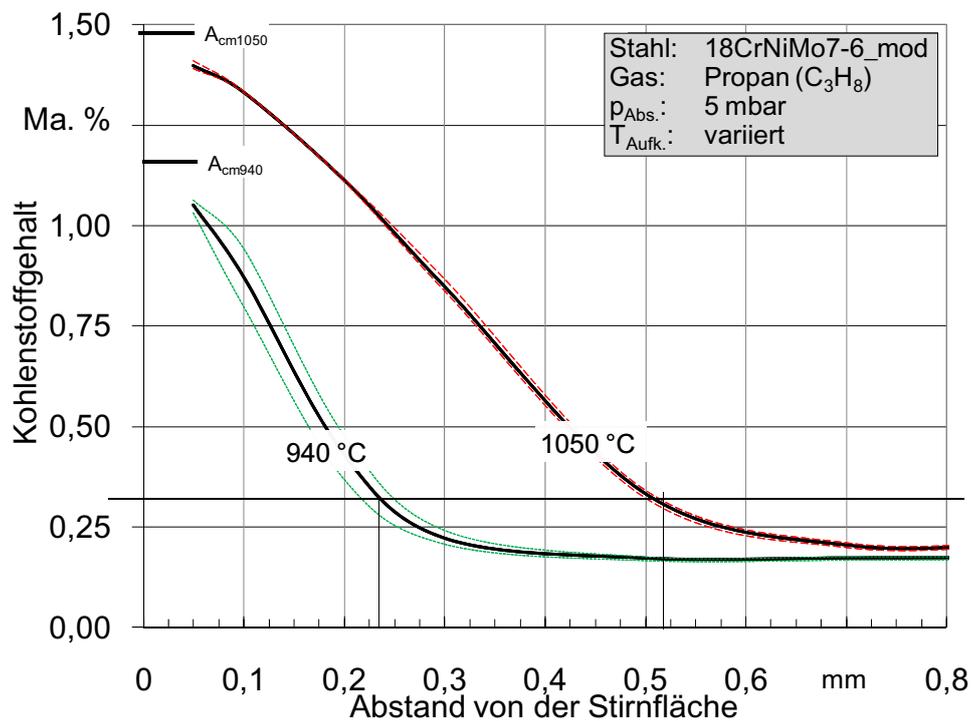


Abbildung 6-5: Kohlenstofftiefenverläufe der OES-Analyse für beide Aufkühlungstemperaturen (nach [Stb04])

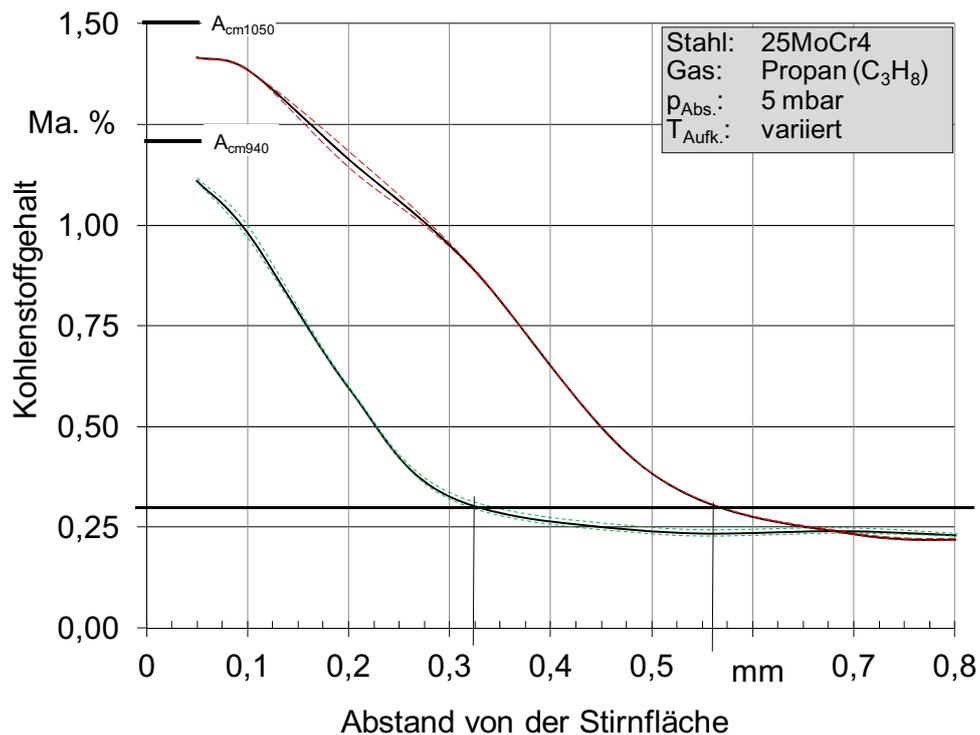


Abbildung 6-6: Kohlenstofftiefenverläufe der OES-Analyse für beide Aufkohlungstemperaturen

Es wird deutlich sichtbar, dass die Randkohlenstoffgehalte (Kohlenstoffgehalt bei 50 μm) mit der Temperatur steigen und die mit der Temperatur zunehmende Sättigungsgrenze des Austenits tendenziell widerspiegeln. Im weiteren Verlauf zeigt sich vornehmlich die bessere Diffusionsfähigkeit des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen. Es ist auffällig, dass die Aufkohlungstiefe der 20MnCr5 Proben, die bei 980 $^{\circ}\text{C}$ aufgekühlt wurden, relativ hoch liegt. Zurückzuführen ist dies auf starke Aufkohlungstemperaturschwankungen von ± 6 $^{\circ}\text{C}$, die in den ersten Versuchen durch die noch nicht kalibrierte Temperaturregelung der Thermowaage entstanden sind.

6.1.1.1.2 Einfluss des Atmosphärendrucks

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss des Aufkohlungsatmosphärendrucks auf die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5_1 während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C_3H_8
Kohlenstoffspender:	Propan, C_3H_8
Volumenstrom C_3H_8 :	10 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Druck:	Variiert von 3 - 10 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 $^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 6-7 wird der Verlauf der spezifischen Massenzunahme für den jeweiligen Aufkohlungsatmosphärendruck dargestellt. Der Mittelwert für den Verlauf bei 5 mbar ist aus drei Wiederholversuchen gebildet und wird mit dem korrespondierenden minimalen und ma-

ximalen Verlauf dargestellt. Die Verläufe bei 3, 7 und 10 mbar sind Ergebnisse einzelner Versuche.

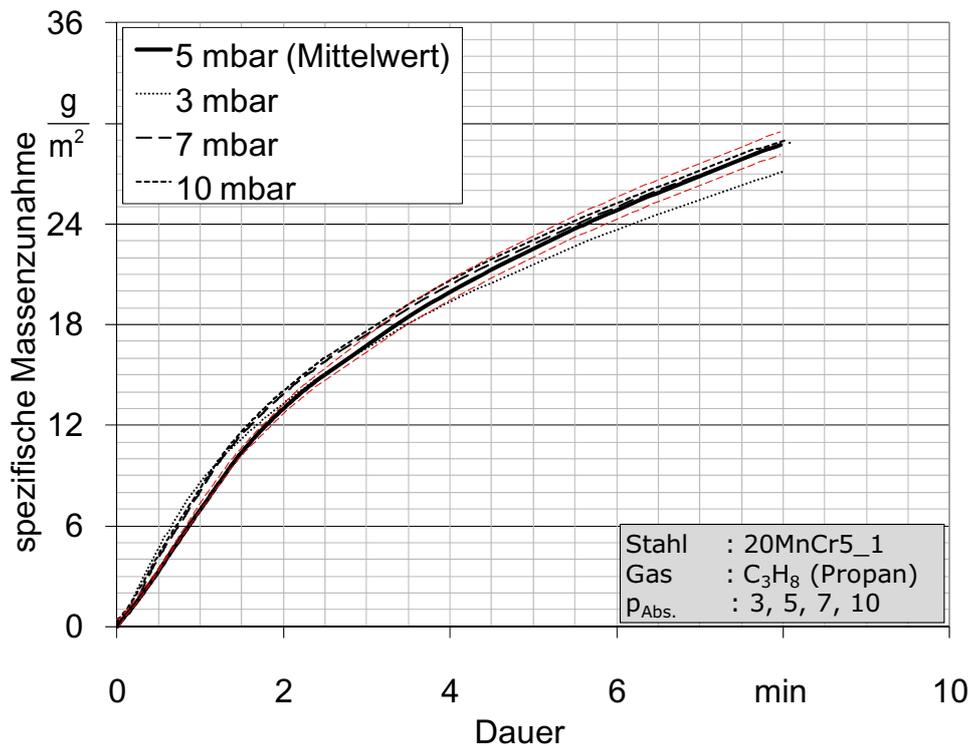


Abbildung 6-7: Darstellung der Gewichtsverläufe bei verschiedenen Atmosphärendrücken (nach [Stb04])

Die in Abbildung 6-7 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5 Proben weisen die typischen drei Bereiche der Massenzunahme-Charakteristik auf. Ein systematischer Einfluss des Drucks auf die Massenzunahme ist jedoch im Rahmen der Versuchsstreuungen nicht festzustellen.

6.1.1.1.3 Einfluss des Propanvolumenstroms

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss des Aufkohlungsgasvolumenstroms auf die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5_1 während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C ₃ H ₈
Kohlenstoffspender:	Propan, C ₃ H ₈
Volumenstrom C ₃ H ₈ :	4, 6 und 10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-8 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für den jeweiligen Aufkohlungsgasvolumenstrom dargestellt. Der Mittelwert für den Versuch bei 10 ml min⁻¹ ist aus drei Wiederholversuchen gebildet. Die Verläufe bei 4 und 6 ml min⁻¹ sind Ergebnisse einzelner Versuche. Die in Abbildung 6-8 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5 Proben weisen die typischen drei Bereiche der Massenzunahme-

Charakteristik auf. Ein systematischer Einfluss des Propanvolumenstroms auf die Massenzunahme ist erkennbar: Mit abnehmendem Volumenstrom ist die Massenzunahme im Anfangsbereich der Aufkohlung geringer und es tritt eine Verlängerung des linearen Massenzunahmeverlaufes ein.

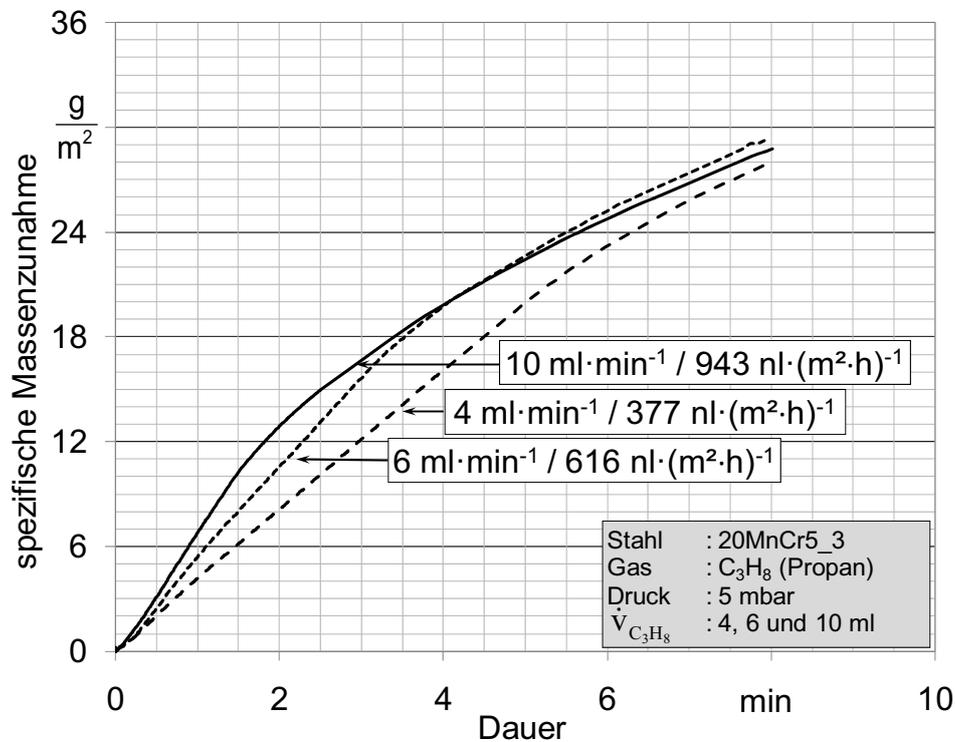


Abbildung 6-8: Darstellung der Gewichtsverläufe bei verschiedenen Propanvolumenströmen bei 1050 °C (Stichversuche)

6.1.1.1.4 Einfluss verschiedener Atmosphärenzusammensetzungen

- Beimischung von Wasserstoff (H_2)

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss von Wasserstoff in der Aufkohlungsatmosphäre auf die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5_1 während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage. Abweichend von der üblichen Aufkohlung durch die Zuführung reinen Aufkohlungsgases (Propan) wurde der Atmosphäre zusätzlich kontinuierlich Wasserstoff zugesetzt.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C_3H_8 und Wasserstoff, H_2
Kohlenstoffspender:	Propan, C_3H_8
Volumenstrom C_3H_8 :	10 bzw. 8 $ml \cdot min^{-1}$
Volumenstrom H_2 :	20, 40 bzw. 80 $ml \cdot min^{-1}$
Druck:	5-7 mbar
Aufkohlungstemperatur:	940 °C und 1050 °C

In Abbildung 6-10 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die jeweilige Aufkohlungsatmosphäre dargestellt. Die Gegenüberstellung erfolgt mit dem Ergebnis der Aufkohlung in Propan bei einem Volumenstrom von $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ohne Zumischung von Was-

serstoff. Der Einfluss des reduzierten Propanvolumenstroms von $8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ in den Versuch ist als gering einzuschätzen. Aus diesem Grund kann der Einfluss der Zumischung von nicht aufkohlungs wirksamen Gasen anhand der Versuche mit leicht reduziertem Aufkohlungs gasvolumenstrom verglichen werden. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie) sind aus drei Wiederholversuchen (Variante 8-40 mit 2 Wiederholungen) gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt.

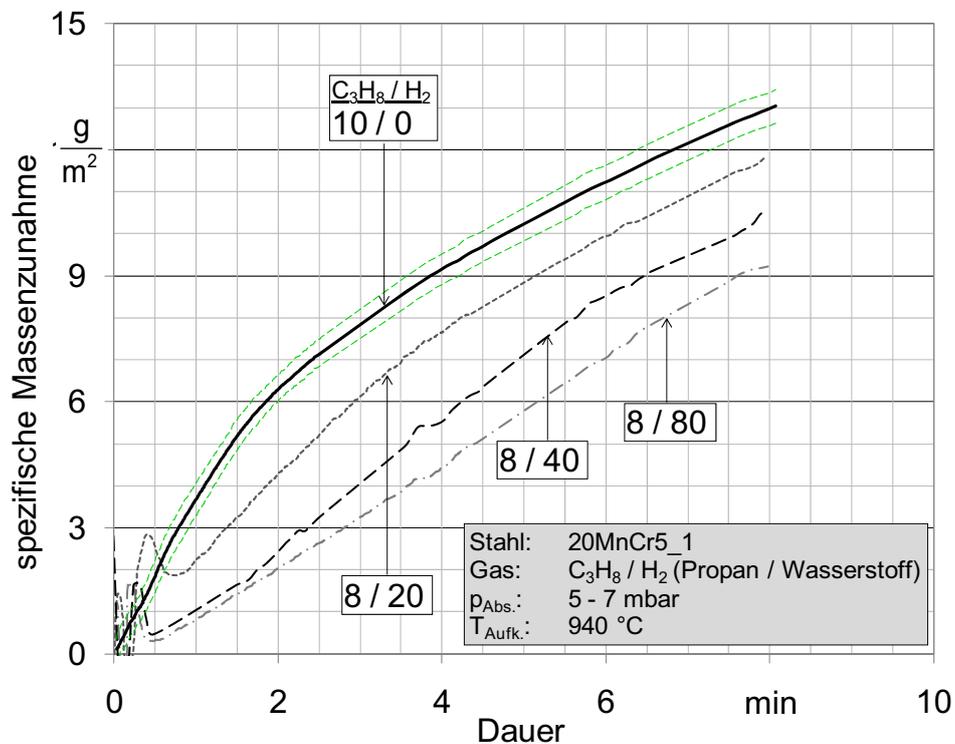


Abbildung 6-9: Darstellung der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf für die Referenz und bei verschiedenen Atmosphärenzusammensetzungen (Stichversuche)

Die in Abbildung 6-10 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5 Proben weisen die typischen drei Bereiche der Massenzunahme-Charakteristik auf.

Durch die kontinuierliche Zugabe von Wasserstoff zur Aufkohlungsatmosphäre kommt es bei den beiden entsprechend durchgeführten Versuchsvarianten zu einer starken, nicht aufkohlungsbedingten Schwankung der Massenzunahme in den ersten 30 Sekunden der Aufkohlung. Aufgrund der hohen Gesamtvolumenströme, die beim Einregeln des Solldrucks zu Abtriebseffekten führen, ist ein Einfluss auf die Waagemessung zu erkennen.

Im Anschluss an die Schwankungen zu Beginn der Aufkohlung sind deutliche systematische Einflüsse des Wasserstoffs auf die spezifische Massenzunahme zu erkennen. Der lineare Anfangsbereich der Aufkohlung verläuft flacher. Der Übergangsbereich wird erst nach deutlich längerer Aufkohlungsdauer erreicht und verläuft weniger steil. Der dritte Bereich der exponentiellen Massenzunahme wird bei hohen Wasserstoffzugaben kaum noch erkennbar. Die Gesamtmassezunahme der Proben unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Massenzunahme deutlich. Je höher der Wasserstoffpartialdruck ist, desto langsamer ist die

Massenzunahme und desto geringer die Gesamtmassenzunahme am Ende der Aufkohlungssequenz.

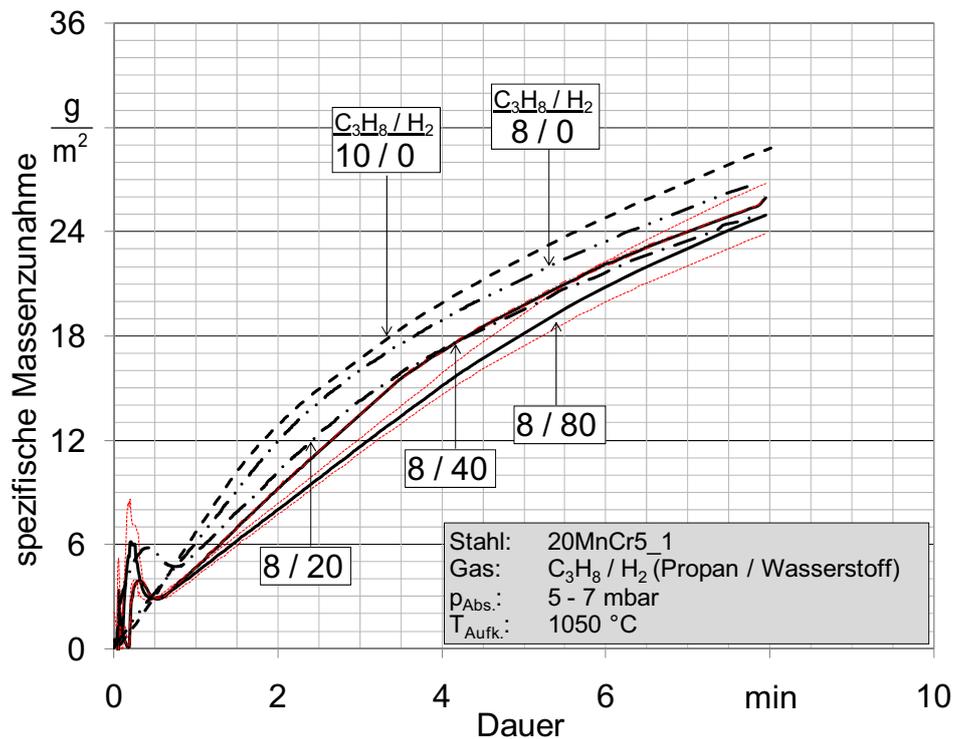


Abbildung 6-10: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei verschiedenen Atmosphärenzusammensetzungen

In Abbildung 6-11 sind mittels GD-OES bestimmte Kohlenstoffverteilungen in der Randschicht von 20MnCr5 Proben dargestellt, die für 210 Sekunden aufgekocht wurden. Zur Gegenüberstellung des Effektes der Beimischung von Wasserstoff zu Propan auf die Kohlenstoffaufnahme, sind jeweils die Kohlenstofftiefenverläufe von Proben aus Versuchen mit und ohne die Zumischung von Wasserstoff dargestellt. Man erkennt deutlich, dass der Kohlenstoffgehalt der Proben geringer ist, sobald Wasserstoff zur Aufkohlungsatmosphäre (Propan) zugemischt wurde.

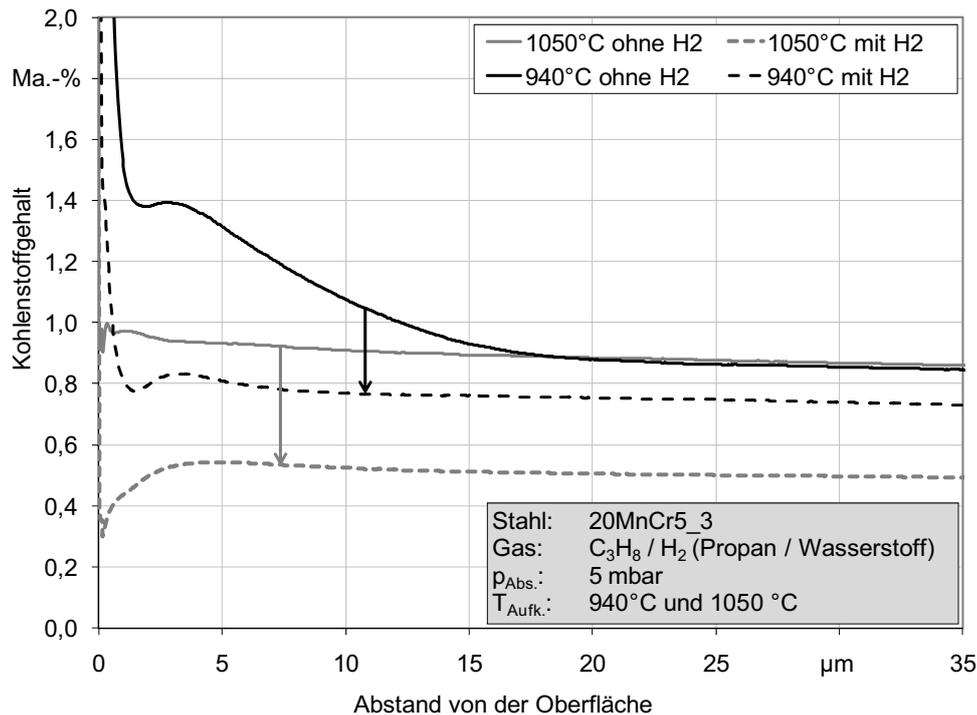


Abbildung 6-11: Einfluss der Beimischung von Wasserstoff ($80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$ und $8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ C}_3\text{H}_8$) auf den Kohlenstoffgehalt in der Randschicht von Proben aus 20MnCr5_3 nach einer Aufkohlung für 210 Sekunden

- Beimischung von Stickstoff (N_2)

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss der Gase in der Aufkohlungsatmosphäre auf die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5_3 während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage. Abweichend von der üblichen Aufkohlung durch die Zuführung reinen Aufkohlungsgases (Propan) wurde der Atmosphäre zusätzlich kontinuierlich Stickstoff zugesetzt.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_3
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C_3H_8 und Stickstoff, N_2
Kohlenstoffspender:	Propan, C_3H_8
Volumenstrom C_3H_8 :	$8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Volumenstrom N_2 :	$80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Druck:	13 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-12 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die Aufkohlungsatmosphäre dargestellt. Da es sich um Stichversuche handelt und die Ergebnisse der Massenzunahmeverläufe stark unterschiedlich sind, wurde keine Mittelwertbildung durchgeführt.

Es sind Massenzunahmeverläufe bei der Aufkohlung von Proben aus 20MnCr5 in einem Propan-Stickstoffgemisch mit jeweils $8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Propan und $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Stickstoff bei 13 mbar dargestellt. Gegenüber dem Verlauf der Massenzunahme in Propan-Wasserstoffgemischen fällt bei den Stichversuchen mit Stickstoff eine deutlich geringere Beeinträchtigung der Massenzunahmegeschwindigkeit auf. Die Gewichtszunahme der Proben folgt einer

kontinuierlichen Funktion ohne Abgrenzung der drei Bereiche unterschiedlicher Massenzunahmecharakteristik, wie es in den Versuchen mit Kohlenwasserstoffen ohne Beimischung anderer Gase in die Atmosphäre möglich war. Es ist erkennbar, dass die Gesamtmassenzunahme ebenfalls unter der des Referenzversuchs geblieben ist. Bei der Betrachtung der Gesamtmassenzunahme ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der starken Gewichtsschwankungen durch die einströmenden Gase zu Beginn der Aufkohlung eine exakte Bestimmung des Nullpunktes deutlich erschwert ist und zu einer erhöhten Ungenauigkeit führt.

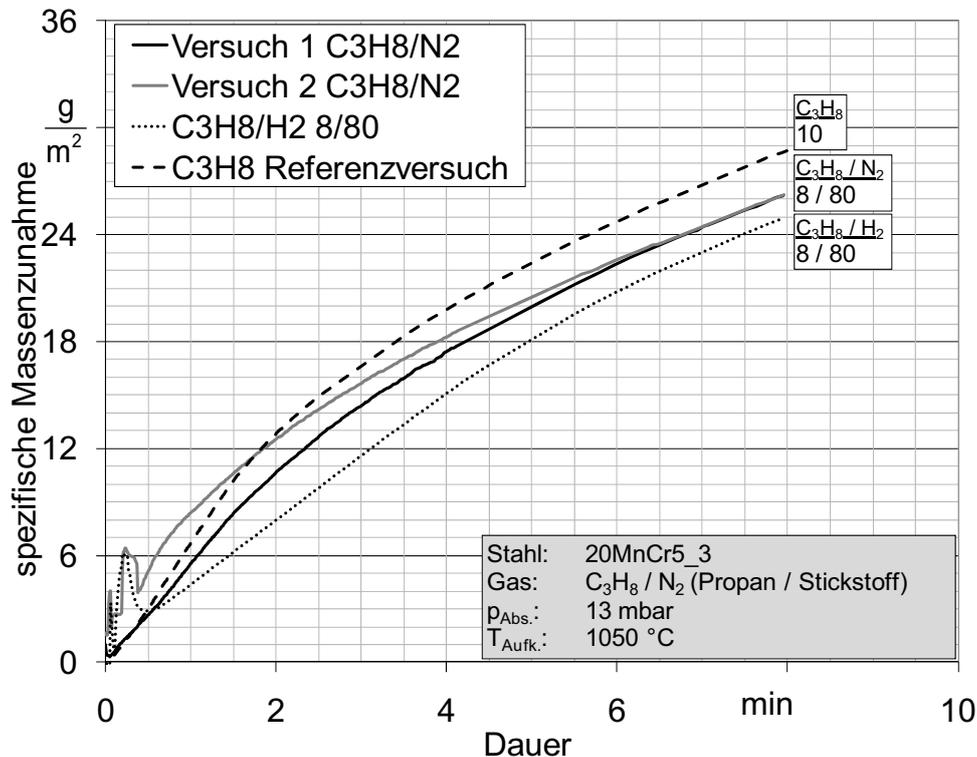


Abbildung 6-12: Darstellung des Mittelwerts der Gewichtsverläufe bei verschiedenen Atmosphärenzusammensetzungen

6.1.1.1.5 Darstellung der Massenzunahme während der Aufkohlung mit vergrößerter Probenoberfläche

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen die Massenzunahmeverläufe von Proben aus 20MnCr5, 18CrNiMo7-6 und 25MoCr4 während der Propanaufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage. Gegenüber den Versuchen mit der Standardprobenabmessung, die eine Oberfläche von ca. 636 mm² aufweist, ist die Oberfläche durch die Steigerung des Probendurchmessers auf 848 mm² erhöht worden. Ziel der Versuche ist es, Ergebnisse zu erzielen, die mit den Verläufen der spezifischen Massenzunahme von Proben mit Standardgröße gegenübergestellt werden können.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1, 18CrNiMo7-6_Mod, 25MoCr4
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C ₃ H ₈
Kohlenstoffspender:	Propan, C ₃ H ₈
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C
Probenoberfläche:	636 bzw. 848 mm ²

Die folgenden Diagramme stellen die Verläufe der spezifischen Massenzunahme dar. Der Mittelwert (durchgezogene Linie) ist aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und wird mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt.

Die in Abbildung 6-13 bis Abbildung 6-15 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5-, 18CrNiMo7-6- und 25MoCr4-Proben mit einer Oberfläche von 848 mm² weisen vergleichbar zur Standardprobengröße (636 mm²) drei Bereiche in der Massenzunahme-Charakteristik auf. Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine näherungsweise lineare, schnelle Massenzunahme der Proben, die nach etwa 120 Sekunden kontinuierlich an Geschwindigkeit verliert. Dieser Übergang erfolgt in ca. 45 Sekunden. Der Verlauf des dritten Bereichs folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Massenzunahmeverläufen mit den beiden Oberflächendimensionen liegt in der leicht unterschiedlichen Steigung. Die große Probe weist in der linearen Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung eine geringere Massenzunahmegeschwindigkeit auf und ist im exponentiellen Bereich etwas schneller.

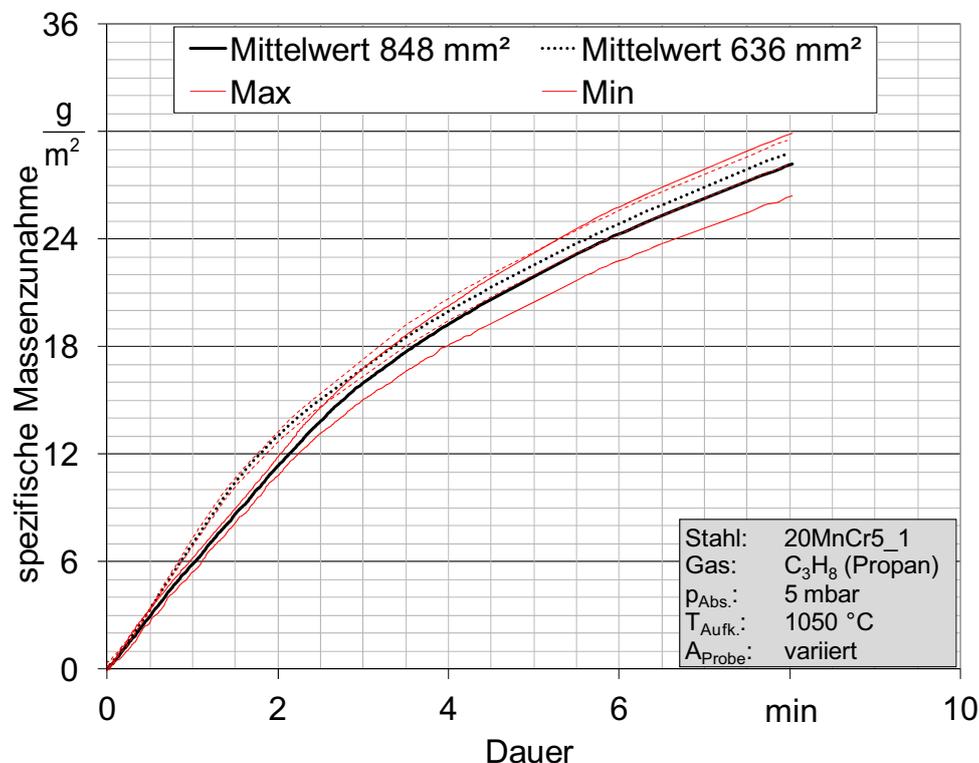


Abbildung 6-13: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe von Proben mit 636 mm² und 848 mm² Probenoberfläche mit minimalem und maximalem Verlauf

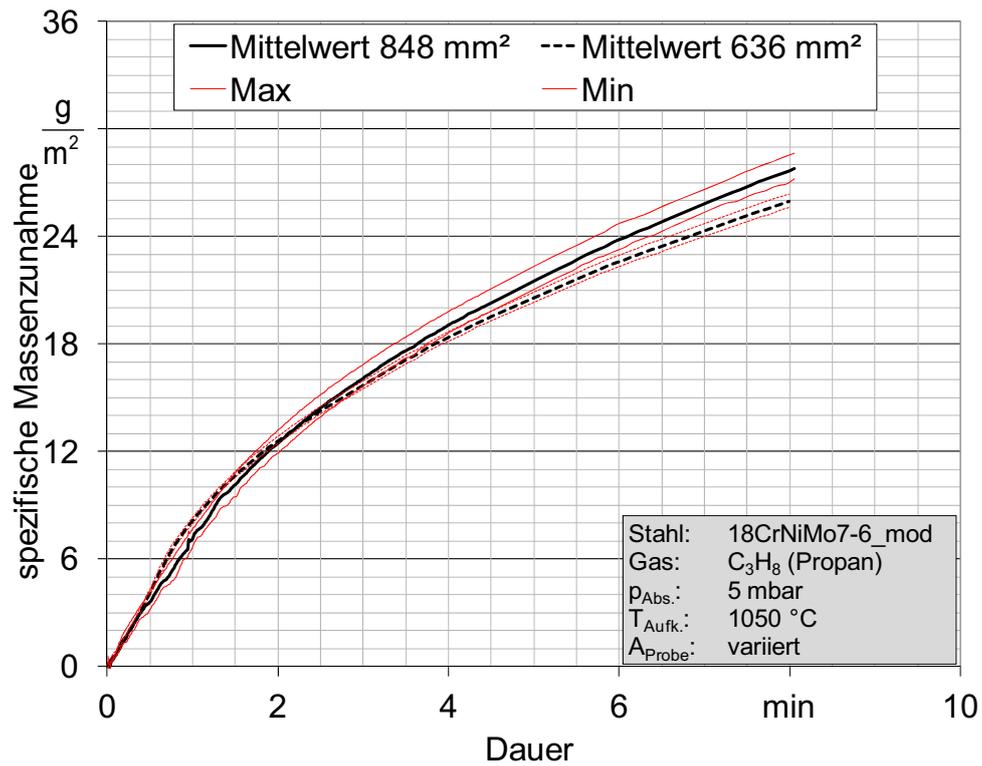


Abbildung 6-14: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe von Proben mit 636 mm² und 848 mm² Probenoberfläche mit minimalem und maximalem Verlauf

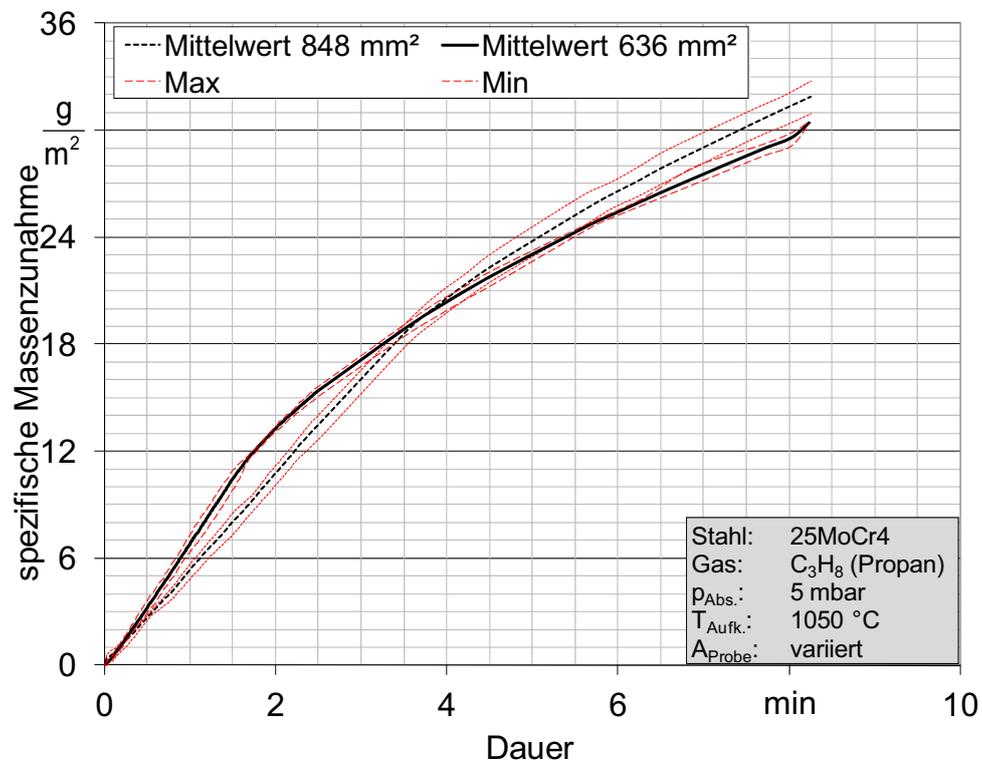


Abbildung 6-15: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe von Proben mit 636 mm² und 848 mm² Probenoberfläche mit minimalem und maximalem Verlauf

6.1.2 Aufkohlung mit Acetylen

6.1.2.1 Darstellung der Massenzunahme während der Aufkohlung von 20MnCr5

Die folgenden Abschnitte zeigen Versuchsergebnisse mit Proben aus verschiedenen Einsatzstählen, die in der Thermowaage im Niederdruck mit Acetylen aufgekohlt wurden. Die Untersuchungen wurden anhand gezielter Variationen aufkohlungsbezogener Parameter durchgeführt. Im Fokus der Parametervariationen stand der Einfluss

- der Temperatur (20MnCr5, 18CrNiMo7-6, 25MoCr4, CK15, M50NiL)
- des Volumenstroms (20MnCr5),
- des Drucks (20MnCr5),
- der Stahlcharge (20MnCr5),
- der Probenoberfläche (20MnCr5, 18CrNiMo7-6, 25MoCr4)

auf die spezifische Massenzunahme. Die jeweiligen Parametervariationen werden in den folgenden Abschnitten mit den entsprechenden Versuchsergebnissen dargestellt.

6.1.2.1.1 Einfluss der Temperatur

Die dargestellten Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss der Temperatur auf die spezifische Massenzunahme von Proben aus verschiedenen Einsatzstählen, die im Niederdruck in der Thermowaage aufgekohlt wurden.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_3, 18CrNiMo7-6_2, 25MoCr4, C15, M50NiL
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	940 °C, 980 °C, 1020 °C und 1050 °C

In Abbildung 6-16 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die jeweilige Aufkohlungstemperatur dargestellt. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie) sind aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt.

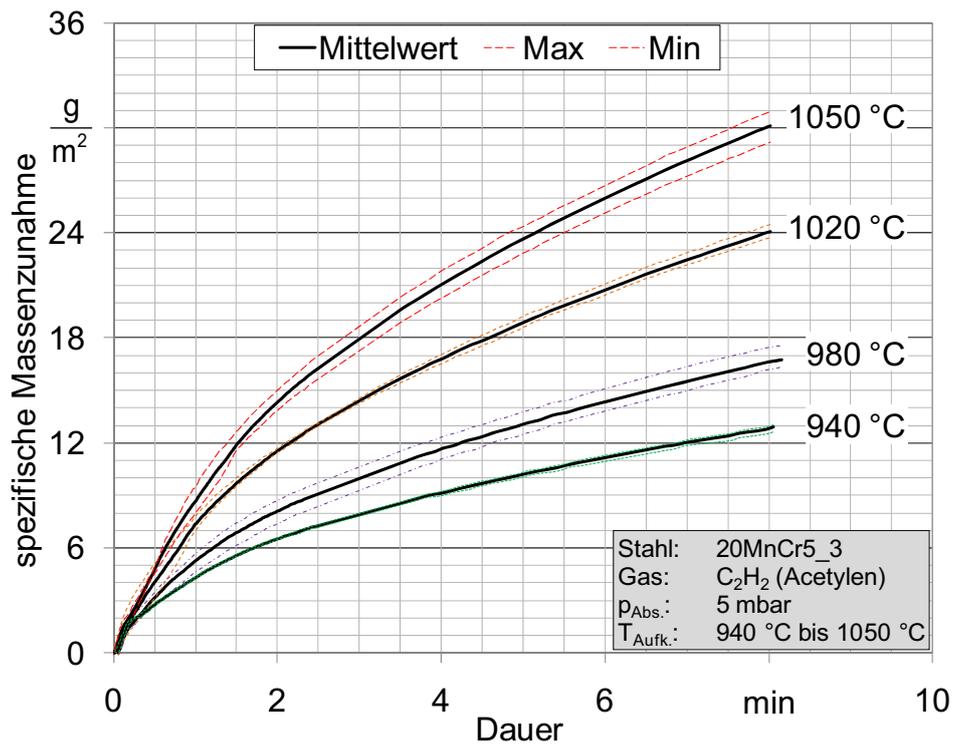


Abbildung 6-16: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei verschiedenen Temperaturen

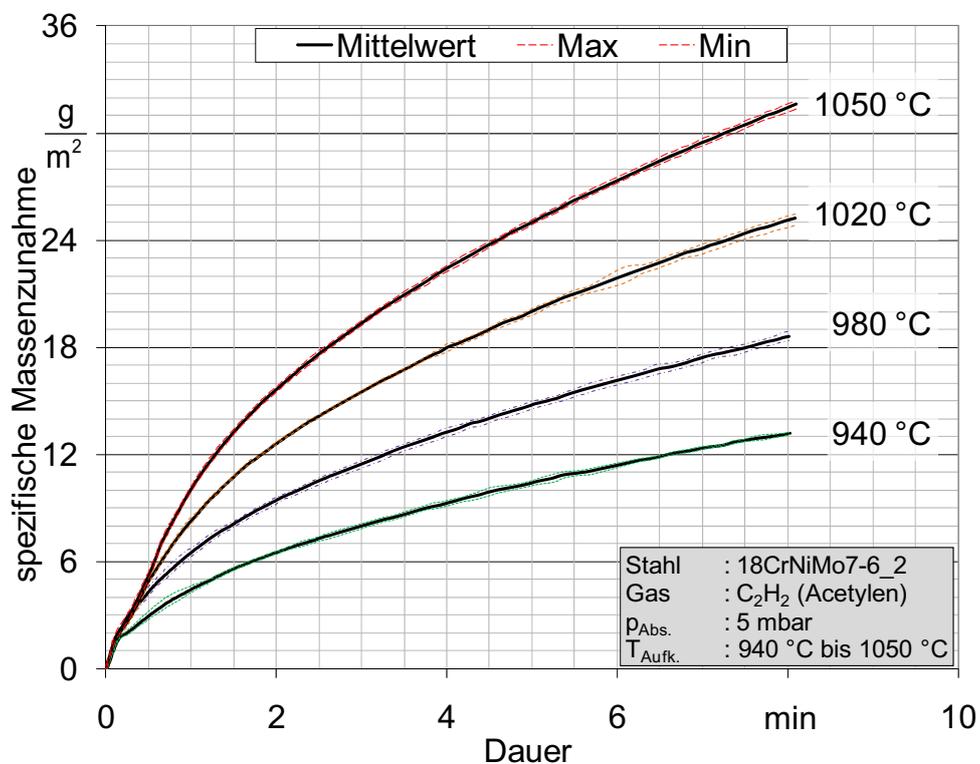


Abbildung 6-17: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 18CrNiMo7-6

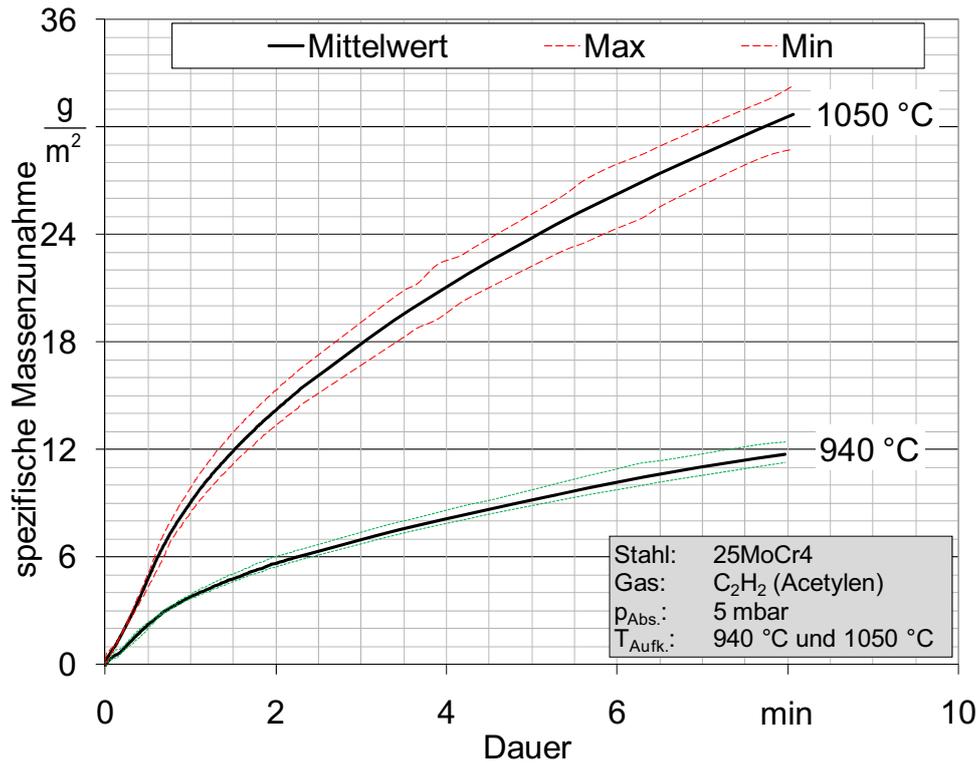


Abbildung 6-18: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 25MoCr4

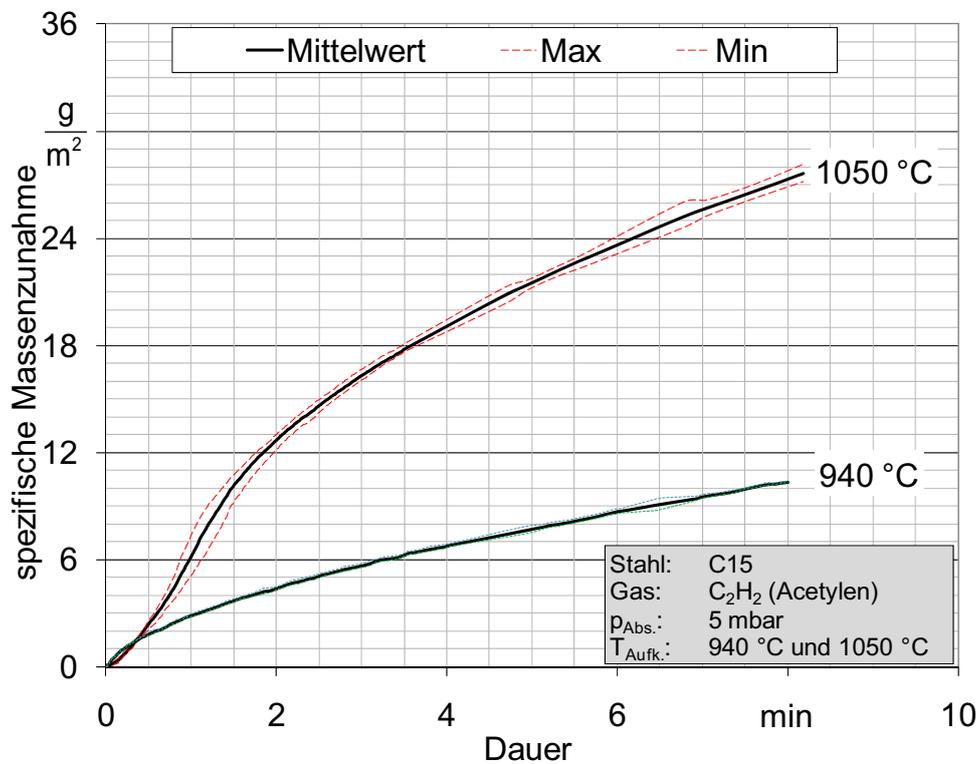


Abbildung 6-19: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von C15

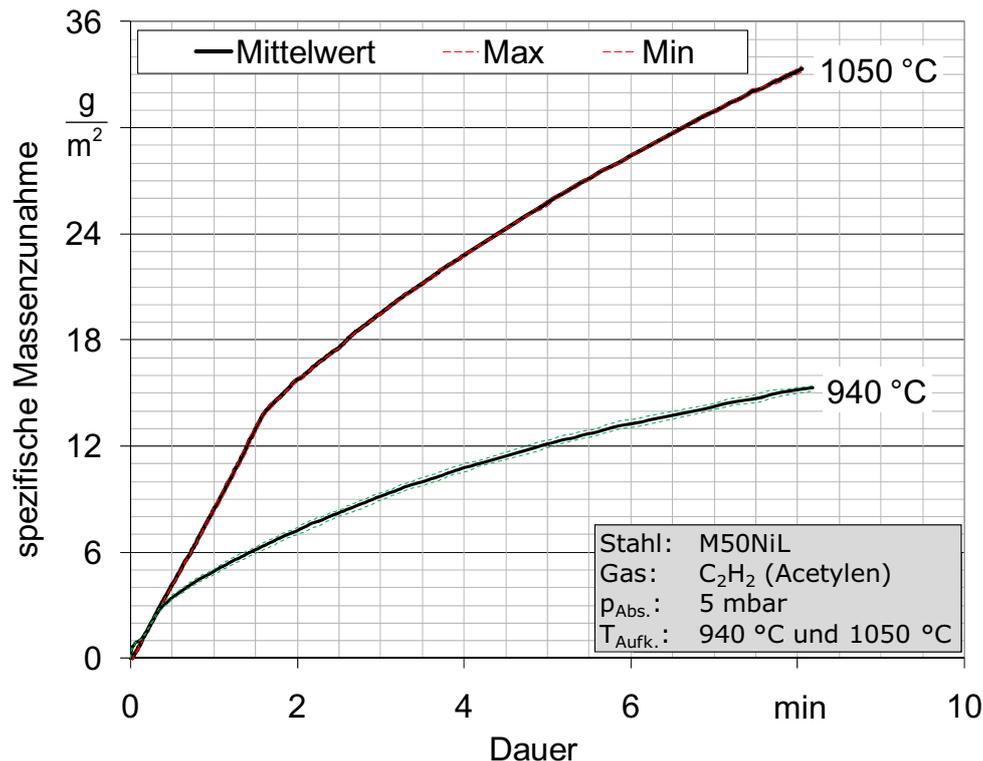


Abbildung 6-20: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von M50NiL

Die in Abbildung 6-16 bis Abbildung 6-20 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von Proben aus verschiedenen Einsatzstählen weisen alle eine vergleichbare Massenzunahme-Charakteristik auf. Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine schnelle Massenzunahme, die nach etwa 60-110 Sekunden an Geschwindigkeit verliert. Im Anschluss an die schnelle Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung, erfolgt eine kontinuierliche Abnahme der Massenzunahmegeschwindigkeit, die beim M50NiL vergleichsweise schroff erfolgt. Der Verlauf des dritten und letzten Bereichs folgt mit Ausnahme des M50NiL einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert. Die Aufkohlung des M50NiL folgt tendenziell einem quasi linearen Verlauf. Die Anhebung der Aufkohlungstemperatur wirkt sich in den folgenden Änderungen des Massenzunahmeverlaufes aus:

- Die Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung ist größer.
- Der Übergang zum zweiten, fast linearen Bereich ist zu höheren Massen verschoben.
- Der exponentielle Bereich verläuft steiler und weist eine größere Krümmung auf.

Die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Verläufe der spezifischen Massenzunahme sind qualitativ in allen wesentlichen Punkten gleich. Die maßgeblichen Änderungen sind in der Massenzunahmegeschwindigkeit zu finden.

6.1.2.1.2 Einfluss des Acetylvolumenstroms

Die im Folgenden dargestellten Versuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluss des Acetylvolumenstroms auf die Massenzunahme während der Aufkohlung von Proben aus 20MnCr5_3 zu untersuchen.

- 940 °C Aufkohlungstemperatur

Die Aufkohlung bei 940 °C wurde mit drei vom Standard abweichenden Volumenströmen durchgeführt. Somit liegen neben den bisher üblichen 10 ml min⁻¹ Versuche mit 2, 4, 5 ml min⁻¹ vor. Einige der Versuche wurden als Stichversuche nicht wiederholt, sodass für diese Versuche keine Mittelwerte angegeben werden (2 und 5 ml min⁻¹).

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_3
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	2, 4, 5, 10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	940 °C

In Abbildung 6-21 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für den jeweiligen Acetylenvolumenstrom bei einer Aufkohlungstemperatur von 940 °C und 1050 °C dargestellt. Für die Versuche mit einem Volumenstrom von 4 und 10 ml·min⁻¹ werden Mittelwerte aus drei Messungen dargestellt. Die Verläufe für die Aufkohlung mit 2 und 5 ml·min⁻¹ sind Ergebnisse aus Einzelversuchen.

Die in Abbildung 6-21 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5 Proben weisen bei einer Absenkung der Acetylenvolumenströme unter 4 ml min⁻¹ bei einer Aufkohlungstemperatur von 940 °C deutliche Unterschiede in der Massenzunahme-Charakteristik auf. Bei einem Volumenstrom von mehr als 4 ml min⁻¹ ergibt sich der typische Massenzunahmeverlauf: Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine schnelle Massenzunahme, die nach etwa 60-110 Sekunden kontinuierlich an Geschwindigkeit verliert. Im Anschluss an die schnelle Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung, erfolgt eine kontinuierliche Abnahme der Massenzunahmegeschwindigkeit. Der Verlauf des dritten und letzten Bereichs folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert. Wird der Acetylenvolumenstrom auf 2 ml·min⁻¹ abgesenkt, wird deutlich erkennbar, dass die Massenzunahmegeschwindigkeit im Anfangsbereich geringer ist als bei höheren Aufkohlungsgasvolumenströmen. Weiterhin ergibt sich für den Anfangsbereich eine annähernd lineare Massenzunahme.

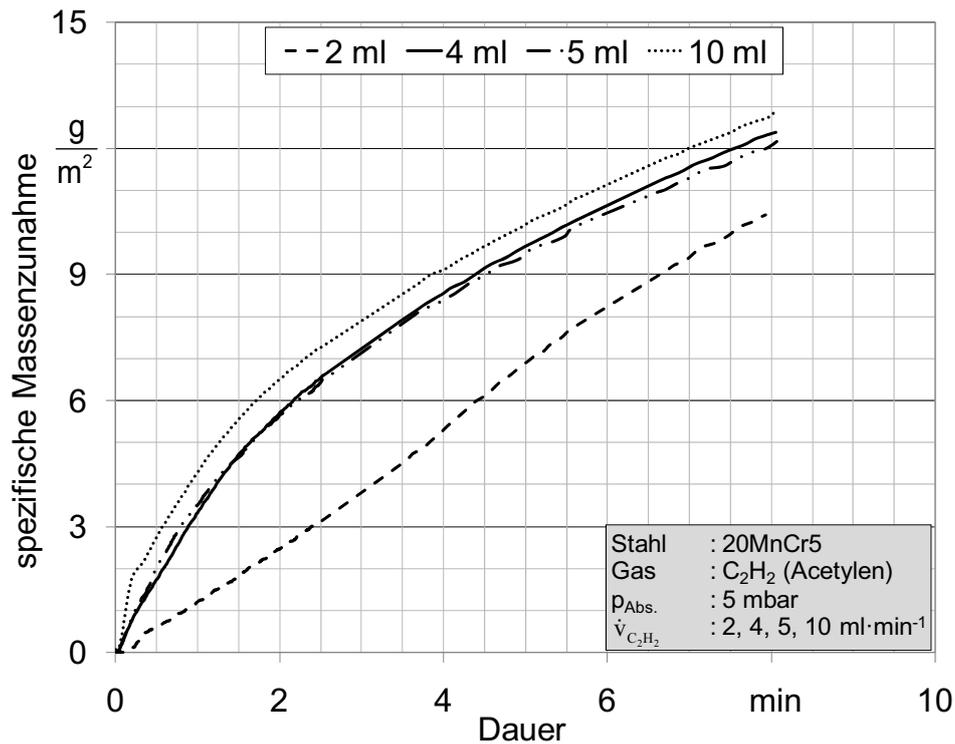


Abbildung 6-21: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei verschiedenen Acetylen Volumenströmen bei 940 °C

- 1050 °C Aufkohlungstemperatur

Die Aufkohlung bei 1050 °C wurde mit drei ergänzenden Acetylenvolumenströmen von 6, 7, 8 ml·min⁻¹ durchgeführt. Die Versuche wurden als Stichversuche durchgeführt und nicht wiederholt, sodass für diese Versuche keine Mittelwerte angegeben werden.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_3
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	6, 7, 8, 10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-22 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für den jeweiligen Acetylenvolumenstrom bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C dargestellt. Für die Versuche mit einem Volumenstrom von 10 ml min⁻¹ werden Mittelwerte aus drei Messungen dargestellt. Die Verläufe für die Aufkohlung mit 6, 7 und 8 ml min⁻¹ sind Ergebnisse aus Einzelversuchen.

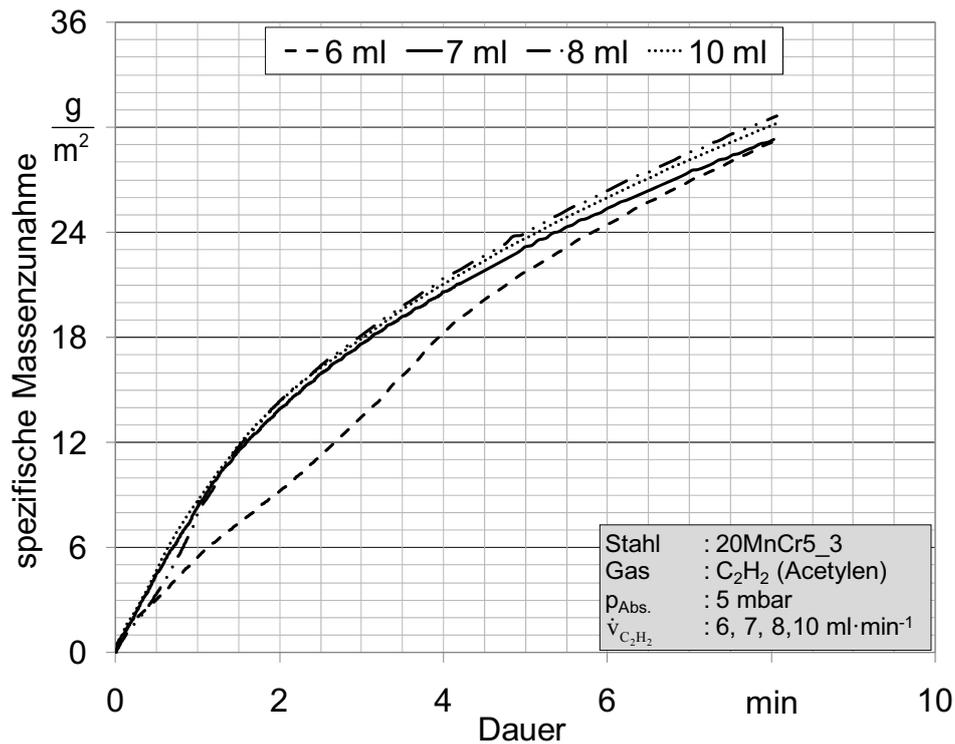


Abbildung 6-22: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei verschiedenen Acetylen Volumenströmen bei 1050 °C

Die in Abbildung 6-22 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5 Proben weisen bei einer Absenkung der Acetylen volumenströme unter $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C deutliche Unterschiede in der Massenzunahme-Charakteristik auf. Bei einem Volumenstrom von mehr als $6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ergibt sich der typische Massenzunahmeverlauf: Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine schnelle Massenzunahme, die nach etwa 60-110 Sekunden kontinuierlich an Geschwindigkeit verliert. Im Anschluss an die schnelle Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung, erfolgt eine kontinuierliche Abnahme der Massenzunahmegeschwindigkeit. Der Verlauf des dritten und letzten Bereichs folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert. Wird der Acetylen volumenstrom auf $6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ abgesenkt, wird deutlich erkennbar, dass die Massenzunahmegeschwindigkeit im Anfangsbereich geringer ist als bei höheren Aufkohlungsgas volumenströmen. Weiterhin ergibt sich für den Anfangsbereich eine annähernd lineare Massenzunahme.

6.1.2.1.3 Einfluss des absoluten Acetylendruckes

Die im Folgenden dargestellten Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss des absoluten Acetylendruckes auf die Aufkohlung von Proben bei 1050 °C im Niederdruck in der Thermo waage. Die Versuche wurden abgesehen von den Referenzversuchen bei 5 mbar jeweils als Stichversuche ohne Wiederholung durchgeführt, sodass mit Ausnahme des Referenzversuchs bei 5 mbar keine Mittelwerte dargestellt werden.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	3, 5, 7, 10, 15 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-23 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für den jeweiligen Acetylenabsolutdruck bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C dargestellt. Für die Versuche mit einem Druck von 3, 5, 7 und 15 mbar werden die Ergebnisse von Einzelversuchen dargestellt.

Die in Abbildung 6-23 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme von 20MnCr5 Proben weisen bei einer Absenkung des Absolutdrucks unter 5 mbar eine leichte Veränderung der Massenzunahme der Aufkohlung zu Beginn des Zyklus auf: Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine näherungsweise lineare Steigerung der Massenzunahme. Die folgenden Bereiche der Massenzunahme folgen dem bekannten Schema: Im Anschluss an die schnelle Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine kontinuierliche Abnahme der Massenzunahmegeschwindigkeit. Der Verlauf des dritten und letzten Bereichs folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert. Wird der Atmosphärendruck auf über 5 mbar angehoben, wird erkennbar, dass die Massenzunahmecharakteristik der bei 5 mbar entspricht. Es ergeben sich jedoch leichte Unterschiede in der absoluten Massenzunahme.

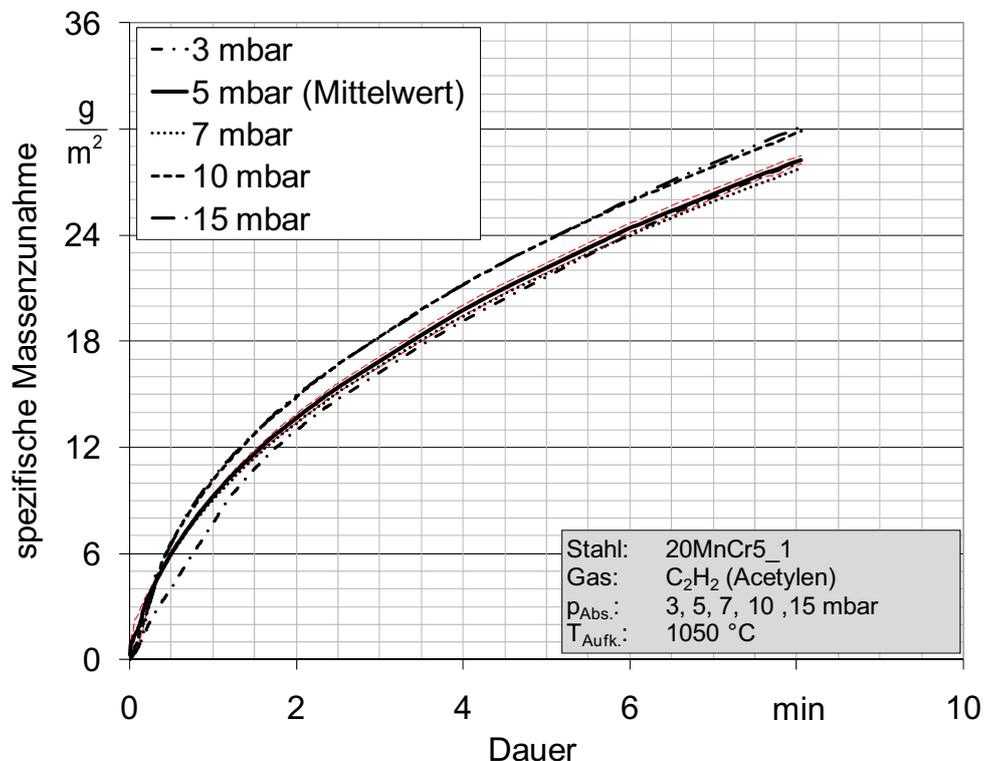


Abbildung 6-23: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei verschiedenen Temperaturen (nach [Stb04])

6.1.2.1.4 Einfluss verschiedener Atmosphärenzusammensetzungen

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss der Gase in der Aufkohlungsatmosphäre auf die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5_3 während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage. Abweichend von der üblichen Aufkohlung, bei der durch die Zuführung reinen Aufkohlungsgases (Acetylen) aufgekühlt wird, wurden in Anlehnung an die Versuche mit Propan und Wasserstoffmischungen (siehe Kapitel 6.1.1.1.4 Versuche mit einem Gemisch aus Acetylen und Wasserstoff durchgeführt).

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_3
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂ und Wasserstoff, H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom C ₂ H ₂ :	7 ml·min ⁻¹
Volumenstrom H ₂ :	80 ml·min ⁻¹
Druck:	5,4 mbar
Aufkohlungstemperatur:	940 °C und 1050 °C

In Abbildung 6-24 und Abbildung 6-25 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die mit Wasserstoff durchmischte Aufkohlungsatmosphäre dargestellt. Zum Vergleich ist der Mittelwert der Referenzversuche ohne Wasserstoffzugabe (unterbrochene Linie) mit angegeben. Die Verläufe der spezifischen Massenzunahme zeigen eine temperaturabhängige Einflussnahme der geänderten Atmosphärenzusammensetzung auf die Aufkohlungskinetik.

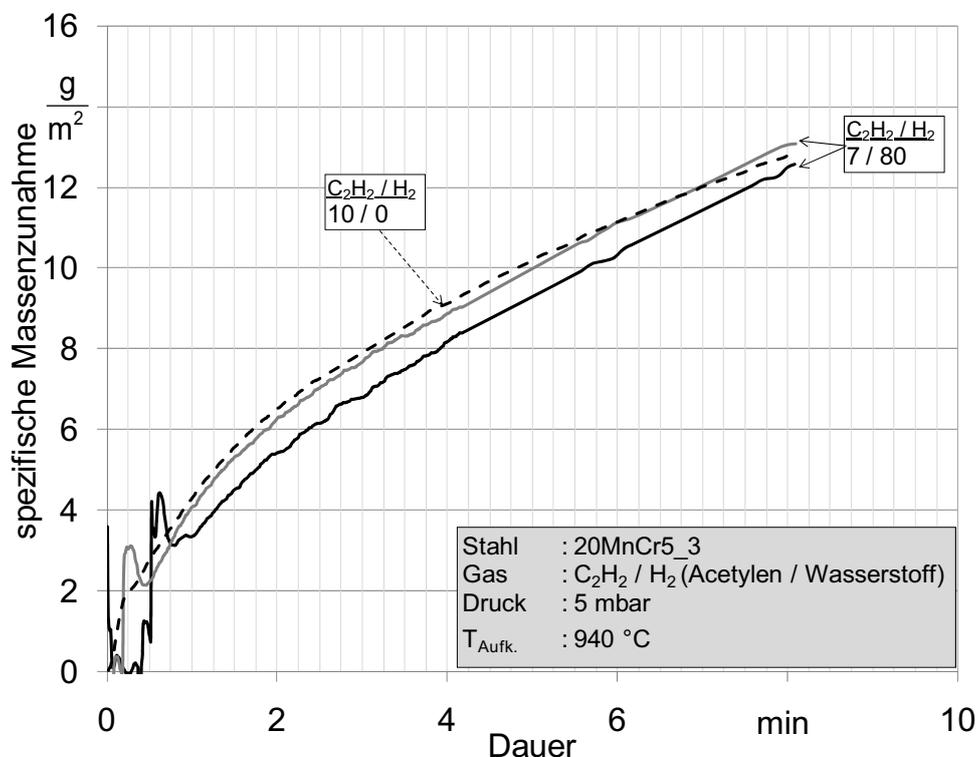


Abbildung 6-24: Darstellung der Gewichtsverläufe für die Referenzaufkohlung mit Acetylen ohne Beimischung und mit Wasserstoffbeimischung (Stichversuche)

In Abbildung 6-24 sind die Verläufe der Aufkohlung bei 940 °C in reinem Acetylen und bei einer Beimischung von Wasserstoff dargestellt. Abgesehen von der gasstrombedingten Schwankung des Probengewichts zu Beginn der Aufkohlung ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den Massenzunahmeverläufen der Stichversuche und des Referenzversuchs festzustellen. Beide Aufkohlungsatmosphären weisen einen für Acetylen typischen Massenzunahmeverlauf auf.

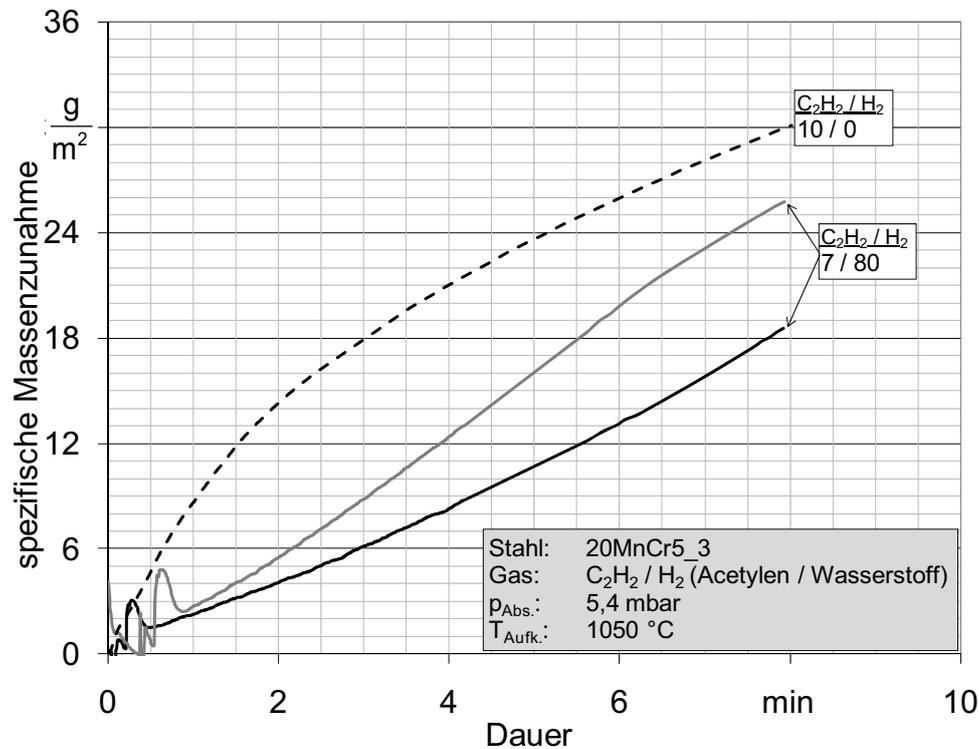


Abbildung 6-25: Darstellung der Gewichtsverläufe für die Referenzaufkohlung mit Acetylen ohne Beimischung und mit Wasserstoffbeimischung (Stichversuche)

Die in Abbildung 6-25 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme in Gasgemischen aus Acetylen und Wasserstoff bei 1050 °C weisen eine deutliche Veränderung gegenüber dem Massenzunahmeverlauf bei der Aufkohlung in reinem Acetylen auf.

Durch die Zugabe von Wasserstoff zur Aufkohlungsatmosphäre kommt es bei den beiden entsprechend durchgeführten Stichversuchen zu einer starken, nicht aufkohlungsbedingten Schwankung der Massenzunahme in den ersten 30-60 Sekunden der Aufkohlung. Aufgrund der hohen Gesamtvolumenströme, die beim Einregeln des Solldrucks zu Abtriebseffekten führen, ist ein Einfluss auf die Waagemessung zu erkennen.

Im Anschluss an die Schwankungen zu Beginn der Aufkohlung sind deutlich Einflüsse des Wasserstoffs auf die spezifische Massenzunahme zu erkennen. Weiterhin sind starke Streuungen im Verlauf der Massenzunahme zwischen beiden Versuchen erkennbar. Dessen ungeachtet ist grundsätzlich festzustellen, dass der für eine Aufkohlung mit Acetylen typische Verlauf einer kontinuierlich schwächer werdenden Gewichtszunahme deutliche Veränderungen aufweist. Es wird ein nahezu lineares Massenzunahmeverhalten beobachtet. Die Gesamtmassezunahme der Proben unterscheidet sich deutlich. Der Wasserstoffpartialdruck führt zu einer geringeren Gesamtmassezunahme am Ende der Aufkohlungssequenz.

6.1.2.1.5 Einfluss der Legierungszusammensetzung

Die im Folgenden dargestellten Versuchsergebnisse zeigen den Einfluss der Stahlcharge und der damit verbundenen leichten Variation der Legierungselementanteile des Stahls 20MnCr5 auf die spezifische Massenzunahme während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1, _3, _4
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-26 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die jeweiligen 20MnCr5 Charge bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C dargestellt. Es wird jeweils der Mittelwert und Maximal- wie Minimalmassenzunahmeverlauf aus mindestens 3 Wiederholversuchen dargestellt.

Die Verläufe der spezifischen Massenzunahme zeigen ein vergleichbares Aufkohlungsverhalten der drei Werkstoffchargen. Die Charakteristik der Verläufe ist nahezu identisch und unterscheidet sich hauptsächlich im Anschluss an den näherungsweise linearen, schnellen Massenzunahmebereich zu Beginn der Aufkohlung. Die Differenzen ergeben sich zunächst im Übergangsbereich, der bei allen Chargen bei unterschiedlichen Zeiten bzw. Gewichten einsetzt und zu einem Unterschied in der Gesamtmassenzunahme führt.

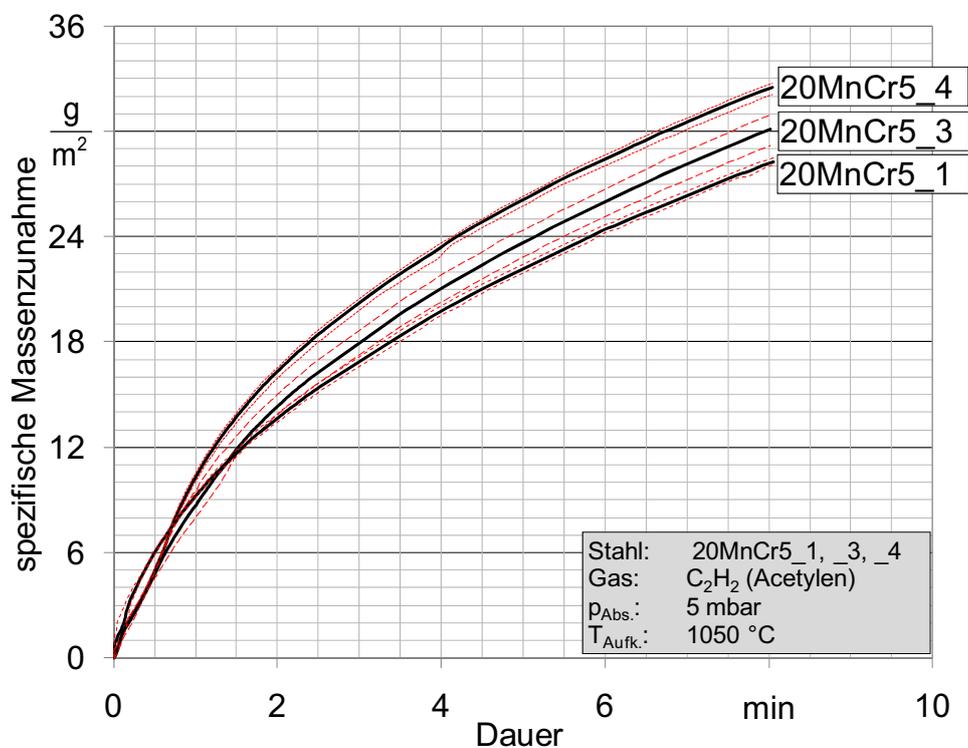


Abbildung 6-26: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung verschiedener 20MnCr5 Varianten

6.1.2.1.6 Einfluss der Oberflächengröße

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen die Aufkohlung von Proben aus 20MnCr5 und 18CrNiMo7-6 während der Aufkohlung im Niederdruck in der Thermowaage. Der Oberflächeneinfluss wird anhand des Vergleichs von spezifischen Massenzunahmeverläufen von Proben mit 636 mm² und 848 mm² Oberfläche untersucht.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1 und 18CrNiMo7-6_mod
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C
Probenoberfläche:	636 bzw. 848 mm ²

In Abbildung 6-27 werden die Verläufe der spezifischen Massenzunahme dargestellt. Der Mittelwert (durchgezogene Linie) ist aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und wird mit minimalem- und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt.

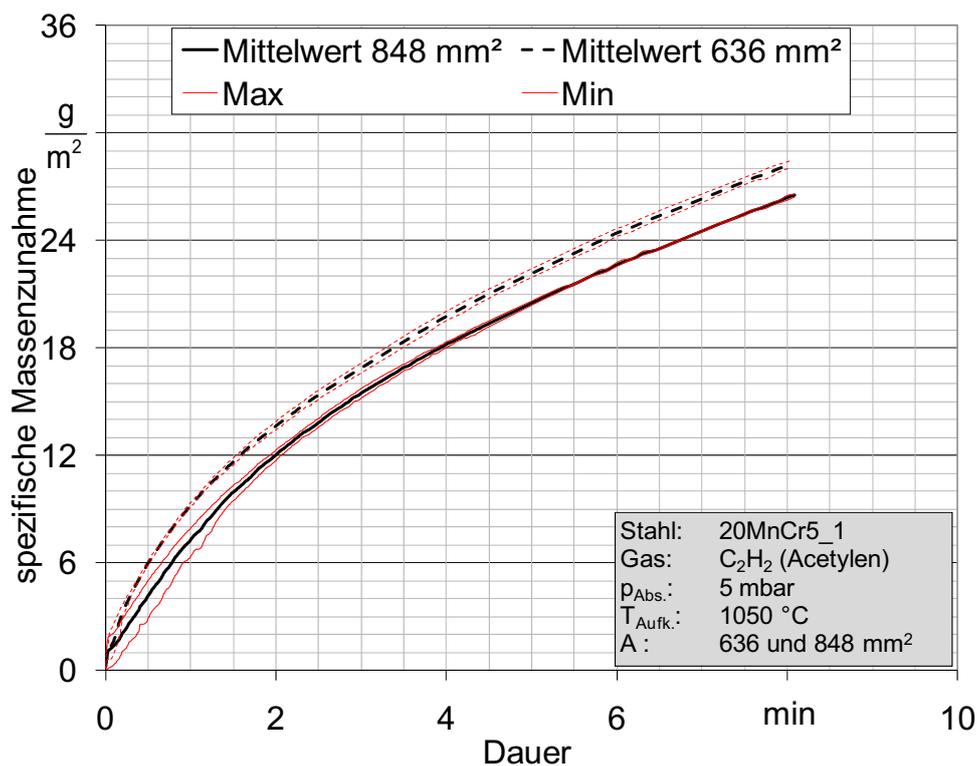


Abbildung 6-27: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung verschiedenen 20MnCr5 Probenvarianten

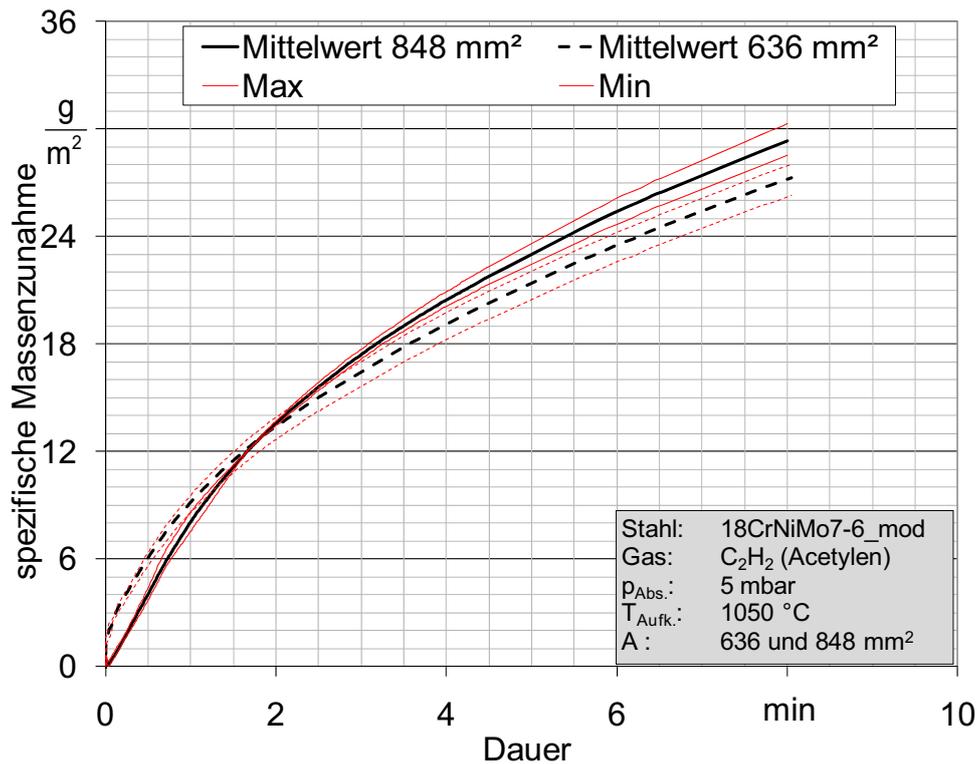


Abbildung 6-28: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung verschiedener 18CrNiMo7-6 Probengrößen

Der in Abbildung 6-27 und Abbildung 6-28 dargestellte Verlauf der spezifischen Massenzunahme von Proben aus 20MnCr6 und 18CrNiMo7-6 mit jeweils einer Oberfläche von 636 mm² und 848 mm² weist vergleichbar zur Standardprobe drei Bereiche in der Massenzunahme-Charakteristik auf. Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine näherungsweise lineare, schnelle Massenzunahme der Proben, die nach etwa 120 Sekunden kontinuierlich an Geschwindigkeit verliert. Dieser Übergang erfolgt in ca. 45 Sekunden. Der Verlauf des dritten Bereichs folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert.

Der Einfluss der Probenoberfläche ist stahlabhängig. Die Proben aus 20MnCr5 weisen nur marginale Unterschiede auf. Die große Probe weist in der linearen Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung eine geringfügig reduzierte Massenzunahmegeschwindigkeit auf. Während der weiteren Aufkohlung bleibt der Massenzunahmeverlauf der großen Probe systematisch unterhalb des der kleinen Probe. Die gesamte spezifische Massenzunahme ist somit bei der großen Probe etwas geringer. Die Proben mit größerer Oberfläche aus 18CrNiMo7-6 hingegen zeigen einen längeren linearen Massenzunahmeverlauf zu Beginn und eine geringfügig höhere Massenzunahme im Endbereich. Die gesamte spezifische Massenzunahme ist somit etwas größer.

6.1.3 Darstellung der Massenzunahme während der Niederdruckaufkohlung in Abhängigkeit vom Grundkohlenstoffgehalt und Chromgehalt

Die im Folgenden dargestellten Messungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluss der Legierungselemente Kohlenstoff und Chrom auf die Kohlenstoffaufnahme während der Aufkohlung zu untersuchen. Für die Untersuchungen wurden Proben aus drei Modelllegierungen angefertigt, bei denen der Kohlenstoffgehalt und der Chromgehalt auf zwei Stufen variiert wurden.

Die für die Untersuchungen wesentlichen Komponenten der Legierungen sind:

- „15Cr12“: Ca. 0,15 Masse-% Kohlenstoff und ca. 3 Masse-% Chrom
- „30Cr12“: Ca. 0,3 Masse-% Kohlenstoff und ca. 3 Masse-% Chrom
- „30Cr6“: Ca. 0,3 Masse-% Kohlenstoff und ca. 1,5 Masse-% Chrom

Um eine bessere Darstellung des Legierungseinflusses zu erlangen, wurde die Aufkohlung in Acetylen mit geringen Volumenströmen durchgeführt, sodass eine lineare Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung sichtbar wird.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	15Cr12, 30Cr12, 30Cr6
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	7 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-29 werden die Verläufe der spezifischen Massenzunahme während der Aufkohlung bei 1050 °C für die jeweilige Legierung dargestellt. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie) sind aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt. Die Verläufe der spezifischen Massenzunahme von Proben aus drei Modelllegierungen weisen alle jeweils drei Bereiche unterschiedlicher Massenzunahme-Charakteristik auf. Zu Beginn der Aufkohlung erfolgt eine näherungsweise lineare, schnelle Massenzunahme der Proben, die nach etwa 120 Sekunden kontinuierlich an Geschwindigkeit verliert. Dieser Übergang erfolgt in ca. 45 Sekunden. Der Verlauf des dritten Bereichs folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion mit kontinuierlich abnehmender Steigung, die bis zum Ende der Aufkohlungssequenz andauert. Der 15Cr12 und der 30Cr12 weisen insbesondere am Ende der linearen Massenzunahme ein schroffes Übergangsverhalten auf. Der Bereich der langsamen Massenzunahme im Anschluss an den linearen Anfangsbereich weist im Vergleich zum 30Cr6 tendenziell eher ein lineares Verhalten auf.

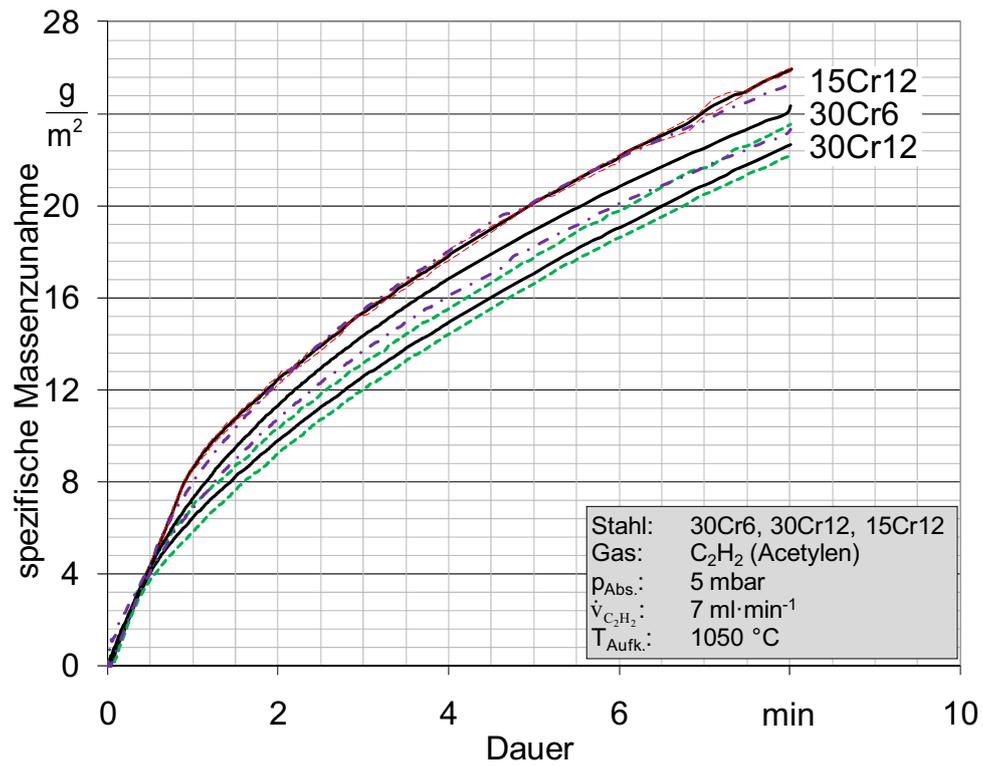


Abbildung 6-29: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von drei Modelllegierungen

6.1.4 Mehrsegmentaufkohlung

6.1.4.1 Wiederholtes Aufkohlen einer Probe

Die im Folgenden dargestellten Messungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluss des Kohlenstoffprofils auf die Kohlenstoffaufnahme während der Aufkohlung zu untersuchen. Für die Versuche wurden 2 mm dünne Proben aus 20MnCr5 angefertigt und wiederholt mit dem gleichen Zeit-Temperatur-Pfad und der gleichen Aufkohlungssequenz behandelt.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	7 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-30 werden die Verläufe der spezifischen Massenzunahme während der Aufkohlung einer 2 mm starken 20MnCr5 Probe bei 1050 °C für den jeweiligen Aufkohlungszyklus dargestellt. Es handelt sich jeweils um einen Einzelversuch.

Die spezifische Massenzunahme weist für alle Zyklen eine vergleichbare Charakteristik auf. Es fällt auf, dass mit zunehmender Aufkohlungszykluszahl eine starke Verkürzung des steilen Massenzunahmeverlaufes zu Beginn der Aufkohlung verbunden ist. Ab der 4. Wiederholung fällt der lineare Anstieg ganz weg. Die Steigung dieses Bereiches bleibt jedoch in jedem Versuch annähernd gleich. Weiterhin nimmt die Steigung des exponentiellen Bereiches in der dritten Phase der Aufkohlung kontinuierlich ab.

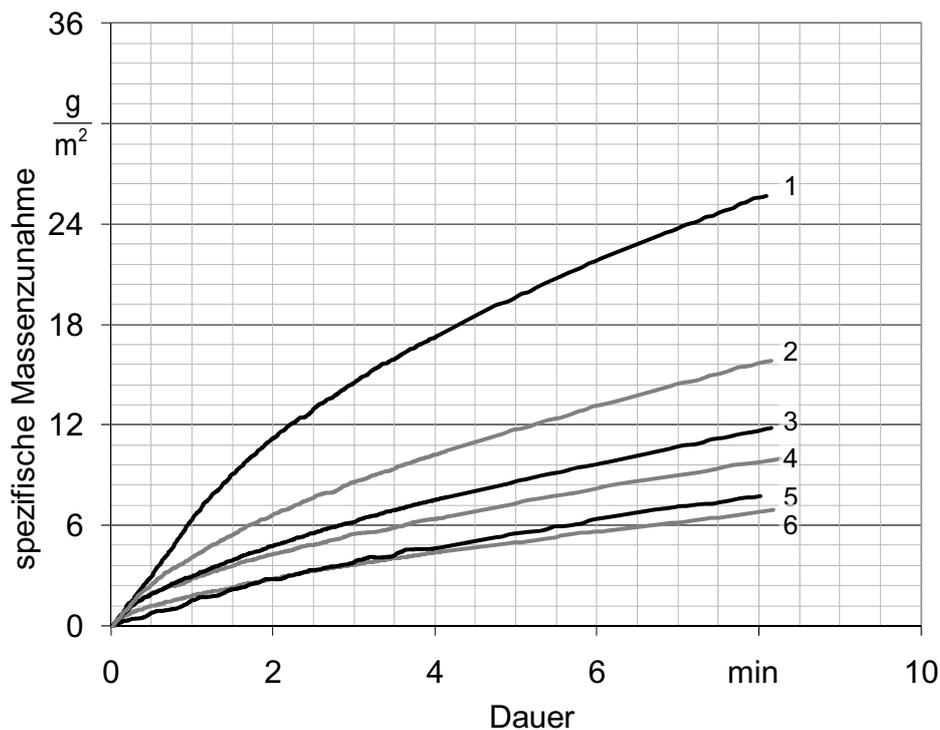


Abbildung 6-30: Darstellung der Massenzunahmeverläufe bei der Niederdruckaufkohlung in 6 aufeinander folgenden Zyklen

6.1.4.2 Darstellung der Massenzunahme während der Aufkohlung in mehreren Segmenten

Mit dem Ziel, die Entwicklung der Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5 während eines in mehrere Aufkohlungs- und Diffusionszyklen unterteilte Prozesses zu untersuchen, wurde ein Prozess ausgewählt, der mit drei Wiederholversuchen in der Thermowaage abgesichert wurde. Die Untersuchung wurde bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C mit Acetylen als Kohlenstoffspender durchgeführt.

Das Aufkohlungsprogramm teilt sich - wie schematisch in Abbildung 6-31 dargestellt - in vier Segmente mit zwei Aufkohlungssequenzen auf. Es wird zunächst auf Aufkohlungstemperatur erwärmt und gehalten, um einen Temperatúrausgleich in der Probe und Anlage zuzulassen. Anschließend erfolgt die Aufkohlung für 3 Minuten und eine Diffusion für 25 Minuten. Hieran schließt sich eine Aufkohlung für 2 Minuten und eine Diffusion für 35 Minuten an. Im letzten Schritt wird die Thermowaage und die Probe bei 1 bar Stickstoff und einem Volumenstrom von ca. 2 l·min⁻¹ abgekühlt.

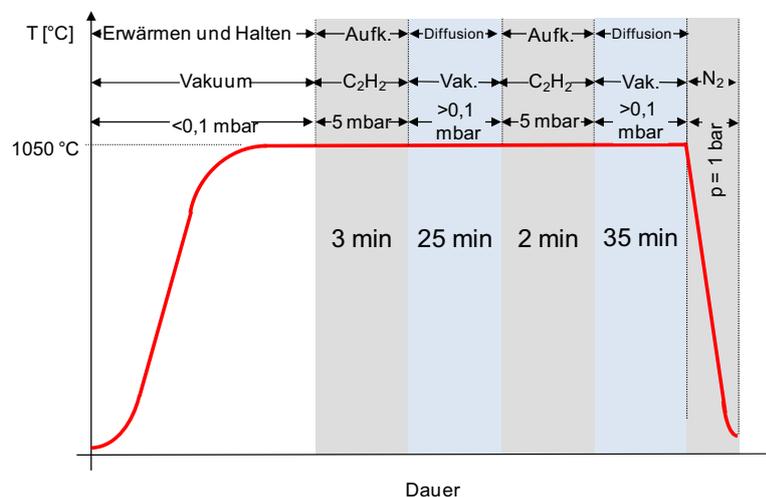


Abbildung 6-31: Schematische Darstellung des Prozessablaufs bei der Aufkohlung von 20MnCr5 in 2 Aufkohlungssegmenten in der Thermowaage

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Acetylen, C ₂ H ₂
Kohlenstoffspender:	Acetylen, C ₂ H ₂
Volumenstrom:	7 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Diffusionsatmosphäre:	„Vakuum“
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-32 werden die Verläufe der spezifischen Massendifferenz für die jeweilige Aufkohlungstemperatur dargestellt. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie) sind aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt.

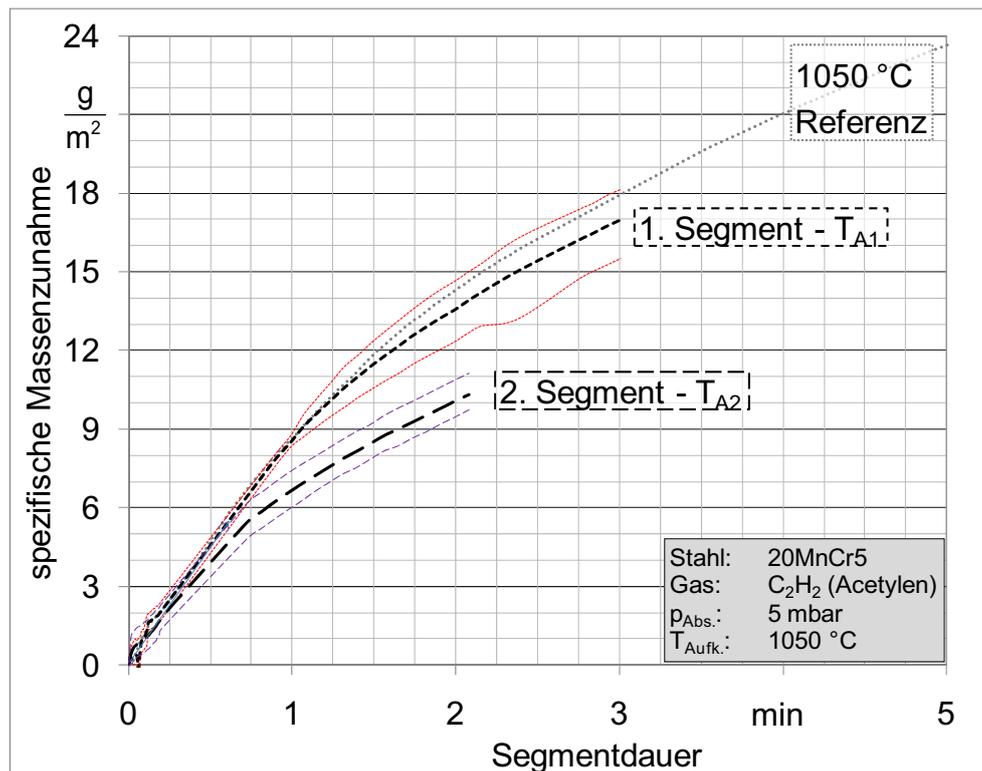


Abbildung 6-32: Darstellung der mittleren, minimalen und maximalen Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 in 2 Aufkohlungssegmenten und 2 Diffusionssegmenten sowie Referenzmessung (siehe Kap. 6.1.2.1)

Die in Abbildung 6-32 dargestellten Verläufe der spezifischen Massenzunahme weisen eine vergleichbare Charakteristik auf. Die erste Aufkohlungssequenz verhält sich im Rahmen der Streuungen entsprechend den zuvor geschilderten Ergebnissen. Das zweite Aufkohlungssegment weist im Anfangsbereich dieselbe Massenzunahme auf. Die Massenzunahme knickt jedoch nach kurzer Zeit vom Verlauf des ersten Aufkohlungssegmentes ab und weist im weiteren Verlauf eine geringere Massenzunahme auf.

6.1.5 Korrelation des Verlauf der Massenzunahme während der Aufkohlung mit dem Gefüge in der Randschicht

Die im Folgenden dargestellten Versuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, eine Korrelation zwischen den charakteristischen Punkten der Massenzunahmeverläufe und dem sich in der Randschicht der Proben nach der Abkühlung einstellenden Kohlenstoffgehalt und Gefüge herzustellen.

6.1.5.1 Aufkohlung bei 940 °C

Die folgenden Ergebnisse wurden an Proben aus 20MnCr5, die bei 940 °C in der Thermo- waage im Niederdruck aufgekocht wurden erzeugt. Im Anschluss an die Versuche wurde an den Proben mittels GD-OES die oberflächennahe Kohlenstoffverteilung bestimmt und im Anschluss in der Metallografie das Gefüge der Randschicht dokumentiert.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C ₃ H ₈
Kohlenstoffspender:	Propan, C ₃ H ₈
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	940 °C

In Abbildung 6-33 werden die Verläufe der spezifischen Massenzunahme für die Aufkohlung in Propan bei 940 °C dargestellt. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie) sind aus mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt. An dem Verlauf der mittleren spezifischen Massenzunahme sind 3 Punkte markiert, an denen die Versuche beendet wurden. Für den Versuch mit einer Aufkohlungsdauer von 29 Sekunden und 47 Sekunden ist die Massenzunahme noch linear. Der durchschnittliche spezifische Massenstrom beträgt hier ca. 220 g·(m²·h)⁻¹. Der Versuchspunkt bei 124 Sekunden befindet sich am Ende des Übergangs zum exponentiellen Endbereich.

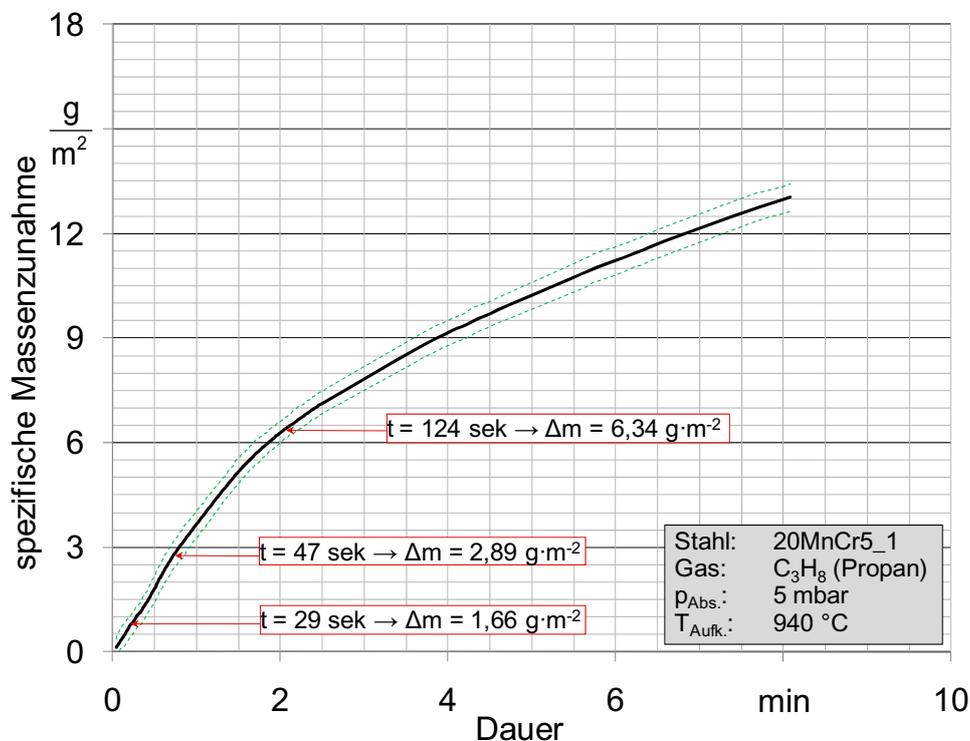


Abbildung 6-33: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 940 °C; Eingetragen sind Wertepaare bei denen die Versuche beendet wurden (nach [Stb04])

In Abbildung 6-34 sind die an den entsprechenden Proben im Anschluss an die Versuche mittels GD-OES gemessenen Kohlenstofftiefenverläufe dargestellt. Mit zunehmender Prozessdauer kann ein zunehmender Randkohlenstoffgehalt in der Probe festgestellt werden. Weiterhin ist erkennbar, dass auf den ersten 2 μm ein deutlicher Abfall des Kohlenstoffgehaltes vorliegt. Dies ist auf Entkohlungseffekte in der Kühlphase, während der Stickstoff in die Anlage strömt, zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Entkohlung nur bei den Proben mit einer Prozessdauer von 29 und 47 Sekunden zu erkennen ist. Vermutlich hat die Bildung von Carbiden zum Ende der Aufkohlungsphase von 124 Sekunden dazu geführt, dass eine Effusion von Kohlenstoff durch eine Entkohlungsreaktion an der Probenoberfläche verhindert oder verringert wurde.

Ein unmittelbarer Rückschluss auf den Randkohlenstoffgehalt zum Ende der Aufkohlungsphase ist aufgrund der Ergebnisse der GD-OES jedoch nicht möglich. Aus den Zeit-Temperatur-Verläufen der Versuche kann abgeleitet werden, dass die Probe nach Versuchsende noch einer unvermeidlichen Diffusionsphase unterzogen wird. Die Probe verbleibt noch für wenige Sekunden bei 940 °C, bevor die Abkühlung innerhalb von 90 Sekunden auf ca. 500 °C erfolgt. Folglich ist noch eine Diffusionsdauer vorhanden, in der das Kohlenstoffprofil abflachen kann.

Das Gefüge in der Randschicht der Proben wird in Abbildung 6-35 dargestellt. Hierzu wurde ein Querschliff der Proben angelegt und HNO_3 geätzt. Das in der aufgekohlten Randschicht vorliegende Gefüge besteht im Wesentlichen aus Perlit. Das Gefüge des nicht aufgekohlten Kernbereichs der Probe setzt sich aus Ferrit und Perlit zusammen. Die Stärke der aufgekohlten Randschicht wächst entsprechend der Prozessdauer an. In Abbildung 6-36 ist ein Gefügebild der Probenrandschicht dargestellt, die einer Aufkohlung von 124 Sekunden unterzogen wurde. Neben der perlitischen Matrix sind zwei Formen von Carbidausscheidungen zu erkennen. Zum einen ist auf den Korngrenzen ein Carbidnetzwerk erkennbar, das durch eine zusätzliche Natriumpikratätzung sichtbar gemacht wurde (siehe Abbildung 6-37). Die auf den ersten 30 μm in der Randschicht erkennbare voreutektoide Carbidausscheidung auf den Korngrenzen wurde vermutlich während der Abkühlung gebildet. In Abbildung 6-36 sind unmittelbar an der Oberfläche Carbide erkennbar, die nicht auf eine voreutektoide Ausscheidung zurückzuführen sind.

Der Ort der Ausscheidungen deutet auf zwei unterschiedliche Mechanismen der Ausscheidungsbildung hin. Das auf den Korngrenzen befindliche Carbidnetzwerk ist auf die Ausscheidungsbildung während der Abkühlung zurückzuführen, während die Carbide an der Oberfläche und im Korninneren vermutlich auf eine lokale Übersättigung im Prozess zurückzuführen sind.

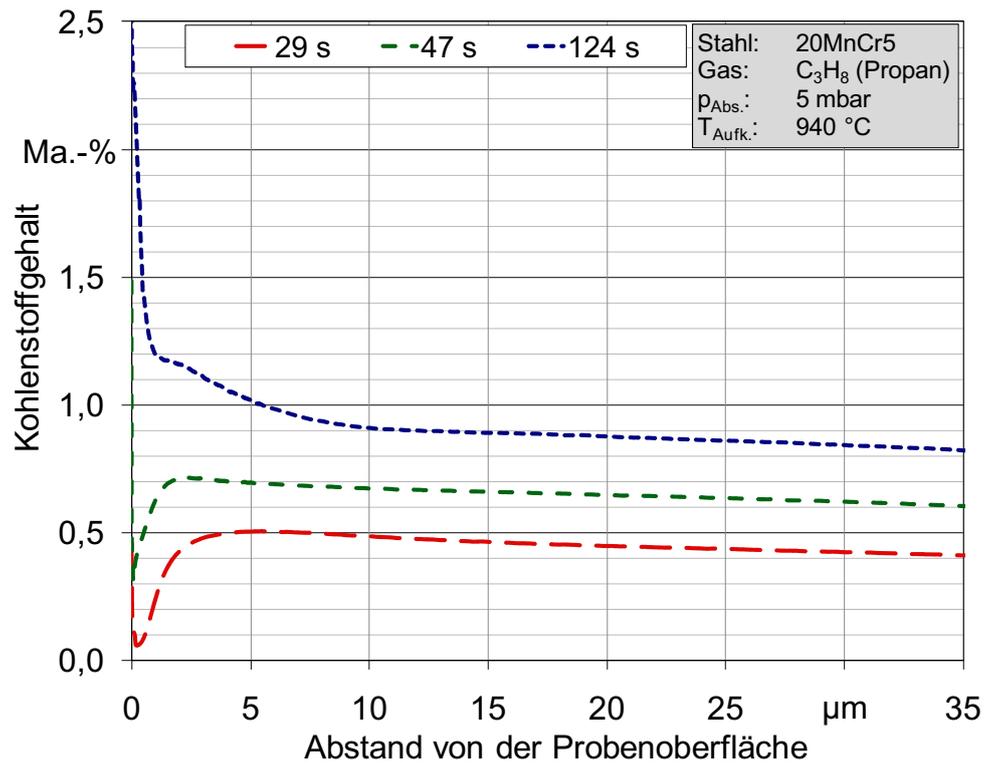
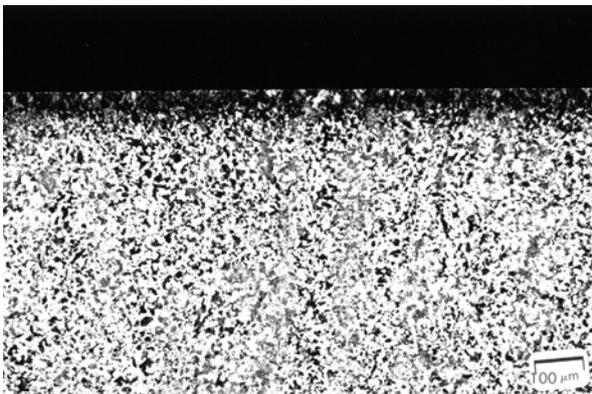
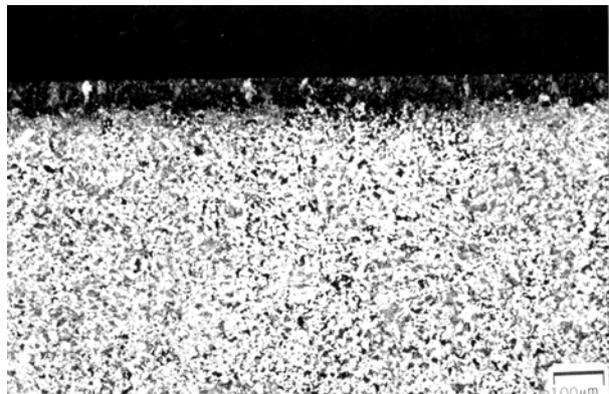


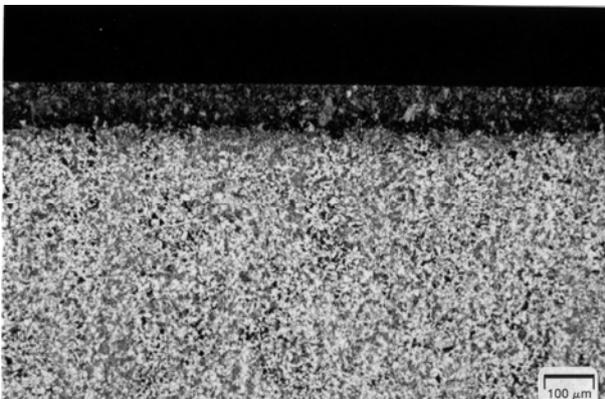
Abbildung 6-34: Darstellung der mittels GD-OES bestimmten Kohlenstoffverteilung in der Randschicht der Proben aus den 940 °C Versuchen



t = 29 Sekunden



t = 47 Sekunden



t = 124 Sekunden

Abbildung 6-35: Gefügebilder der Probenrandschicht nach der Aufkohlung und Abkühlung [3% alk. HNO₃ - RT]

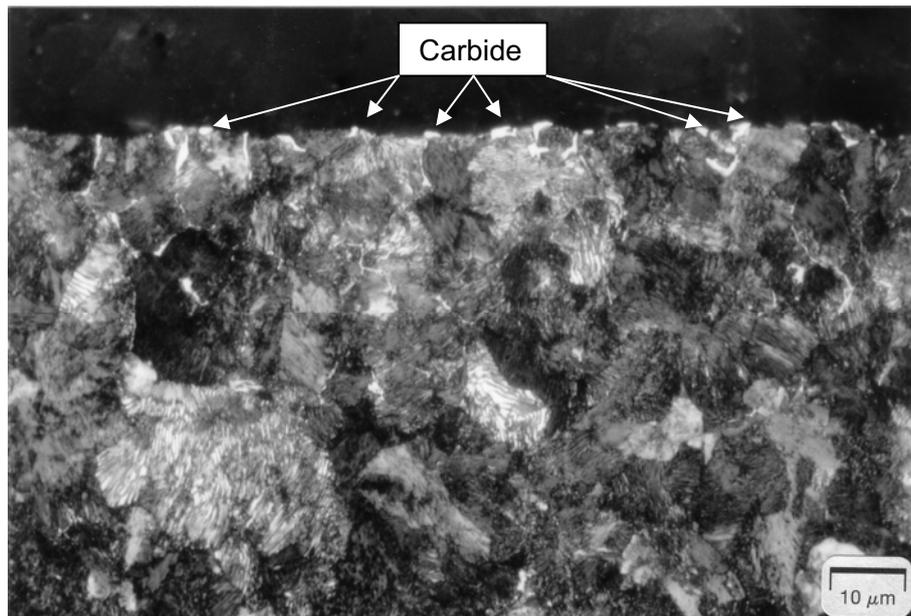


Abbildung 6-36: Auf Carbide geätzte Probenrandschicht nach der Aufkohlung für 124 Sekunden und Abkühlung [3% alk. HNO₃ RT]

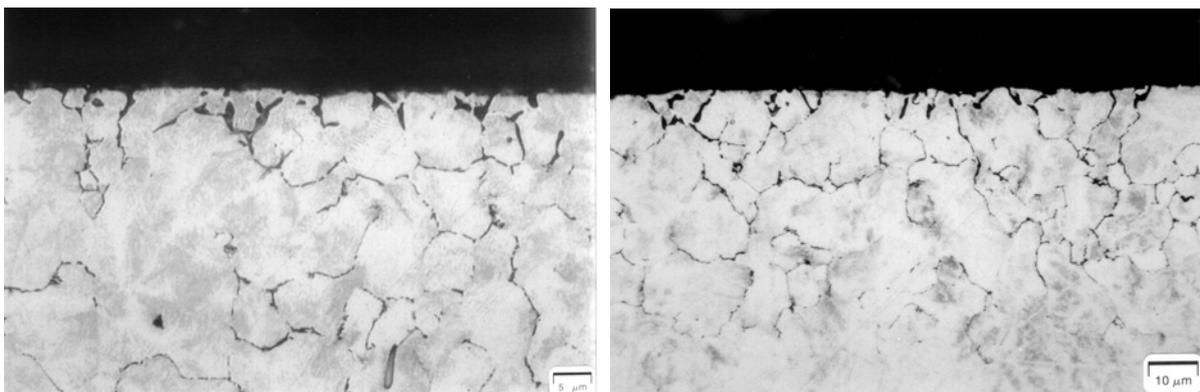


Abbildung 6-37: Auf Carbide geätzte Probenrandschicht nach der Aufkohlung für 124 Sekunden und Abkühlung [Natriumpikrat 60 °C]

6.1.5.2 Aufkohlung bei 1050 °C

Die folgenden Ergebnisse zeigen die Massenzunahme von Proben aus 20MnCr5, die bei 1050 °C in der Thermowaage mit Propan niederdruckaufgekocht wurden. Im Anschluss an die Versuche wurde an den Proben mittels GD-OES die oberflächennahe Kohlenstoffverteilung bestimmt und in der Metallografie das Gefüge der Randschicht dokumentiert.

Parameter der Versuche:

Werkstoff:	20MnCr5_1
Aufkohlungsatmosphäre:	Propan, C ₃ H ₈
Kohlenstoffspender:	Propan, C ₃ H ₈
Volumenstrom:	10 ml·min ⁻¹
Druck:	5 mbar
Aufkohlungstemperatur:	1050 °C

In Abbildung 6-38 werden die Verläufe der spezifischen Massenzunahme für die Aufkohlung mit Propan bei 1050 °C dargestellt. Die Mittelwerte (durchgezogene Linie) sind aus

mindestens drei Wiederholversuchen gebildet und werden mit minimalem und maximalem Verlauf (unterbrochene Linie) dargestellt. An dem Verlauf der mittleren spezifischen Massenzunahme sind 4 Punkte markiert, an denen Versuche beendet wurden. Für den Versuch mit einer Aufkohlungsdauer von 31 Sekunden und 65 Sekunden ist die Massenzunahme noch linear. Der durchschnittliche spezifische Massenstrom beträgt hier ca. $410 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. Der Versuchspunkt bei 108 Sekunden liegt etwa auf der Mitte des Übergangsbereichs. Der Versuchspunkt bei 150 Sekunden befindet sich am Ende des Übergangs zum exponentiellen Endbereich.

In Abbildung 6-39 sind die an den entsprechenden Proben im Anschluss an die Versuche mittels GD-OES gemessenen Kohlenstoffverteilungen dargestellt. Mit zunehmender Prozessdauer kann ein erhöhter Randkohlenstoffgehalt in der Probe festgestellt werden. Es ist aber deutlich erkennbar, dass die Aufkohlungsdauer von 150 Sekunden gegenüber 105 Sekunden zu keiner wesentlichen Steigerung des Randkohlenstoffgehaltes führte. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass eine Sättigung der Randschicht mit Kohlenstoff nach 108 Sekunden erreicht wurde und im Anschluss hauptsächlich Kohlenstoff aufgenommen wurde, der in die Tiefe diffundierte. Der geringe Unterschied im Randkohlenstoffgehalt resultiert somit vermutlich aus der etwas größeren Menge an Carbiden in der Randschicht der Probe und an der (durch den flacheren Gradienten) langsameren Diffusion.

Weiterhin ist erkennbar, dass bei der 31 Sekunden lang aufgekohlten Probe auf den ersten $3 \mu\text{m}$ ein Abfall des Kohlenstoffgehaltes vorliegt. Dies ist auf Entkohlungseffekte, die in der Kühlphase stattfinden, zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Entkohlung nur bei der Probe mit einer Prozessdauer von 31 Sekunden zu erkennen ist. Vermutlich hat die Bildung von Carbiden zum Ende der Aufkohlungsphase von 65 Sekunden dazu geführt, dass eine Effusion von Kohlenstoff durch eine Entkohlungsreaktion an der Probenoberfläche verhindert oder verringert wurde.

Ein unmittelbarer Rückschluss auf den Randkohlenstoffgehalt zum Ende der Aufkohlungsphase ist aufgrund der Ergebnisse der GD-OES jedoch nicht möglich. Aus den Zeit-Temperatur-Verläufen der Versuche kann abgeleitet werden, dass die Probe nach Versuchsende noch einer unvermeidlichen Diffusionsphase unterzogen wird. Die Probe verbleibt noch für wenige Sekunden auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, bevor die Abkühlung innerhalb von 300 Sekunden auf ca. $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt. Folglich verbleibt noch ausreichend Zeit, um Kohlenstoff durch Diffusion in die Tiefe zu transportieren und das Kohlenstoffprofil abzuflachen.

Das Gefüge in der Randschicht der Proben wird in Abbildung 6-40 dargestellt. Hierzu wurde ein Querschliff der Proben angelegt und Salpetersäure geätzt. Die aufgekohlte Randschicht zeigt im Wesentlichen Perlit. Das Gefüge des nicht aufgekohlten Kernbereichs der Probe setzt sich aus Ferrit und Perlit zusammen. Die Stärke der aufgekohlten Randschicht wächst entsprechend der Prozessdauer an. In Abbildung 6-41 sind zwei Gefügebilder der unmittelbaren Randschicht dargestellt. Man erkennt auf den ersten $30 \mu\text{m}$ vom Rand eine voreutektoide Carbidausscheidung auf den Korngrenzen. Die für 150 Sekunden aufgekohlte Probe weist neben dem carbidnetzwerk auf den Korngrenzen einige flache Carbidausscheidungen auf der Oberfläche auf.

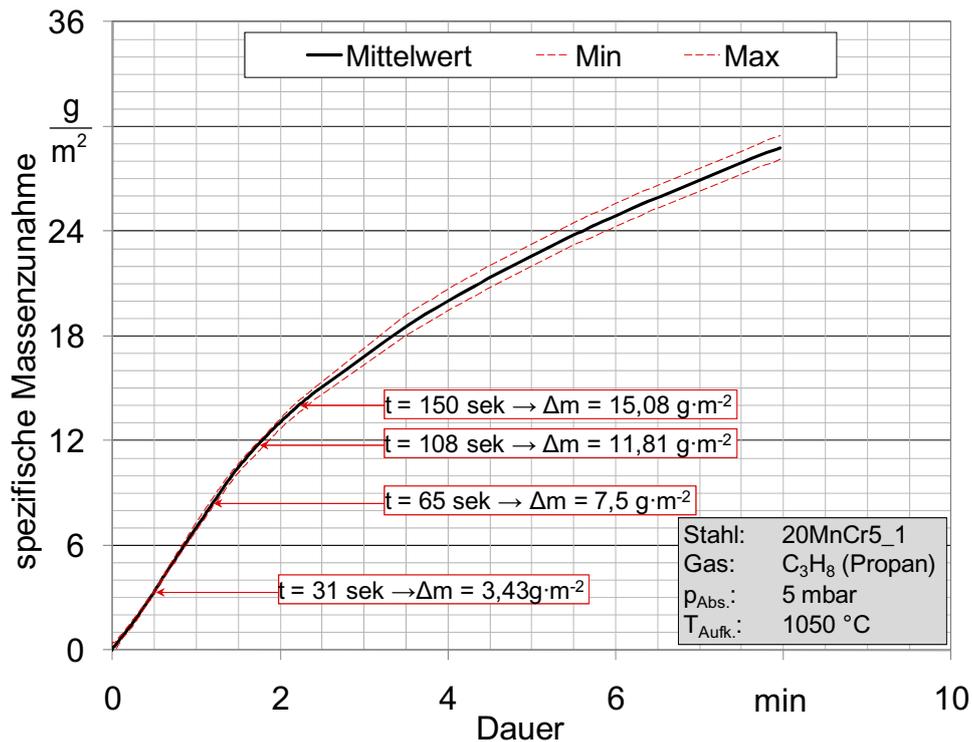


Abbildung 6-38: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 1050 °C; Eingetragen sind Wertepaare, bei denen der Versuch beendet wurde (nach [Stb04])

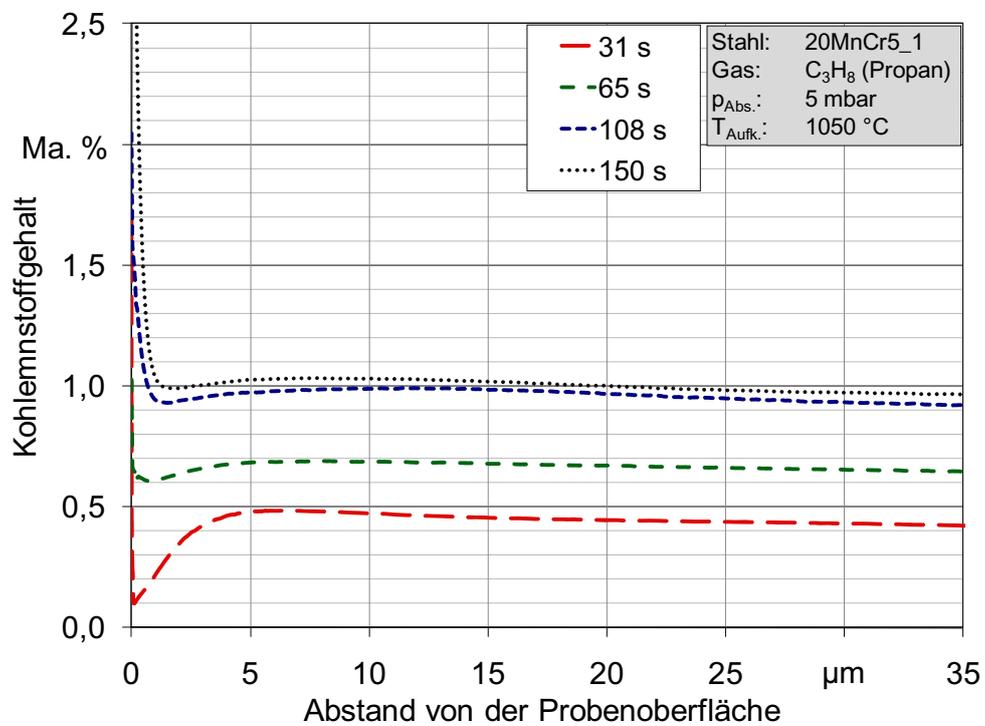
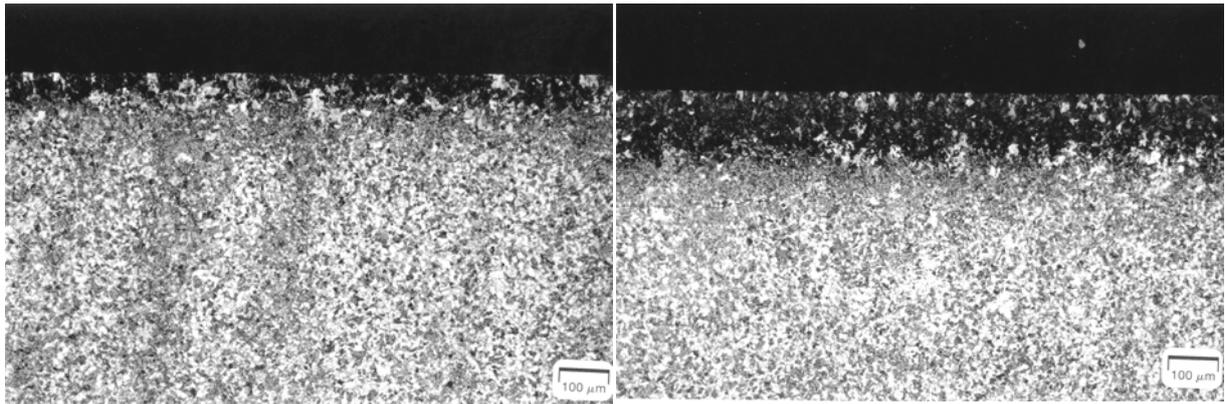
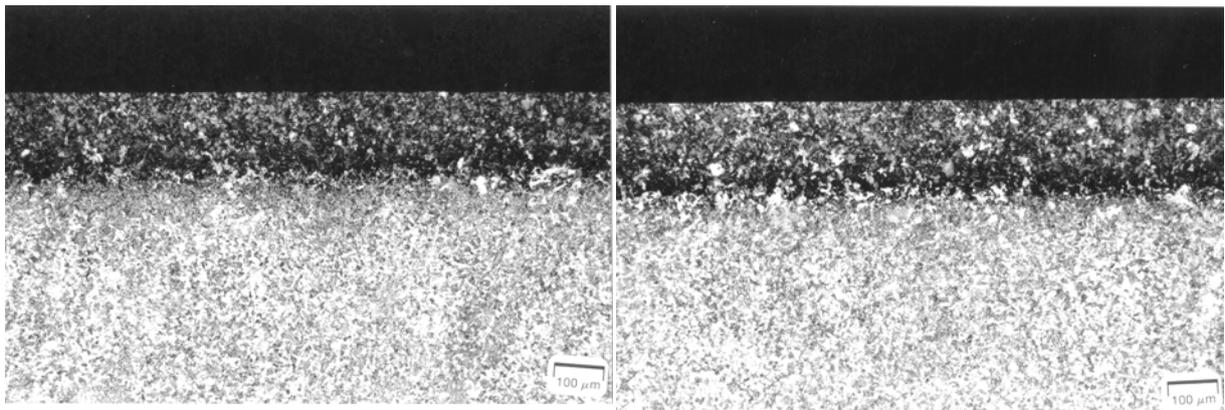


Abbildung 6-39: Darstellung der mittels GD-OES bestimmten Kohlenstoffverteilung in der Randschicht der Proben aus den 1050 °C Versuchen



t = 31 Sekunden

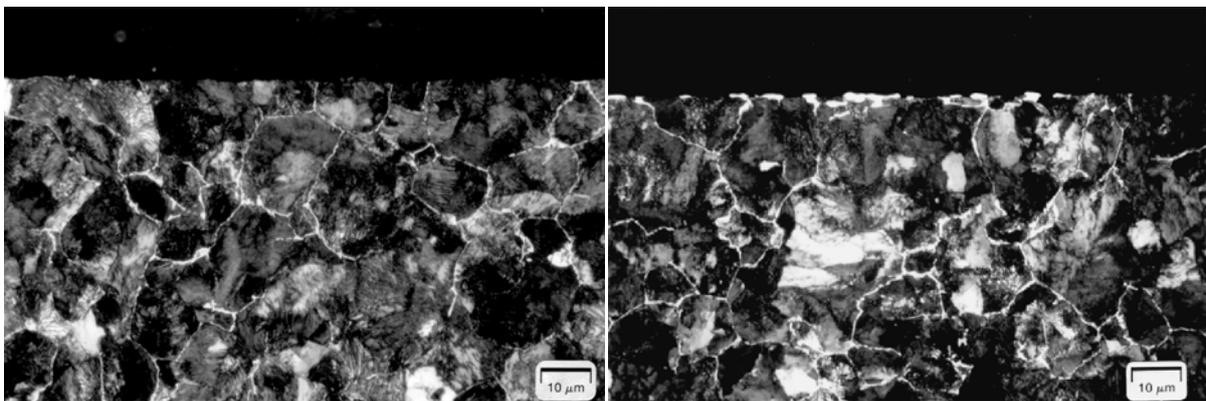
t = 65 Sekunden



t = 108 Sekunden

t = 150 Sekunden

Abbildung 6-40: Gefügebilder der Probenrandschicht nach der Aufkohlung und Abkühlung [3% alk. HNO₃ RT]



t = 108 Sekunden

t = 150 Sekunden

Abbildung 6-41: Gefüge der Probenrandschicht nach der Aufkohlung für 108 und 150 Sekunden und Abkühlung [3% alk. HNO₃ RT]

7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Thermowaage

Die folgenden Abschnitte greifen die Versuche des Kapitels 6.1 auf und verknüpfen die verschiedenen Untersuchungen. Hierbei wird ein Teil der Ergebnisse in direkten Gegenüberstellungen bezüglich der Einflüsse von Parametervariationen auf die Aufkohlungskinetik bewertet.

7.1 Ablauf der Aufkohlung in einem Segment ohne Diffusion

Das Ziel der Parametervariationen mit nur einem Aufkohlungssegment ist es, eine Vielzahl von Einflussparametern für weitere Untersuchungen aufzuzeigen. Die vorrangigen Ergebnisse der Versuche sind die während der Aufkohlung in der Thermowaage aufgezeichneten Gewichtsverläufe bzw. deren abgeleitete Verläufe der spezifischen Massenzunahme. Anhand der Ergebnisse und der Anpassung von Funktionen an dieses Ergebnis wird die Grundlage geschaffen, Berechnungen des auf die Probe übertragenen Kohlenstoffmassenstroms durchzuführen. Damit wird es möglich, Kohlenstofftiefenprofile in einer Diffusionssimulation zu berechnen. Der spezifische Kohlenstoffmassenstrom als Funktion der Aufkohlungsdauer kann als Randbedingung 2. Art an der Oberfläche der Probe angenommen werden.

7.1.1 Gestalt der spezifischen Massenzunahmeverläufe

In Abbildung 7-1 ist ein Diagramm als Beispiel für die sich ergebenden Verläufe der spezifischen Massenzunahme während der Aufkohlung gegeben (vgl. Kapitel 6.1.1.1). Entsprechend der von Kopietz [Kop54] dargestellten Einteilung verschiedener Aufkohlungsatmosphären und deren Auswirkung auf das ausgebildete Kohlenstofftiefenprofil, wurden die zutreffenden Bilder den drei Bereichen im Verlauf zugeordnet. Die Verläufe können als stetige Funktionen mit unterschiedlichen Steigungen beschrieben werden. Die Aufkohlung mit Acetylen - gegenüber der mit Propan - unterscheidet sich nur durch den fehlenden linearen Bereich zu Beginn der Aufkohlung. Es findet eine kontinuierliche Verringerung der Steigung bis zum Ende der Aufkohlung statt, die in ihrer Form einer exponentiellen Sättigungsfunktion folgt.

Folgende qualitative Aussagen können über die in Abbildung 7-1 eingezeichneten Bereiche und die dort vorliegenden Kohlenstoffmassenströme getroffen werden:

- (1) Der Kohlenstoffübergang ist am Anfang des Aufkohlungssegments am größten und führt innerhalb kurzer Zeit zu einer großen Massensteigerung der Proben. Der lineare Anfangsbereich ist stark temperaturabhängig. Sein Auftreten ist für die beiden Aufkohlungsgase Propan und Acetylen gasvolumenstromabhängig.
- (2) Die aufgenommene Kohlenstoffmenge am Ende des linearen Anfangsbereiches ist stark mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft. Mit steigender Temperatur wird der Diffusionskoeffizient größer. Weiterhin steigt der Kohlenstoffsättigungsgehalt des Austenits, weshalb ein steilerer Gradient des Kohlenstoffs in der Randschicht möglich ist. Hieraus resultiert, dass der Zeitpunkt und die aufgenommene Kohlenstoffmenge, bei der eine Sättigung des Austenits eintritt, mit zunehmender Temperatur zu späteren Zeiten und größeren Massenzunahmen verschoben wird (siehe Kap. 7.1.3).

- (3) Im Anschluss an den Übergangsbereich folgt die Massenzunahme der Proben mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit. Dominiert wird dieser Bereich durch das Vermögen der Proben, Kohlenstoff aus der Atmosphäre, durch z. B. Diffusion, in den Kern zu transportieren. Ein weiterer Einfluss ist die Fähigkeit des Stahls, Carbide zu bilden und hierdurch zusätzlich Kohlenstoff aufzunehmen.

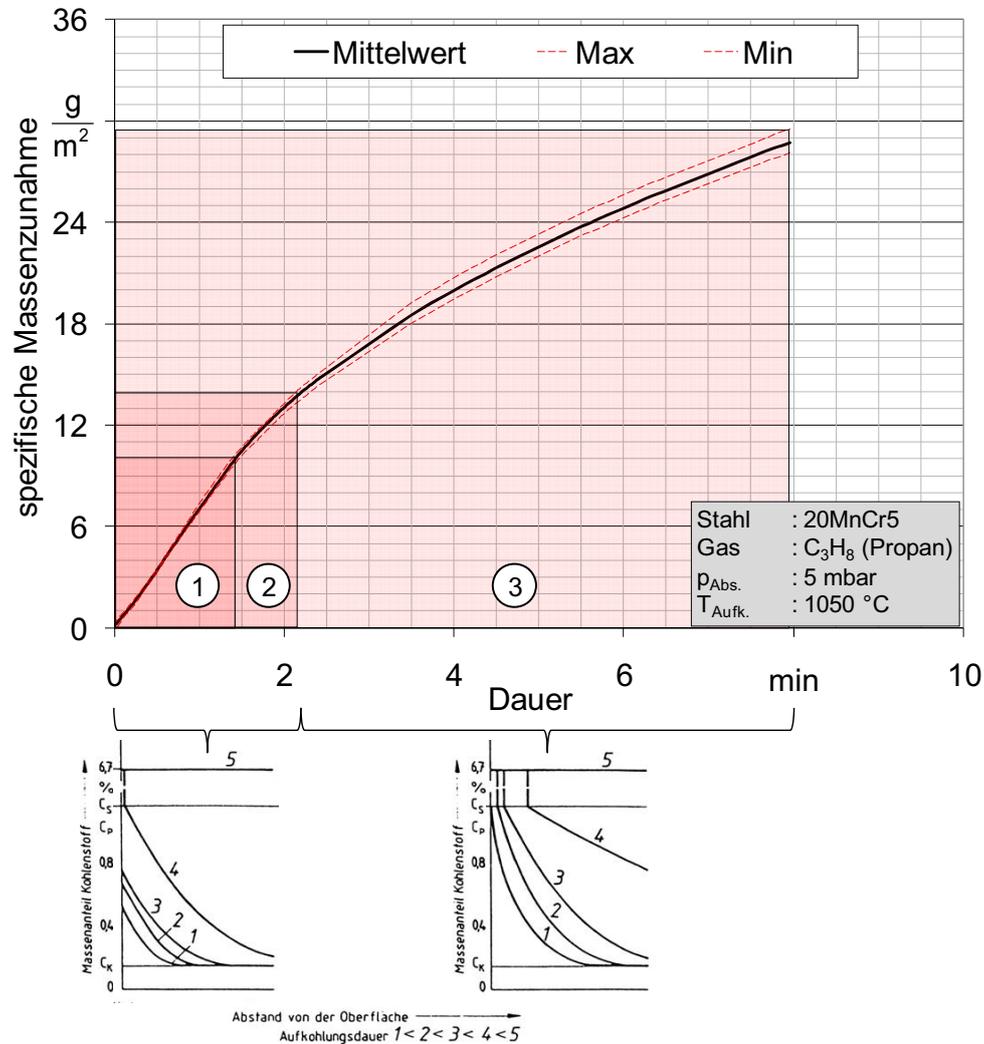


Abbildung 7-1: Darstellung des Mittelwerts der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 1050 °C mit Propan mit Zuordnung zu den Phasen der schematischen Einteilung nach Kopietz [Kop54]

7.1.2 Beschreibung der Massenzunahmeverläufe durch mathematische Funktionen

Eine zentrale Aufgabe der Auswertung der gemessenen Massenzunahmeverläufe ist die Aufstellung von mathematischen Funktionen zur Beschreibung der gemessenen Massenzunahmeverläufe, um eine Verwendung in z. B. einer Simulation zu ermöglichen. In Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3 sind diese angepassten Funktionen mit ihren Gleichungen dargestellt. Die besten Resultate in der Anpassung lassen sich mit folgender Exponentialfunktion herstellen:

$$g = \frac{1}{C} e^{([t+t_0]A)^B} - D \quad [\text{Gl. 7-1}]$$

Die Parameter A bis D und t_0 müssen unter Zuhilfenahme der gemessenen Verläufe in einem iterativen Prozess angepasst werden.

Die Massenzunahme bei der Aufkohlung mit Propan kann aufgrund des linearen Anstiegs zu Beginn der Aufkohlung nur ansatzweise nachgebildet werden. Die dargestellte Funktion ist in diesem Bereich nur näherungsweise angepasst und liefert zu hohe Massenströme. Die Anpassung für die Massenzunahme bei der Aufkohlung mit Acetylen ist zumeist gut möglich (s. Abbildung 7-3). Für die angepassten Funktionen ist der Gültigkeitsbereich von $0 \leq t \leq 8$ Minuten zu beachten. Eine Überschreitung dieser Grenzen kann zu Abweichungen der Berechnungen führen.

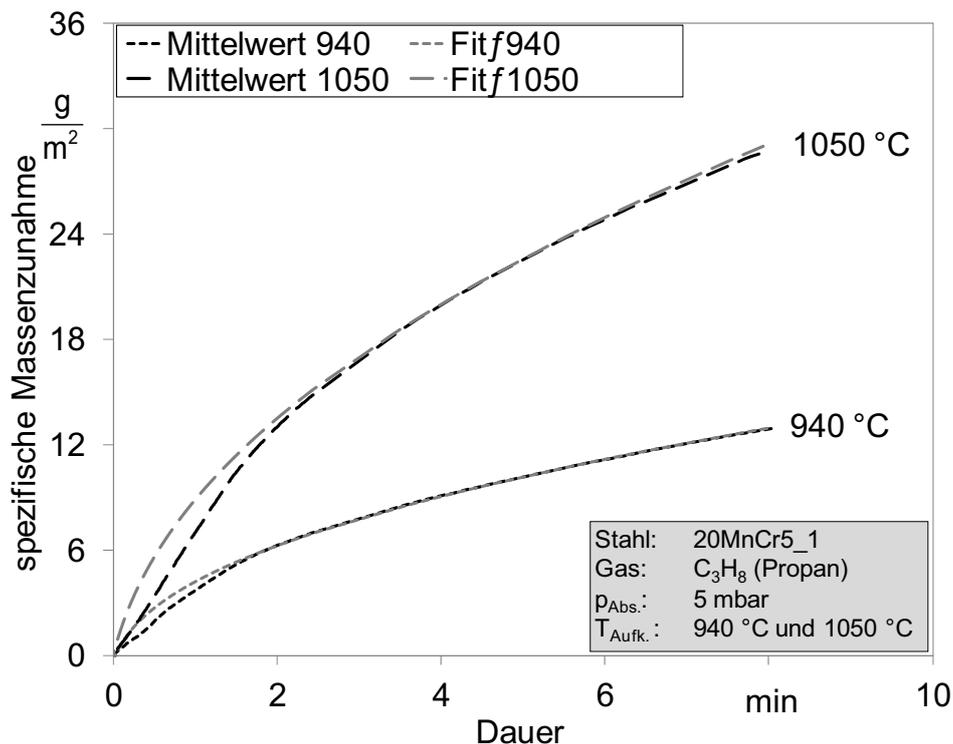


Abbildung 7-2: Darstellung des mittleren Gewichtsverlaufs bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 940 °C und 1050 °C mit Propan und daran angepasste Funktionen

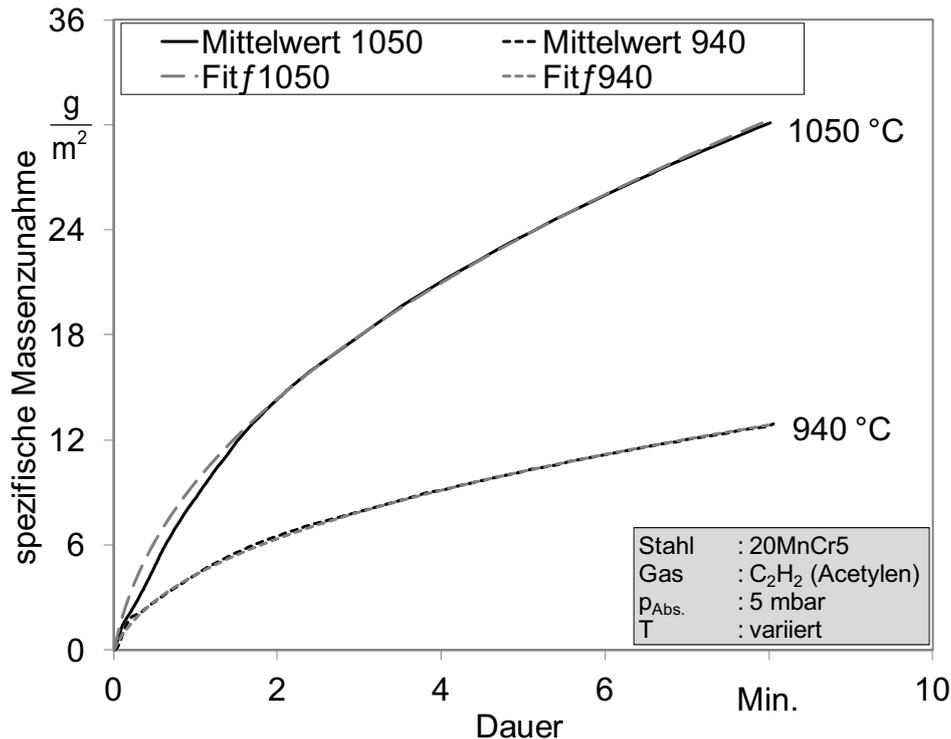


Abbildung 7-3: Darstellung des mittleren Gewichtsverlaufs bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 940 °C und 1050 °C mit Acetylen und daran angepasste Funktionen

Es besteht die Möglichkeit, aus den Gewichtsfunktionen durch Differenzieren Massenstromgleichungen zu berechnen. Die Funktionen sind weiterhin alle vom Typ einer Exponentialfunktion:

$$\dot{m} = \frac{AB}{C} \frac{e^{([t+t_0]A)^B}}{([t+t_0]A)^{(1-B)}} \quad [\text{Gl. 7-2}]$$

In Abbildung 7-4 und Abbildung 7-5 sind die Verläufe der Massenstromfunktionen dargestellt. Für die Acetylenaufkohlung, die mit einer hohen Kohlenstoffverfügbarkeit zu einer stetig steigenden Funktion geführt hat, kann die Massenstromfunktion gut nachgebildet werden. Der aus der Funktion berechnete spezifische Massenstrom der in Propan aufgekohlten Proben ist in den ersten Minuten überbewertet, da die lineare Steigung des Verlaufes durch die Exponentialfunktion nicht gut abgebildet werden kann. Zu Beginn der Aufkohlung in Propan lag bei den verwendeten Volumenströmen eine gewisse Unterversorgung vor, sodass die Massenzunahme direkt von der Kohlenstoffverfügbarkeit des Gases abhängt. Aus diesem Grund sind die spezifischen Massenströme zu Beginn der Aufkohlung zutreffender als konstant - wie in Abbildung 7-4 dargestellt - anzusetzen. Eine korrekte Darstellung dieser Massenströme bedarf somit einer für Teilbereiche definierten Funktion.

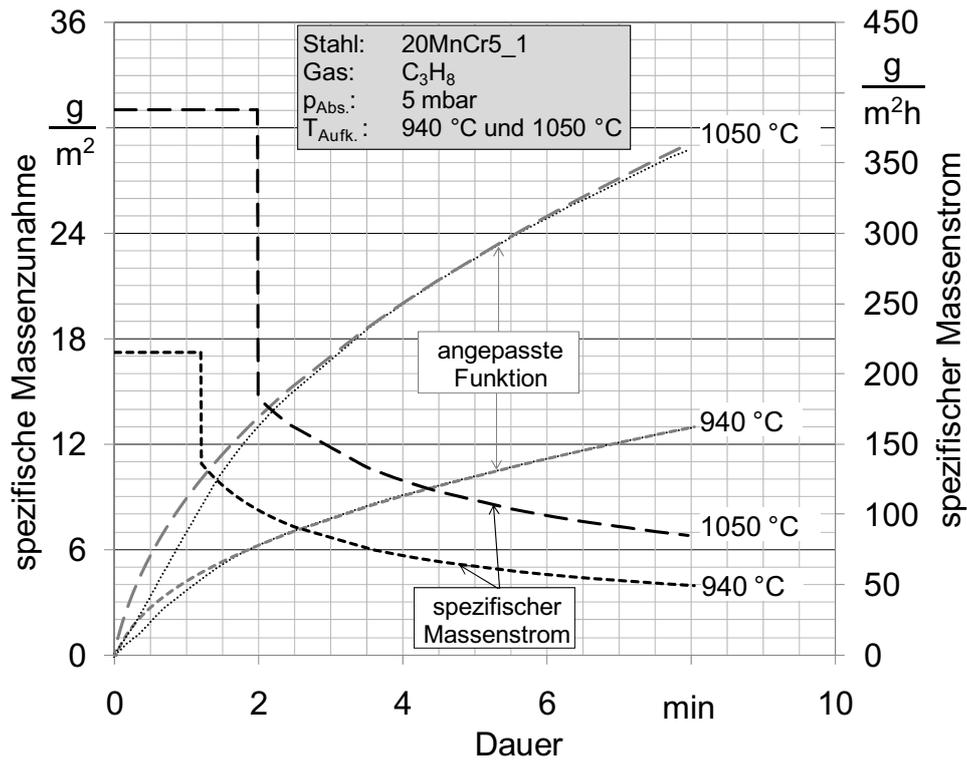


Abbildung 7-4: Darstellung der angepassten Funktionen und der daraus berechneten Verläufe des spezifischen Massenstroms bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 940 °C und 1050 °C mit Propan

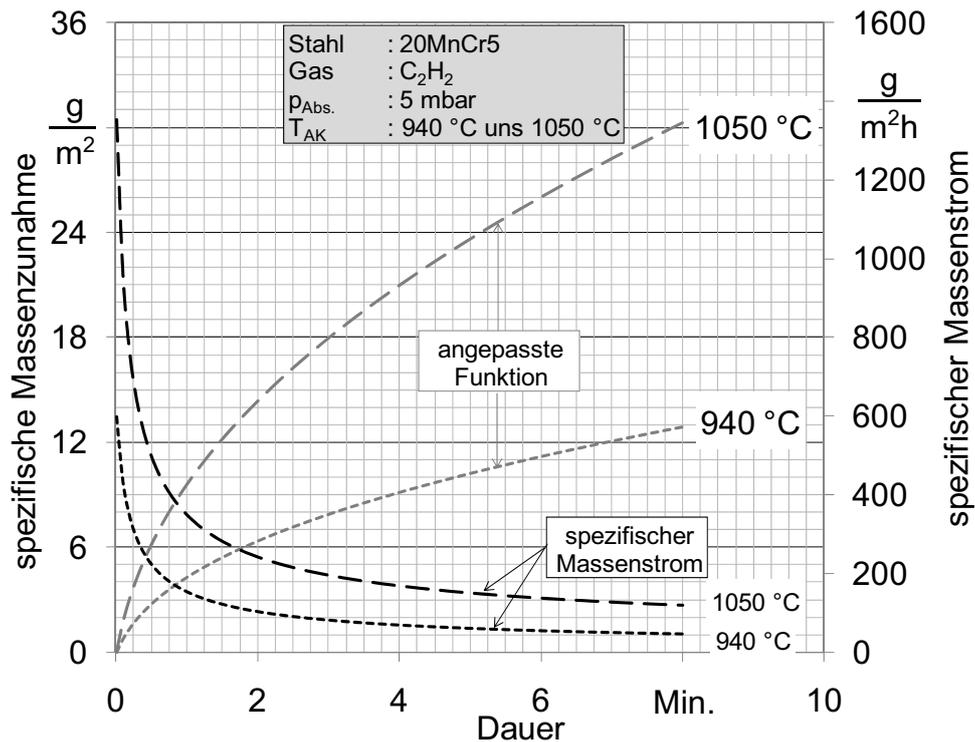


Abbildung 7-5: Darstellung der angepassten Funktionen und der daraus berechneten Verläufe des spezifischen Massenstroms bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 940 °C und 1050 °C mit Acetylen

7.1.3 Einfluss der Temperatur

Die Massenzunahme während der Niederdruckaufkohlung ist stark temperaturabhängig. In Abbildung 7-6 sind die während der Niederdruckaufkohlung mit Propan in der Thermowaage gemessenen Massenzunahmeverläufe für vier Temperaturen zwischen 940 °C und 1050 °C dargestellt. Man erkennt den Einfluss der Temperatur in allen drei Bereichen der Massenzunahmeverläufe. Bei der Niederdruckaufkohlung mit Propan fällt der deutliche Anstieg der mittleren Massenzunahme im linearen Bereich bei steigender Aufkohlungstemperatur auf. Bei der Aufkohlung mit Acetylen ist der Anstieg in gleicher Weise zu erkennen. Gegenüber der Aufkohlung mit Propan ist jedoch der Massenzunahmeverlauf in den ersten Sekunden nahezu identisch und unterscheidet sich erst im Anschluss anhand unterschiedlicher Steigungen. Im Anschluss an den schnellen Massenanstieg des Anfangsbereichs folgt ein Übergang zu einer deutlich langsameren Massenzunahme. Der Übergang verschiebt sich mit höheren Aufkohlungstemperaturen zu höheren Massen und größeren Aufkohlungsdauern. Der letzte Bereich folgt einer exponentiellen Sättigungsfunktion und weist eine kontinuierlich absinkende Massenzunahmegeschwindigkeit auf, die ebenfalls eine Abhängigkeit von der Aufkohlungstemperatur zeigt.

An den Verläufen der Massenzunahme bei der Aufkohlung mit Propan sind die Zeit- und Gewichtspunkte markiert, ab denen der mutmaßliche Übergangsbereich einsetzt (siehe Abbildung 7-6). Die bis zum Erreichen dieses Punktes erzielte Massenzunahme steigt mit der Temperatur an, wie in Abbildung 7-7 dargestellt ist. Bis zu einer Temperatur von 1020 °C ist die Korrelation nahezu linear, während sie im Anschluss eher einem Potenzgesetz folgt. Der Grund für die temperaturbedingten Unterschiede der Massenzunahmeverläufe sind in zwei

Bereichen zu suchen: Mit der Temperatur steigt, wie in Abbildung 2-25 dargestellt, die Sättigungsgrenze des Austenits an. Zwischen 940 °C und 1050 °C ist der Zusammenhang jedoch nahezu linear. Weiterhin ist bei der Massenzunahme bei der Propanaufkohlung ein kontinuierlicher Anstieg des Kohlenstoffmassenstroms mit der Temperatur festzustellen (siehe Abbildung 7-6), der sich ähnlich wie die Massenzunahme verhält. Folglich ist die Massenzunahme stark durch den Kohlenstoffübergang dominiert. Der Kohlenstoffübergang ist offensichtlich stark temperaturabhängig, was bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Gasumsetzung in für die Aufkohlung unwirksame Pyrolyseprodukte abnimmt. Dies korreliert mit Literaturangaben [Gra07], die besagen, dass die Umsetzung von Propan in Ethin mit der Temperatur steigt und die Aufkohlungswirkung der Atmosphäre steigt. Einen weiteren Einfluss nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit. Sie nimmt mit der Temperatur und dem Kohlenstoffgehalt zu - wie in Abbildung 7-8 dargestellt. Der Einfluss des Sättigungskohlenstoffgehalts auf die Diffusionsgeschwindigkeit ist in diesem Zusammenhang etwas geringer als der der Temperatur. Folglich nimmt vermutlich die Diffusionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur großen Einfluss auf die Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung.

Für die Acetylenaufkohlung sind diese Zusammenhänge ähnlich zu bewerten. Hier wird jedoch aufgrund des hohen Volumenstroms von $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ein Überangebot an Acetylen erzeugt, sodass aus der Atmosphäre kein wesentlicher Einfluss auf die Massenzunahme genommen wird. Folglich sind bei ausreichendem Gasangebot von Propan und Acetylen diffusionsgesteuerte Prozesse zu Beginn der Aufkohlung die wesentlichen Einflussfaktoren.

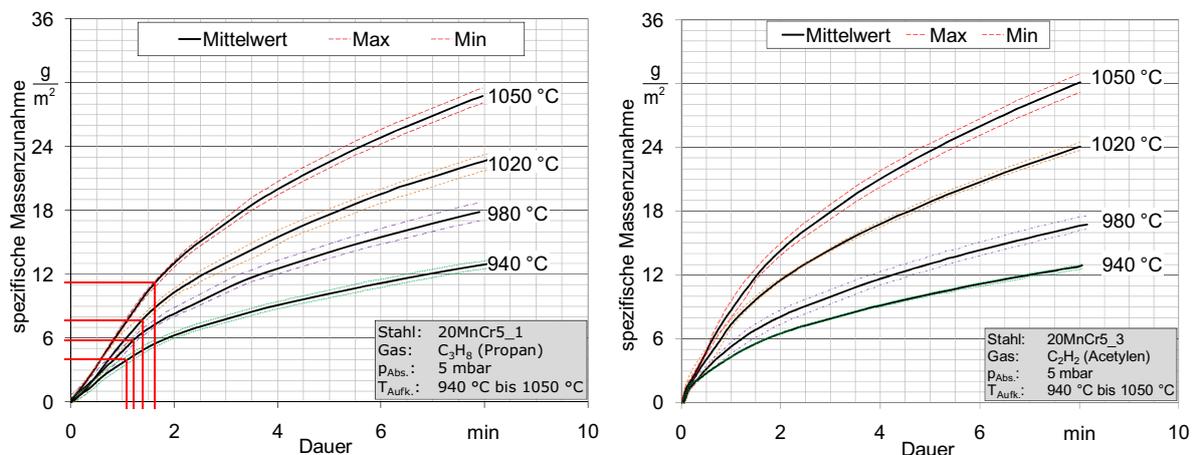


Abbildung 7-6: Darstellung der mittleren Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederruckaufkohlung von 20MnCr5 bei verschiedenen Temperaturen mit Propan und Acetylen

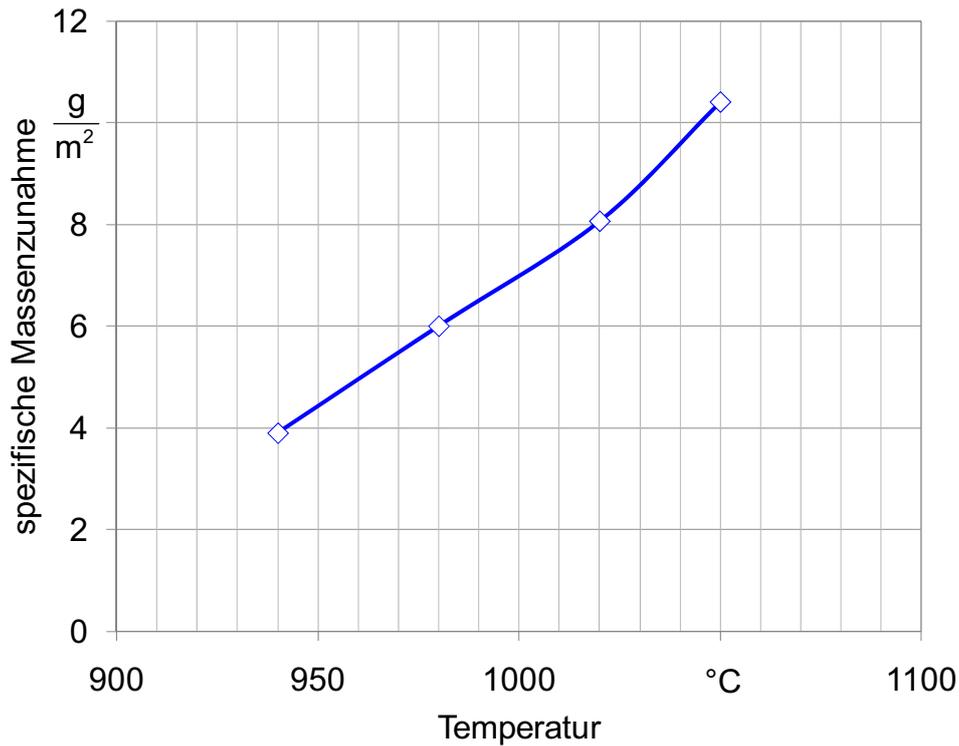


Abbildung 7-7: Massenzunahme bis zum Erreichen des Übergangsbereiches entsprechend Abbildung 7-6 bei der Aufkohlung mit Propan

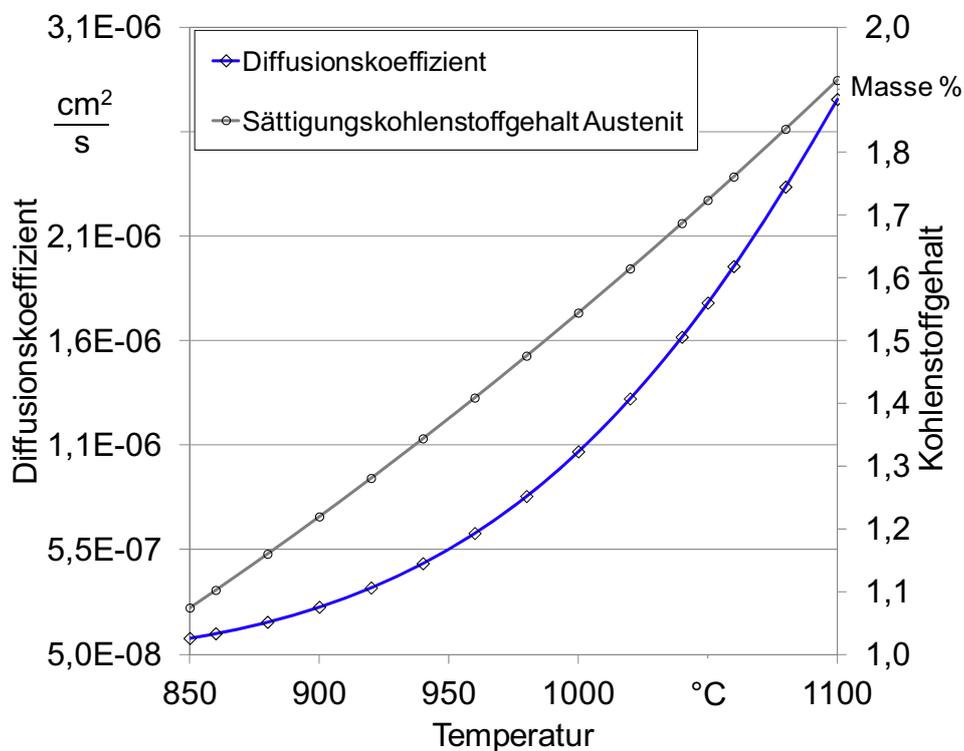


Abbildung 7-8: Sättigungsgrenze des Austenits gegenüber Graphit und Eisencarbid sowie Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Kohlenstoffgehalt und der Temperatur

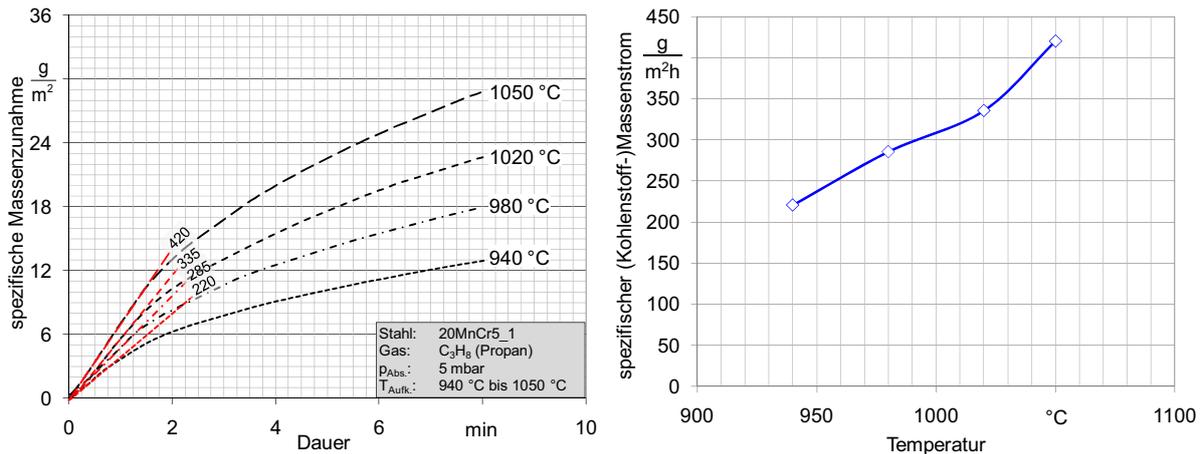


Abbildung 7-9: Darstellung der mittleren Gewichtsverläufe mit angedeuteter Steigungsgeraden bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei verschiedenen Temperaturen mit Propan und der durchschnittlichen Massenzunahme im linearen Anfangsbereich

7.1.4 Atmosphäreneinfluss auf die Kinetik der Aufkohlung

Einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik der Aufkohlung nehmen die in der Atmosphäre ablaufenden Transport- und Gasumsetzungsvorgänge. Gegenüber der Gasaufkohlung spielen Gleichgewichtsreaktionen bei der Niederdruckaufkohlung keine Rolle, da die Aufkohlungsatmosphäre in der Regel aus reinen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen und Inertgasen zusammengesetzt ist. Von Bedeutung sind hauptsächlich unidirektionale Reaktionen der Gasphase mit dem Werkstoff. Es wird nur Kohlenstoff aus der Gasphase auf die Stahloberfläche übertragen, eine Reaktion von im Austenit gelöstem Kohlenstoff mit der Gasphase ist unerheblich. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Kohlenstoffverfügbarkeit sind somit das zugeführte Gas, dessen Volumenstrom, der Druck und die in der Gasphase ablaufenden Umsetzungsvorgänge. Untersuchungsgegenstand sind folgende Parameter:

- Die Aufkohlungsgase Propan und Acetylen
- Der Absolutdruck des Aufkohlungsgases
- Der Volumenstrom des Aufkohlungsgases
- Die Zusammensetzung der Aufkohlungsatmosphäre

Im Folgenden werden die einzelnen Einflussfaktoren dargestellt und zusammengeführt.

7.1.4.1 Gegenüberstellung der Aufkohlung mit Propan und Acetylen

Der Vergleich der beiden Aufkohlungsmedien für die Aufkohlung von jeweils 20MnCr5 und 18CrNiMo7-6 bei 940 °C und 1050 °C wird in Abbildung 7-10 dargestellt. Die Gewichtsverläufe der Propanaufkohlung weisen gegenüber denen der Acetylaufkohlung bei beiden Temperaturen höhere maximale Werte auf. Die Gewichtsdiifferenz, die am Ende der Aufkohlungssequenz erkennbar ist, wird während der Anfangsphase der Aufkohlung (in den ersten 90 Sekunden) aufgebaut, in der die Aufkohlung mit Propan näherungsweise linear verläuft. Der Unterschied der Massen ist jedoch nur marginal und innerhalb der Versuchsstreuungen als irrelevant zu bezeichnen. Die Massenzunahmeverläufe weisen im Anschluss an den

Übergangsbereich der schnellen Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung qualitativ und quantitativ nahezu gleiche Massensteigerungen auf.

Die Massenzunahmeverläufe der bei 1050 °C aufgekohlten 18CrNiMo7-6 Proben können bis auf kleine Differenzen in der Steigung, die bei der Propanaufkohlung zunächst linear verläuft und unter der der Acetylenaufkohlung liegt, als fast gleich bezeichnet werden. Die qualitativen Verläufe unterscheiden sich hauptsächlich zu Beginn der Aufkohlung, an dem die Aufkohlung mit Propan lineare Gewichtszunahmen bewirkt, während die Aufkohlung mit Acetylen zwar steiler beginnt, jedoch schnell in einer konstanten Degression weniger Kohlenstoff an die Probe abgibt als es beim Propan der Fall ist.

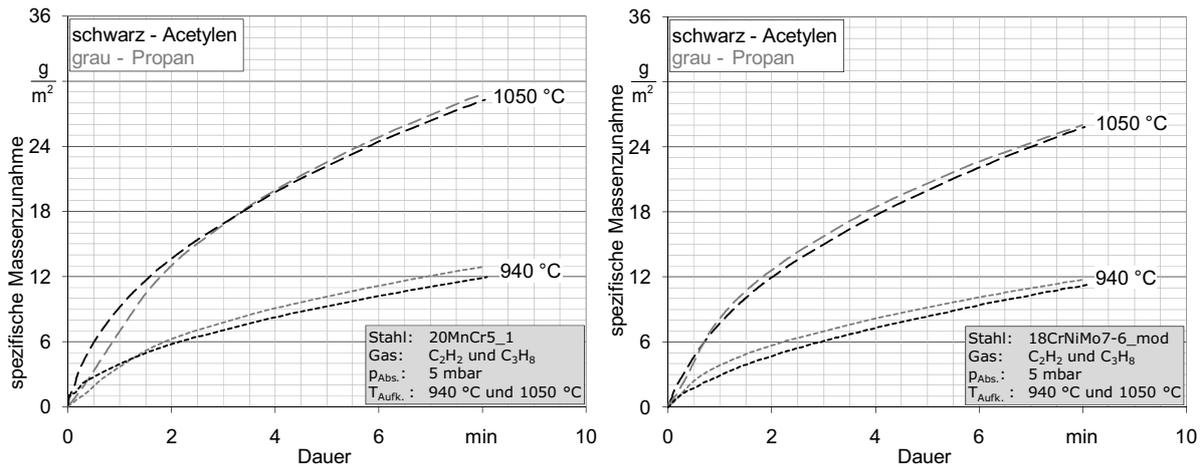


Abbildung 7-10: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 und 18CrNiMo7-6 mit Propan und Acetylen

Die in Abbildung 7-11 dargestellten Kohlenstofftiefenverläufe bestätigen die Thermowaa-genmessungen, die am Ende der Gewichtsverläufe ein Plus an Gewicht der in Propan aufgekohlten Proben gegenüber den in Acetylen aufgekohlten Proben zeigen. Für 18CrNiMo7-6 wie für 20MnCr5 ist die Aufkohlungstiefe bei der Aufkohlung mit Propan etwas größer. Der qualitative Verlauf der Kohlenstoffverteilung aus der Aufkohlung in Acetylen ist allgemein steiler als der mit Propan gebildete.

Die in Abbildung 7-12 dargestellten GD-OES-Kohlenstoffverläufe zeigen keine großen Differenzen zwischen den Aufkohlungsmedien auf. Die bei 1050 °C in Propan aufgekohlten Proben weisen ein etwas größeres Kohlenstoffmaximum bei 10 µm auf. Aufgrund der Schichtdicke ist die sichtbare Differenz der Verläufe aber für die Gesamtmasse des aufgenommenen Kohlenstoffs von geringer Bedeutung.

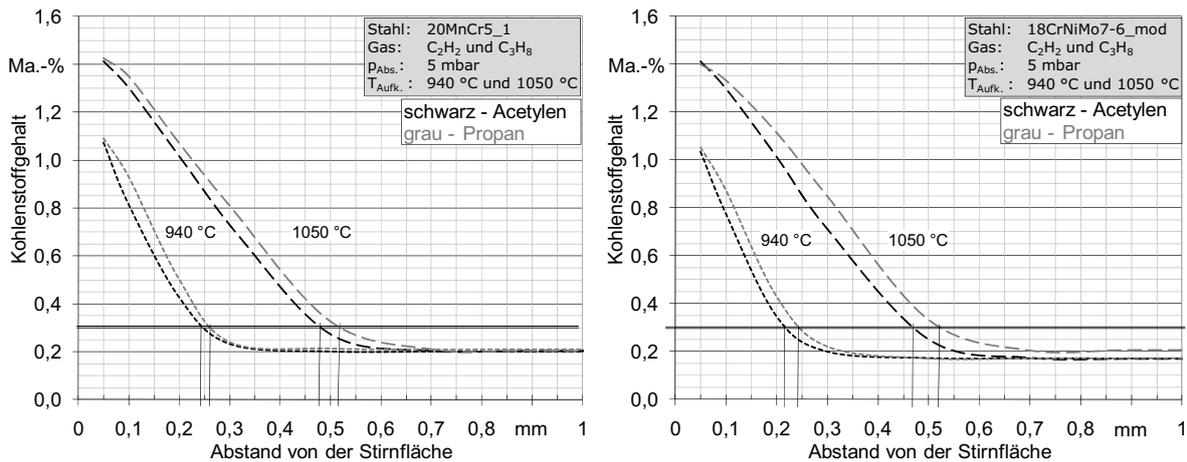


Abbildung 7-11: Darstellung der Mittelwerte der Kohlenstofftiefenverläufe (S-OES) bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 mit Propan und Acetylen

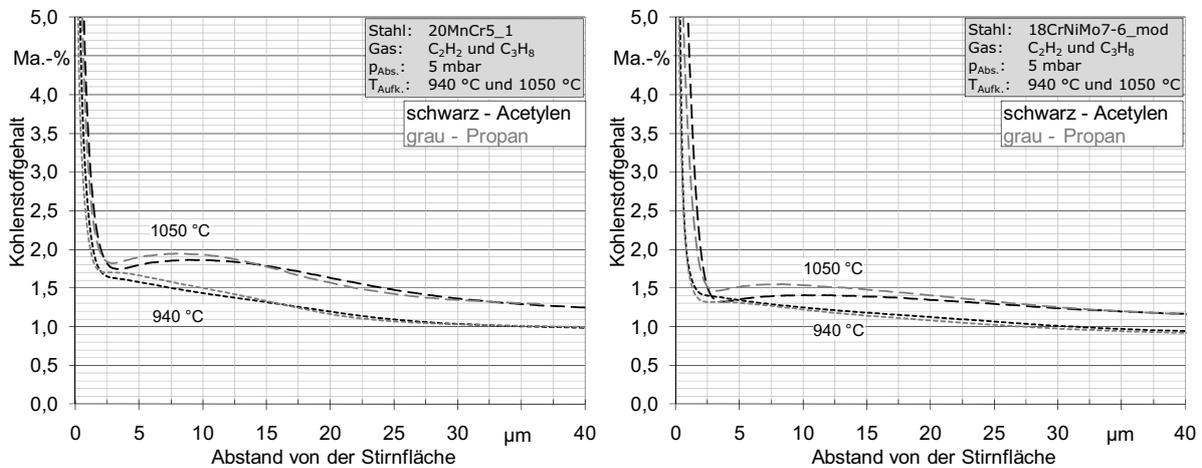


Abbildung 7-12: Darstellung der Mittelwerte der Kohlenstoffverteilung (GD-OES) bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 mit Propan und Acetylen

7.1.4.2 Einfluss des Drucks in der Aufkohlungsatmosphäre

Die Untersuchung zum Einfluss des Absolutdrucks des Aufkohlungsgases auf die Kinetik der Aufkohlung wurde durch eine Variation des Drucks zwischen 3 und 15 mbar bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C durchgeführt. Die Volumenströme des Aufkohlungsgases wurden hierzu konstant bei 10 ml·min⁻¹ gehalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass im untersuchten Druckbereich für die Gase Acetylen und Propan kein systematischer Einfluss des Drucks auf die Aufkohlungskinetik vorliegt. Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich die hohe Gasverfügbarkeit. Wahrscheinlich wird durch eine Änderung des Drucks die homogene Gasphasenpyrolyse umgekehrt proportional zur Stoßzahl verändert. Folglich ist das Angebot an Kohlenstoff auf der Probenoberfläche gleichbleibend hoch.

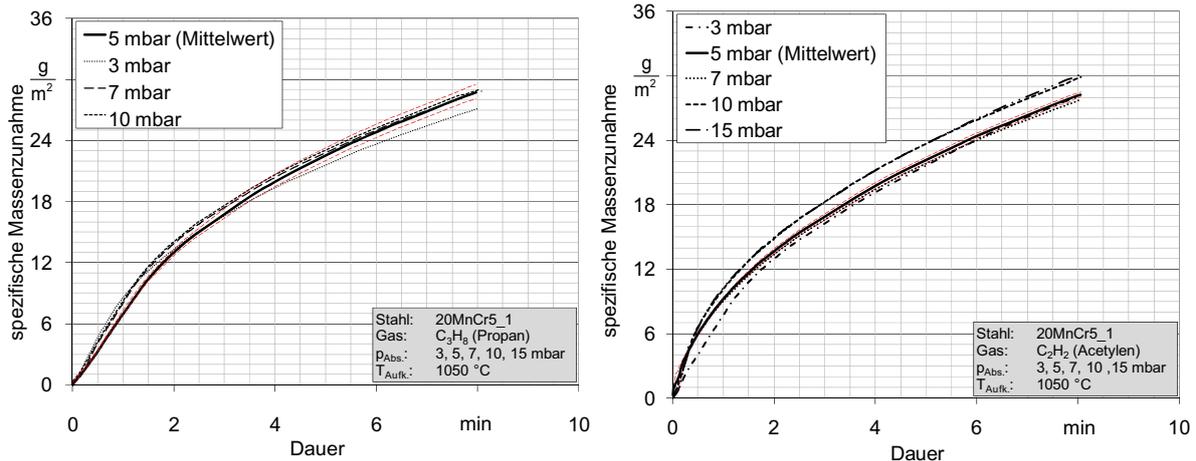


Abbildung 7-13: Darstellung spezifischen Massenänderung von Proben aus 20MnCr5 bei der Aufkohlung in Propan und Acetylen bei verschiedenen Drücken

7.1.4.3 Einfluss des Volumenstroms

Die Versuche zur Untersuchung des Volumenstromeinflusses von Propan und Acetylen auf die Aufkohlungskinetik wurden bei einem konstanten Druck von 5 mbar durchgeführt. Der Gasvolumenstrom wurde variiert.

Zwischen dem Kohlenstoffübergang und Gasvolumenstrom besteht bei der Niederdruckaufkohlung eine starke Abhängigkeit. Durch eine Reduktion der Gaszufuhr kommt es zu einer Absenkung des Kohlenstoffangebots, woraus sich ab einem Schwellwert eine Absenkung des Kohlenstoffübergangs ergibt. Während zunächst eine messtechnisch schwer zu erfassende schwache Reduktion stattfindet, ergibt sich bei größeren Verfügbarkeitseinschränkungen aufgrund des zu geringen Volumenstroms ein starker Abfall der Kohlenstoffübertragung. In den Thermowaagenuntersuchungen wurde diese Verfügbarkeitsunterschreitung anhand des linearen Anfangsbereiches der Massenzunahmeverläufe erkennbar, wie in Abbildung 7-14 dargestellt.

Es ergibt sich ein von Volumenstrom, Gasart und Temperatur abhängiges Bild, wie in Abbildung 7-15 schematisch dargestellt:

Propan (C₃H₈)

940 °C: Wird der Volumenstrom unter 10 ml·min⁻¹ abgesenkt, ergibt sich eine Reduktion der Kohlenstoffübertragung. Daher sollte ein Volumenstrom von 940 nl·(m²·h)⁻¹ nicht unterschritten werden.

1050 °C: Es ergeben sich dieselben Verhältnisse wie bei 940 °C.

Acetylen (C₂H₂)

940 °C: Wird der Volumenstrom unter 4 ml·min⁻¹ abgesenkt, ergibt sich eine Reduktion der Kohlenstoffübertragung. Ein Volumenstrom von 370 nl·(m²·h)⁻¹ sollte deshalb nicht unterschritten werden.

1050 °C: Wird der Volumenstrom unter 7 ml·min⁻¹ abgesenkt, ergibt sich direkt eine Reduktion der Kohlenstoffübertragung. Ein Volumenstrom von 660 nl·(m²·h)⁻¹ sollte nicht unterschritten werden.

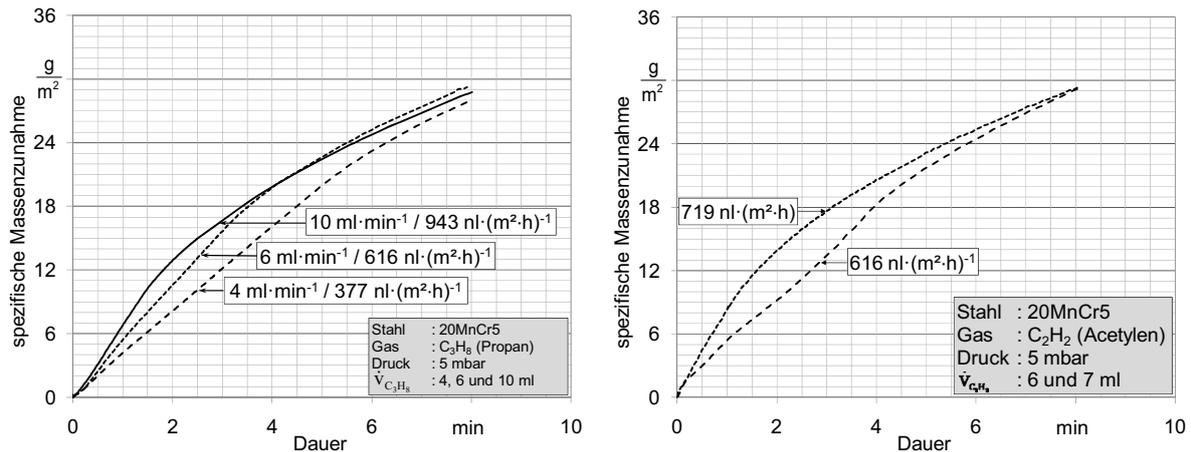


Abbildung 7-14: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 1050 °C mit unterschiedlichen Propan und Acetylen Volumenströmen

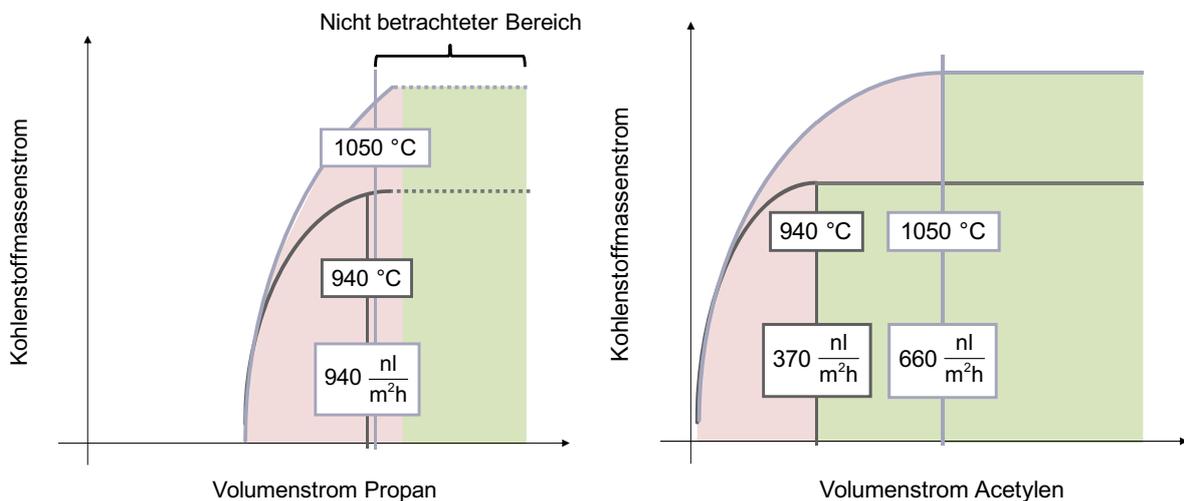


Abbildung 7-15: Schematische Darstellung des Volumeneinflusses von Propan und Acetylen auf den Kohlenstoffmassenstrom

7.1.4.4 Einfluss der Probenoberfläche

Die Betrachtung der Einflussfaktoren auf die Verfügbarkeit ergibt eine weitere Fragestellung bezüglich der Aufkohlungskinetik: Wie groß ist der Einfluss der Probenoberfläche auf die katalytische Aufkohlungsgasumsetzung? Hierzu wurden unter weitestgehend standardisierten Bedingungen (C₃H₈, 10 ml·min⁻¹, 940 °C bzw. 1050 °C) Proben mit unterschiedlicher Oberfläche aufgekohlt:

- Standardprobe: Ø15x6 – 636 mm²
- Modifikation: Ø18x6 – 848 mm²

Die aufgezeichneten Massenzunahmeverläufe sind in Abbildung 7-16 beispielhaft für die Aufkohlung bei 1050 °C dargestellt.

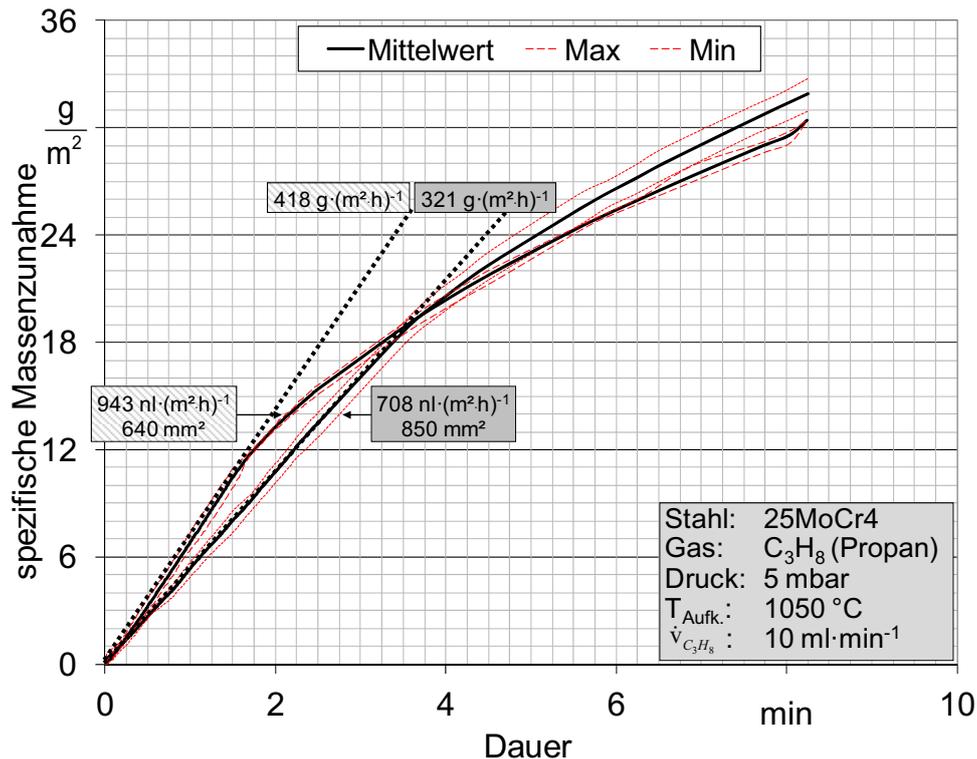


Abbildung 7-16: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von Proben mit unterschiedlicher Oberfläche aus 25MoCr4 bei 1050 °C mit Propan

Aus dem dargestellten Ergebnis ist ersichtlich, dass der Kohlenstoffumsatz aus dem zugeführten Propan-Volumenstrom mit zunehmender Probengröße steigt:

$$\frac{708}{943} = 0,75 = \text{Verhältnis des zugeführten oberflächenbezogenen Volumenstroms}$$

Folglich steht der Standardprobe ca. 32 % mehr Kohlenstoff zur Verfügung als der großen Probe. Das Verhältnis der Massenzunahme ist wie folgt:

$$\frac{321}{418} = 0,77 = \text{Verhältnis der aufgenommenen oberflächenbezogenen Kohlenstoffmenge.}$$

Demnach ist trotz der größeren relativen Kohlenstoffverfügbarkeit bei der Aufkohlung der kleinen Probe nicht mehr Kohlenstoff aufgenommen worden. Es hat sich ein Gleichgewicht bezogen auf die katalytische Oberfläche ergeben, dass bei einer Vergrößerung der Fläche keine Steigerung der Kohlenstoffaufnahme erlaubt. Die Ausnutzung des angebotenen Kohlenstoffs ist im Fall des 25MoCr4 nahezu unabhängig von der katalytisch wirksamen Probenoberfläche. Es konnten lediglich 3 % mehr Kohlenstoff aus der Atmosphäre aufgenommen werden. Daraus ist jedoch nicht abzuleiten, dass die Atmosphäre der limitierende Faktor für die mögliche Kohlenstoffausbeute ist. Es ergibt vielmehr ein oberflächen- und legierungsabhängiges Bild, wie in Abbildung 7-17 dargestellt. Die Berechnung des additiven Ausnutzungsgrades für die Darstellung in Abbildung 7-17 wurde nach folgenden Gleichungen durchgeführt:

$$\Delta A_{\text{Oberfläche}} (\%) = \frac{A_{\text{Vergrößert}} - A_{\text{Standard}}}{A_{\text{Standard}}} \cdot 100 \quad [\text{Gl. 7-3}]$$

$$\Delta\dot{m}(\%) = \frac{\dot{m}_{\text{Vergrößert}} - \dot{m}_{\text{Standard}}}{\dot{m}_{\text{Standard}}} \cdot 100 \quad [\text{Gl. 7-4}]$$

$$\Delta\varphi_{\text{Ausnutzungsgrad}}(\%) = \Delta A_{\text{Oberfläche}}(\%) - \Delta\dot{m}(\%) \quad [\text{Gl. 7-5}]$$

Die Berechnung stellt den prozentualen Anteil der zusätzlichen Fläche durch die größere Probe in Summe mit der Änderung des in den ersten Minuten (linearer Anfangsbereich) messbaren Kohlenstoffmassenstroms bzw. dessen Oberflächenbezogene Änderung durch die große Probe ins Verhältnis. Bei unveränderter Ausnutzung des Kohlenstoffangebotes müsste der spezifische Kohlenstoffmassenstrom auf die große Fläche um den prozentualen Anteil der Flächenvergrößerung geringer ausfallen. Die Summenbildung aus zusätzlicher prozentualer Fläche und reduziertem prozentualen spezifischen Massenstrom ergibt die additive Ausnutzung des Koblungsgases. Demnach ist bei 18CrNiMo7-6 die Ausbeute an Kohlenstoff gegenüber der kleinen Probe um 22 %, bei 20MnCr5 um 20 % gesteigert, während beim 25MoCr4 lediglich 9 % mehr Kohlenstoff aus der Oberfläche aufgenommen wurde.

Ein möglicher Grund für die Beobachtungen ist die unterschiedliche katalytische Wirkung von Legierungselementen.

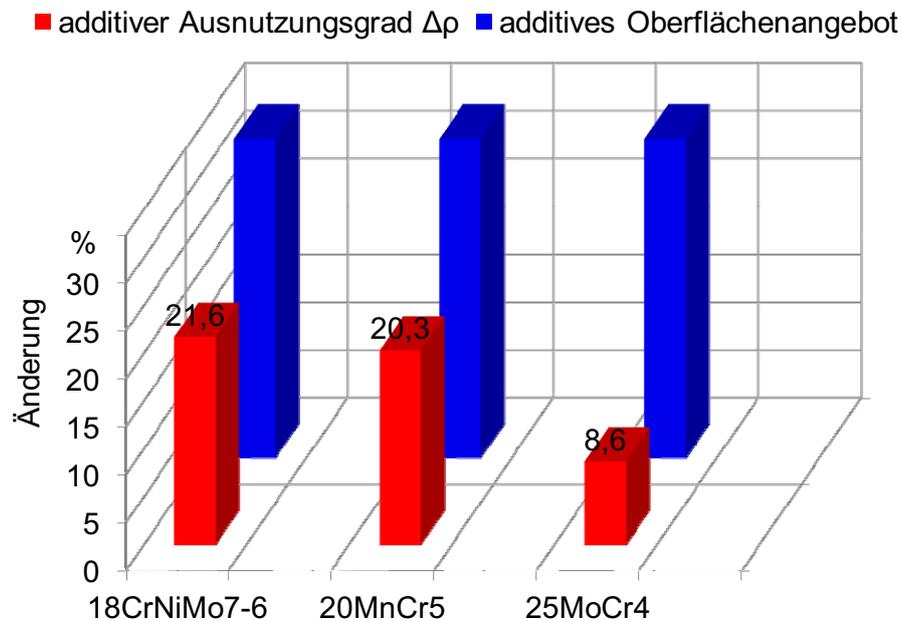


Abbildung 7-17: Darstellung der zusätzlichen Oberfläche durch die Probenvergrößerung und die daraus resultierende Zunahme der Kohlenstoffaufnahme

7.1.4.5 Einfluss der Prozessgaszusammensetzung

Der Einfluss der Gasphasenzusammensetzung, d. h. die Verwendung von Gasmischungen statt der Zuführung reiner Kohlenwasserstoffe, wurde für die beiden aufkohlungsrelevanten Gase Propan und Acetylen untersucht. Die Variation erfolgte unter Verwendung von Wasserstoff und Stickstoff, die der Atmosphäre in definierten Partialdruckverhältnissen zugeführt wurden. Die aus den Wiederholversuchen gemittelten spezifischen Massenzunahmeverläufe sind in Abbildung 7-18 dargestellt. Zur Verdeutlichung wurde der lineare Massenzunahmebereich zu Beginn der Aufkohlung mit Ausgleichgeraden angenähert und

die durchschnittliche Massenzunahme in diesem Bereich berechnet. Es wird deutlich, dass durch die Zugabe von Wasserstoff in die Atmosphäre die Kohlenstoffübertragung deutlich reduziert wird. Der Grund für die geringere Massenaufnahme kann in mehreren Bereichen gesucht werden:

- Im Partialdruck
- In der Verschiebung der Gasphasenpyrolyse zu einer vermehrten Methanbildung
- In der gleichzeitigen Entkohlung (Methanreaktion)
- In der Veränderung der katalytisch wirksamen Oberfläche
- In der Strömungsgeschwindigkeit / Verweildauer des Gases

Vergleichsversuche mit einem Gemisch aus Propan und Stickstoff wiesen keine systematische Beeinflussung der Aufkohlungskinetik auf. Die großen Versuchsstreuungen erschweren eine abgesicherte Aussage jedoch maßgeblich.

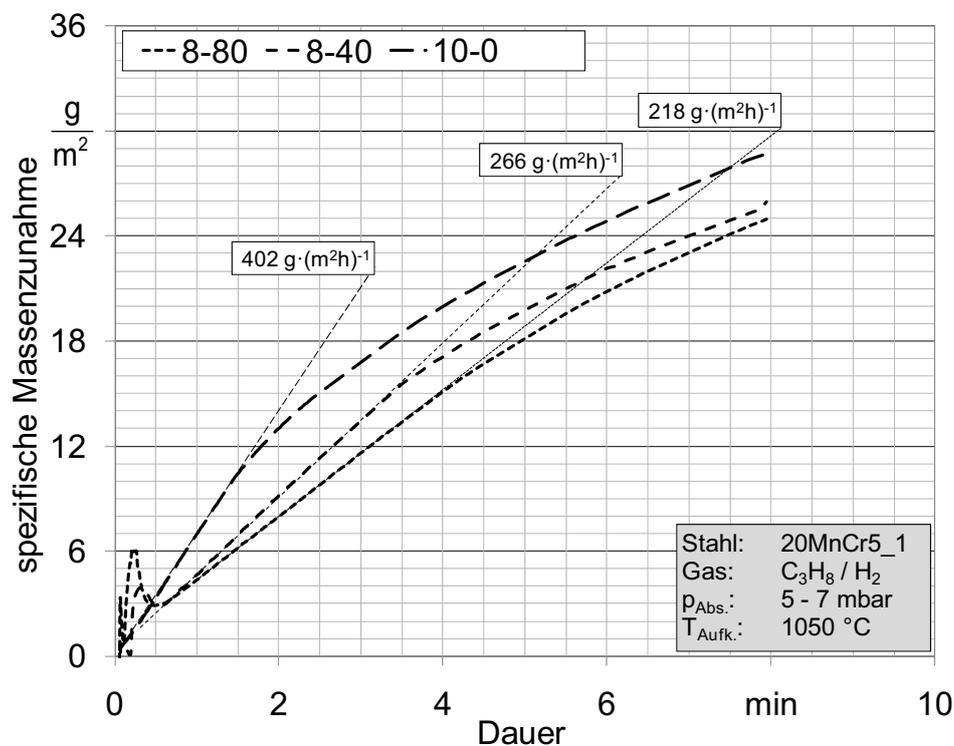


Abbildung 7-18: Darstellung von Mittelwerten der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von Proben in Propan und Propan-Wasserstoffgemischen

Die analogen Versuche einer Aufkohlung mit Acetylen und Wasserstoff haben kein systematisches Ergebnis ergeben. Für die Aufkohlung mit Acetylen und Wasserstoff ist bei einer Aufkohlungstemperatur von 940 °C kein Einfluss des Wasserstoffs auf die Aufkohlungskinetik feststellbar gewesen. Für eine Aufkohlung bei 1050 °C hingegen wurde ähnlich wie für Propan-Wasserstoff-Gemische eine Absenkung der Massenzunahmegeschwindigkeit erkennbar. Die beiden durchgeführten Stichversuche zeigen jedoch große Unterschiede in der Massenzunahme, sodass auch hier eine gesicherte Aussage schwer möglich ist.

7.1.5 Gegenüberstellung der Aufkohlungskinetik verschiedener Stähle

Im Folgenden werden die Verläufe der spezifischen Massenzunahme bei der Aufkohlung verschiedener Stähle in verschiedenen Aufkohlungsmedien dargestellt.

7.1.5.1 Aufkohlung mit Propan

In Abbildung 7-19 sind die mittleren Massenzunahmeverläufe der Thermowaagenmessungen an Proben aus verschiedenen Einsatzstählen dargestellt. Die Gegenüberstellung erfolgt für die Aufkohlung mit Propan jeweils bei einer Aufkohlungstemperatur von 940 °C und 1050 °C für alle untersuchten Stähle.

Die Massenzunahmeverläufe zeigen in allen wesentlichen Punkten ein ähnliches Verhalten. Die Charakteristik und die Tendenz bezüglich der Kohlenstoffaufnahme sind für die Aufkohlung bei 940 °C und 1050 °C vergleichbar. Zu Beginn der Aufkohlung steigt das Gewicht schnell an und geht anschließend in eine langsame exponentielle Sättigungsfunktion über. Die Massenzunahme ist bei den Proben aus 18CrNiMo7-6 am geringsten und für die Proben aus 25MoCr4 am höchsten. Der hier eingesetzte 18CrNiMo7-6 erfährt die stärkste Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung. Die Stähle 20MnCr5 und 25MoCr4 verhalten sich bezüglich der Massenzunahmekarakteristik nahezu gleich. Der Einfluss der Legierung auf die katalytische Wirkung der Oberfläche und die damit verbundene Ausnutzung des im Aufkohlungsgas angebotenen Kohlenstoffs wird besonders anhand des Vergleichs zwischen den Steigungen der Massenzunahmeverläufe im lineareren Anfangsbereich sichtbar (wie in Abbildung 7-20 dargestellt). Hier sticht besonders der 18CrNiMo7-6 durch seine besonders schnelle Massenzunahme hervor.

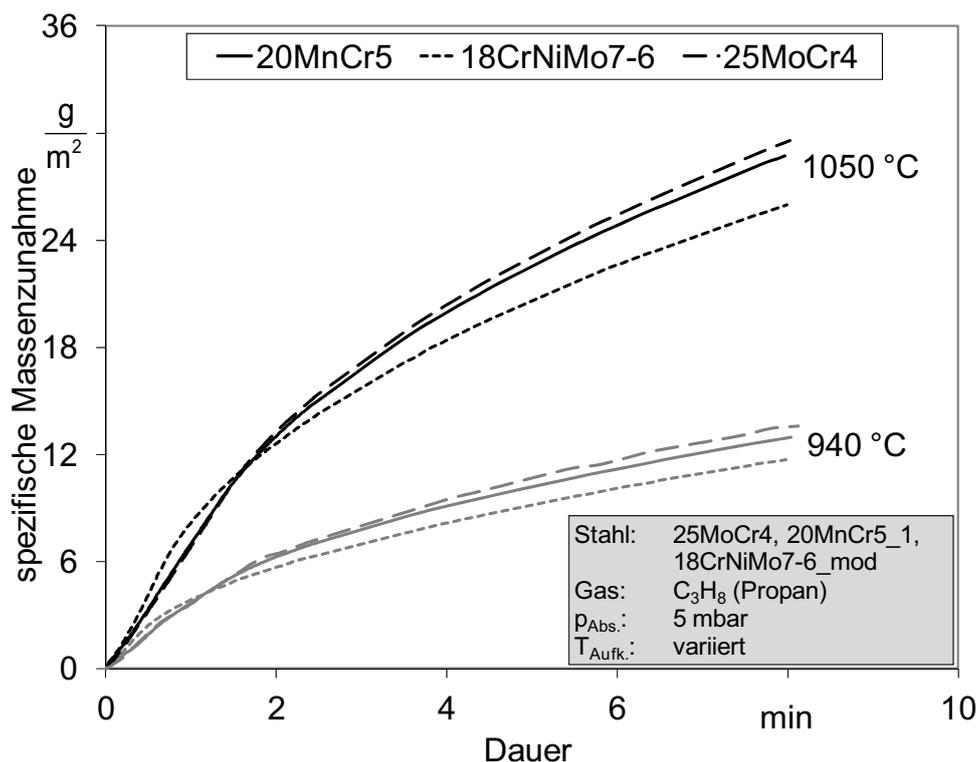


Abbildung 7-19: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von Proben in Propan und Propan-Wasserstoffgemischen

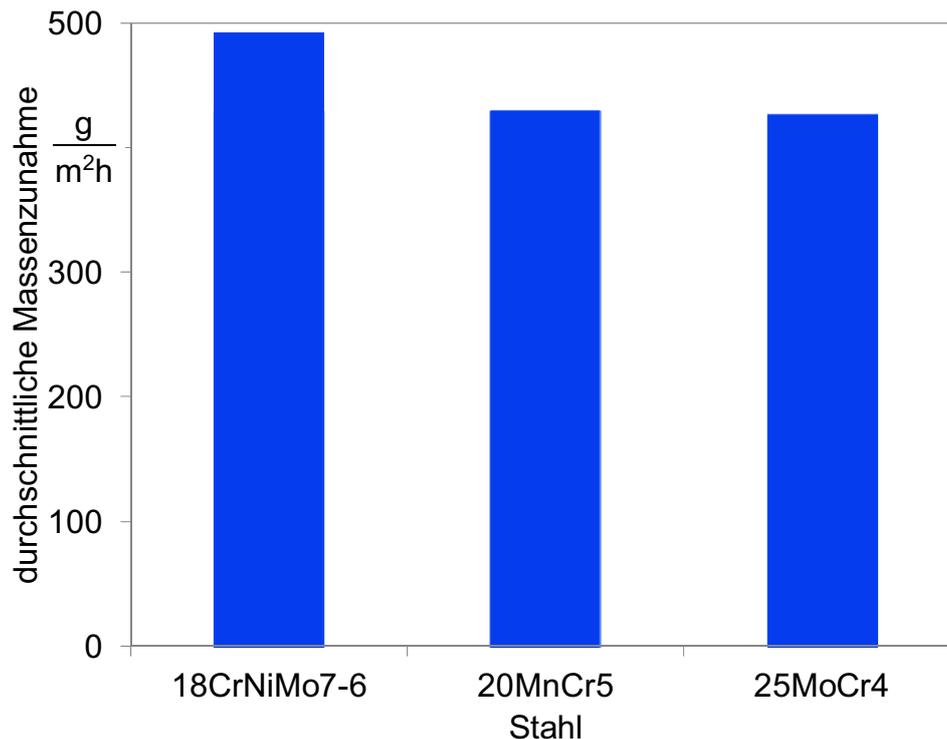


Abbildung 7-20: Darstellung der konstanten durchschnittlichen Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung einer Probe mit 636 mm² (Standard) Oberfläche bei 1050 °C mit Propan in Abhängigkeit von der Legierung

7.1.5.2 Aufkohlung in Acetylen

In Abbildung 7-21 und Abbildung 7-22 sind die mittleren Massenzunahmeverläufe der Thermowaagemessungen an Proben aus verschiedenen Einsatzstählen dargestellt. Die Gegenüberstellung erfolgt für die Aufkohlung mit Acetylen jeweils bei einer Aufkohlungstemperatur von 940 °C und 1050 °C für alle untersuchten Stähle.

Die Massenzunahmeverläufe zeigen in allen wesentlichen Phasen ein ähnliches Verhalten. Die Charakteristik und die Tendenz bezüglich der Kohlenstoffaufnahme sind für die Aufkohlung bei 940 °C und 1050 °C ebenfalls vergleichbar. Zu Beginn der Aufkohlung steigt das Gewicht schnell an und geht anschließend in eine langsame exponentielle Sättigungsfunktion über. Die Massenzunahme ist bei den Proben aus C15 am geringsten und für die Proben aus M50NiL am höchsten. Tendenziell weist der hier eingesetzte 18CrNiMo7-6 die stärkste Massenzunahme in der ersten Minute auf. Bezogen auf die Gesamtmasse bleibt er jedoch hinter dem M50NiL zurück. Die Stähle 20MnCr5 und 25MoCr4 verhalten sich bezüglich der Massenzunahmecharakteristik und der Gesamtmasse nahezu gleich. Mittelt man die Steigung der Massenzunahme über die ersten 60 Sekunden der Aufkohlung, so ergibt sich das in Abbildung 7-23 dargestellte Bild. Mit Ausnahme des M50NiL ergibt sich tendenziell eine Korrelation der Steigung mit dem Chromgehalt.

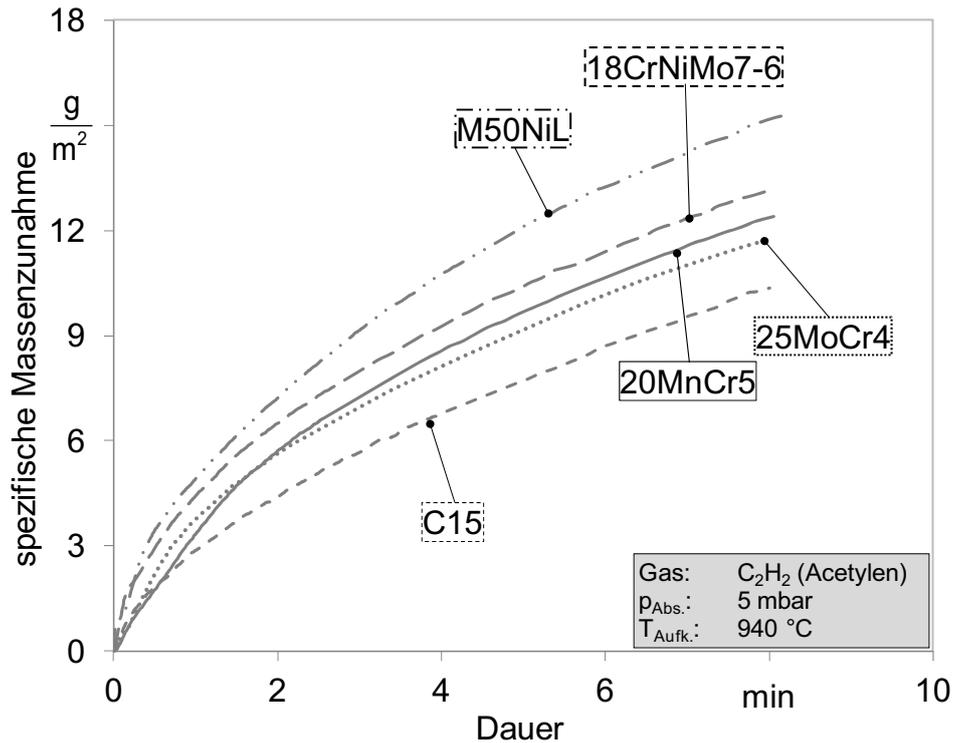


Abbildung 7-21: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von Proben aus verschiedenen Einsatzstählen in Acetylen bei 1050 °C

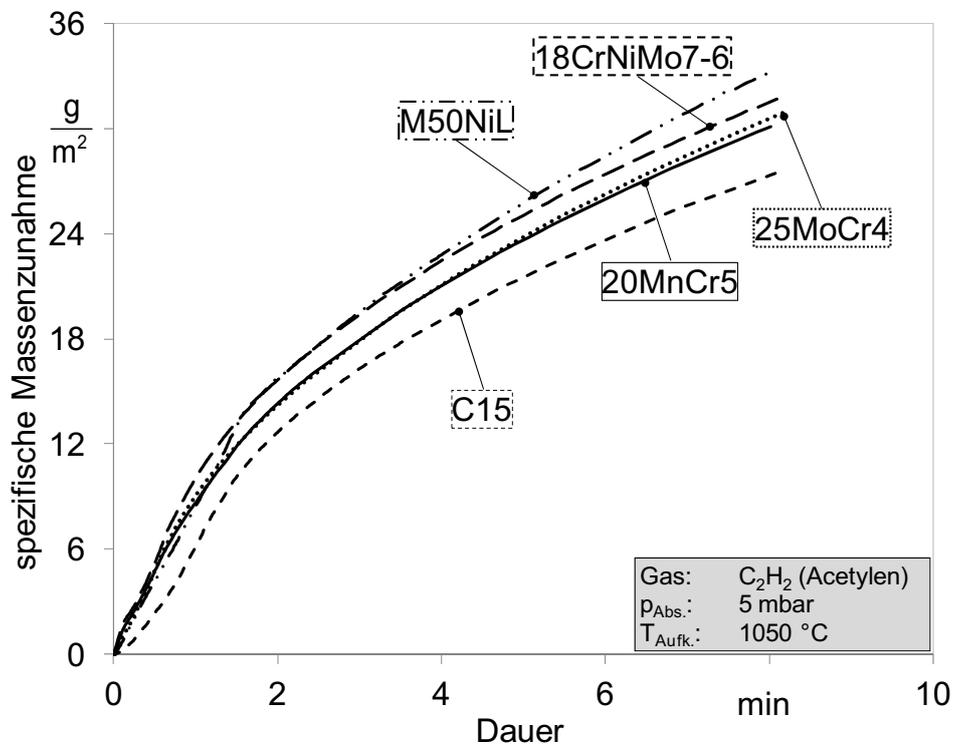


Abbildung 7-22: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von Proben aus verschiedenen Einsatzstählen in Acetylen bei 1050 °C

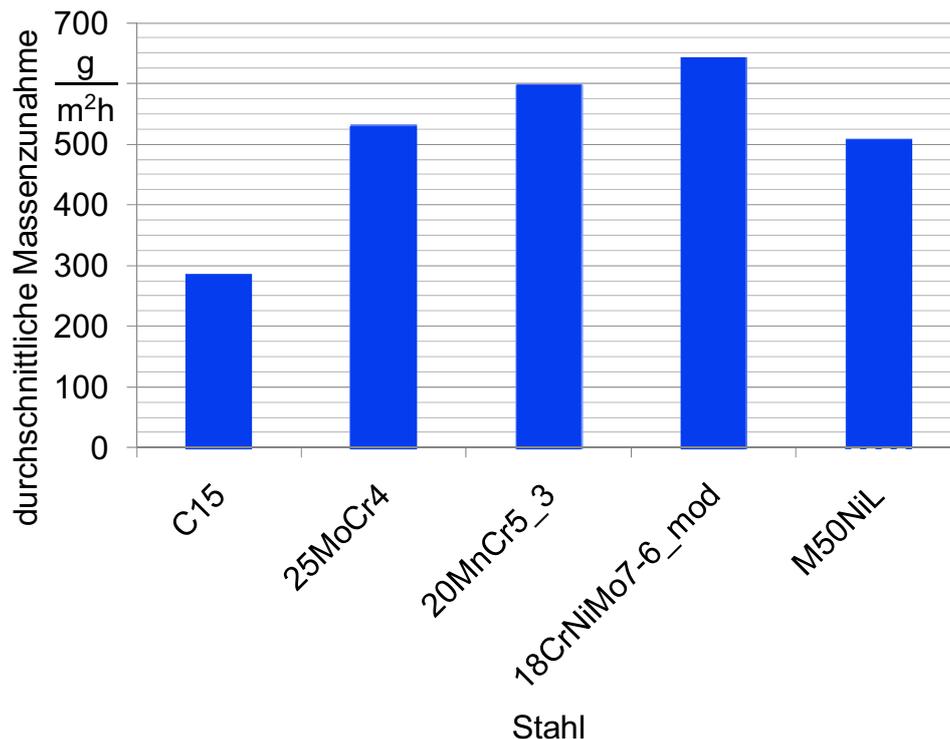


Abbildung 7-23: Darstellung der durchschnittlichen Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung (1 Minute) einer Probe mit 636 mm² (Standard) Oberfläche bei 1050 °C mit Acetylen in Abhängigkeit von der Legierung

7.1.5.3 Einfluss des Grundkohlenstoffgehalts und des Chromgehalts auf die Massenzunahme

In Abbildung 7-24 sind die mittleren Massenzunahmeverläufe der Thermowaagenmessungen an Proben aus verschiedenen Modelllegierungen dargestellt. Die Gegenüberstellung erfolgt für die Aufkohlung mit Acetylen bei einer Aufkohlungstemperatur von 1050 °C.

Der Vergleich der beiden 3 Masse-% Chrom-Stähle zeigt den Einfluss des Basiskohlenstoffgehalts: Aufgrund des höheren Kohlenstoffgehalts kann bei gleichem Kohlenstoffübergang die Sättigung an der Oberfläche bereits nach kürzerer Zeit erreicht werden.

Der Einfluss des Chromgehalts wird durch den Vergleich der 0,3 Masse-% Kohlenstoff-Stähle sichtbar. Das Abknicken vom linearen Anfangsbereich tritt bei beiden Stählen nahezu zeitgleich ein, da derselbe Basiskohlenstoffgehalt vorliegt, und somit die Sättigung der Oberfläche zu gleichen Zeiten stattfindet. Der höhere Chromgehalt führt zu einer Verlangsamung der Diffusion [Kuc03], sodass nach dem Erreichen der Sättigung an der Oberfläche der Kohlenstoff langsamer in die Tiefe diffundiert und somit auch weniger Kohlenstoff aufgenommen werden kann. Nach länger andauernder Aufkohlung ist festzustellen, dass der 30Cr12 eine geringere Steigung der Massenzunahme aufweist als der 30Cr6. Die Differenzen ergeben sich hier wahrscheinlich aufgrund des Kohlenstofftiefenprofils. Der geringere Chromgehalt lässt zunächst eine größere Kohlenstoffaufnahme zu, und erlaubt eine schnellere Diffusion in die Tiefe, wodurch das Kohlenstoffprofil flacher, und aufgrund des geringeren Gradienten die Diffusion langsamer verläuft.

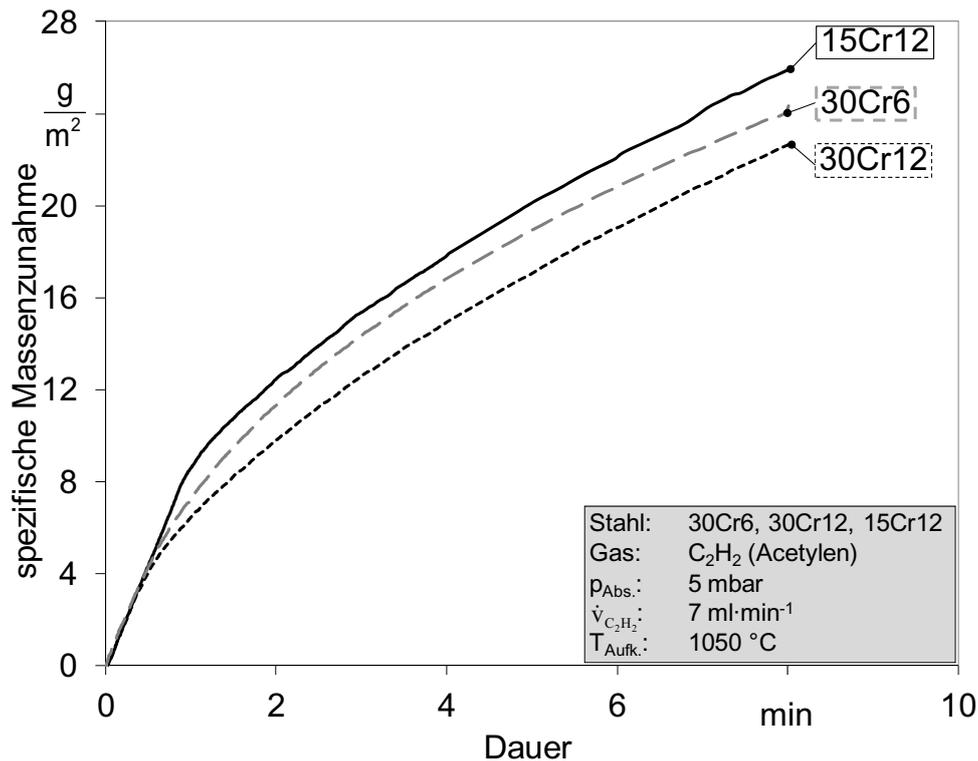


Abbildung 7-24: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von Proben aus verschiedenen Modelllegierungen in Acetylen

7.2 Aufkohlung in mehreren Segmenten

Die Modellierung der Aufkohlung in mehreren Segmenten spielt eine wesentliche Rolle bei der Berechnung von Kohlenstofftiefenprofilen. Eine der Hauptfragestellungen ist der Einfluss des bereits am Rand vorhandenen Kohlenstofftiefenprofils auf die Massenzunahme während der Aufkohlung eines nachgeschalteten Aufkohlungssegments. Aufkohlungsversuche mit mehreren Segmenten in der Thermowaage hatten die Ermittlung dieser Einflussgrößen zum Ziel.

Das verwendete Aufkohlungsprogramm, das mit dem Werkstoff 20MnCr5 eine Aufkohlungstiefe von 1,1 mm und einen Randkohlenstoffgehalt von 0,8 Masse-% Kohlenstoff erzielt, ist wie folgt aufgeteilt:

- Segment 1 – T_{A1} : 3 Minuten aufkohlen
- Segment 2 – T_{D1} : 25 Minuten diffundieren
- Segment 3 – T_{A2} : 2 Minuten aufkohlen
- Segment 4 – T_{D2} : 35 Minuten diffundieren

Es ist aus zwei Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten aufgebaut. Die gemessenen Massenzunahmen in den Aufkohlungssegmenten einer Probe aus 20MnCr5 in der Thermowaage sind in Abbildung 7-25 dargestellt.

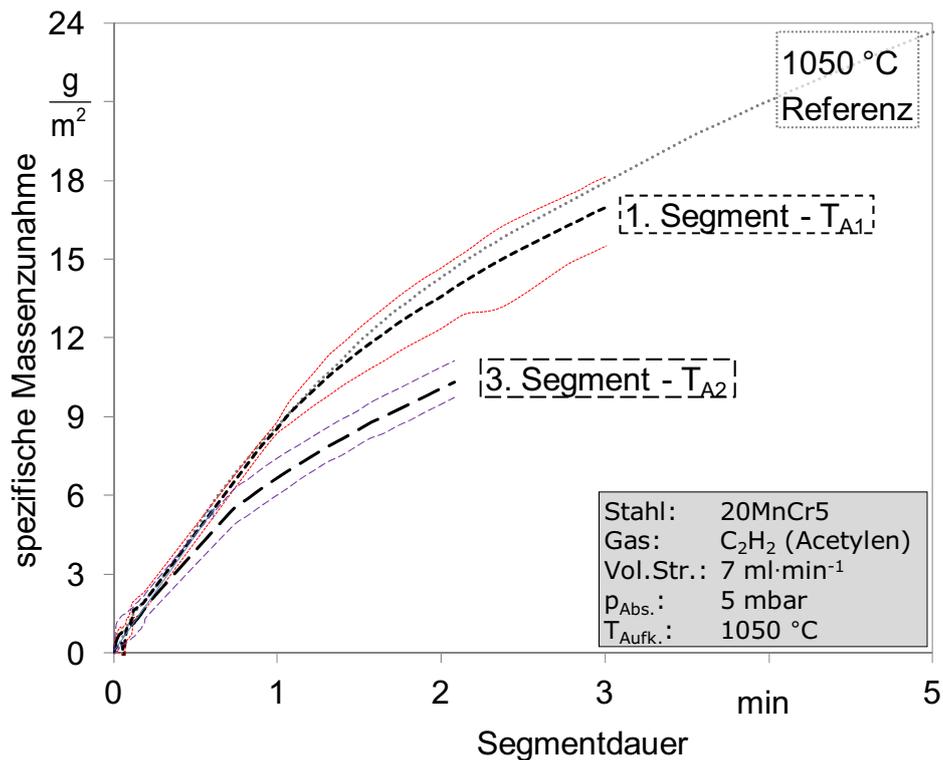


Abbildung 7-25: Darstellung der Mittelwerte der bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 in 2 Aufkohlungssegmenten

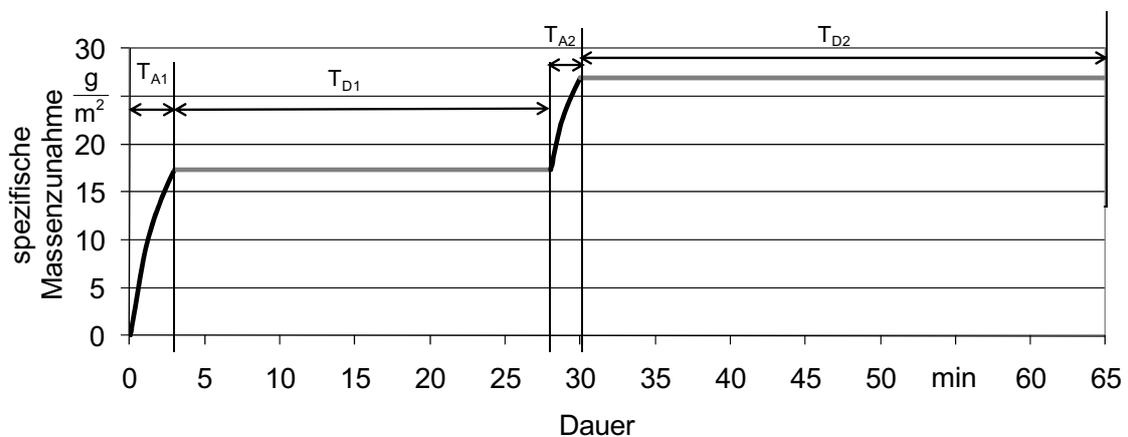


Abbildung 7-26: Darstellung des Gewichtsverlaufes bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 in 4 Segmenten (2 AK.-Segmente; 2 Diffusionssegmente)

Verschiebt man den Nullpunkt des spezifischen Massenzunahmeverlaufes des 2. Segments entsprechend dem bereits vorliegenden Randkohlenstoffgehalt wie in Abbildung 7-27 dargestellt ist, so wird ersichtlich, dass es zu keiner grundlegenden Änderung des Aufkohlungsverhaltens im zweiten Aufkohlungssegment kommt. Der Verlauf bleibt in seiner Form erhalten. Die Massenzunahme der Probe ist im zweiten Aufkohlungssegment jedoch etwas geringer. Der Grund liegt im bereits vorliegenden Kohlenstoffprofil in der Randschicht. Deshalb tritt die Sättigung der Oberfläche früher ein, und die Diffusion ist im Anschluss verlangsamt. Somit könnte die Grundfunktion durch eine randkohlenstoffgehaltabhängige Verschiebung des Startpunkts für das zweite Segment wiederverwendet werden.

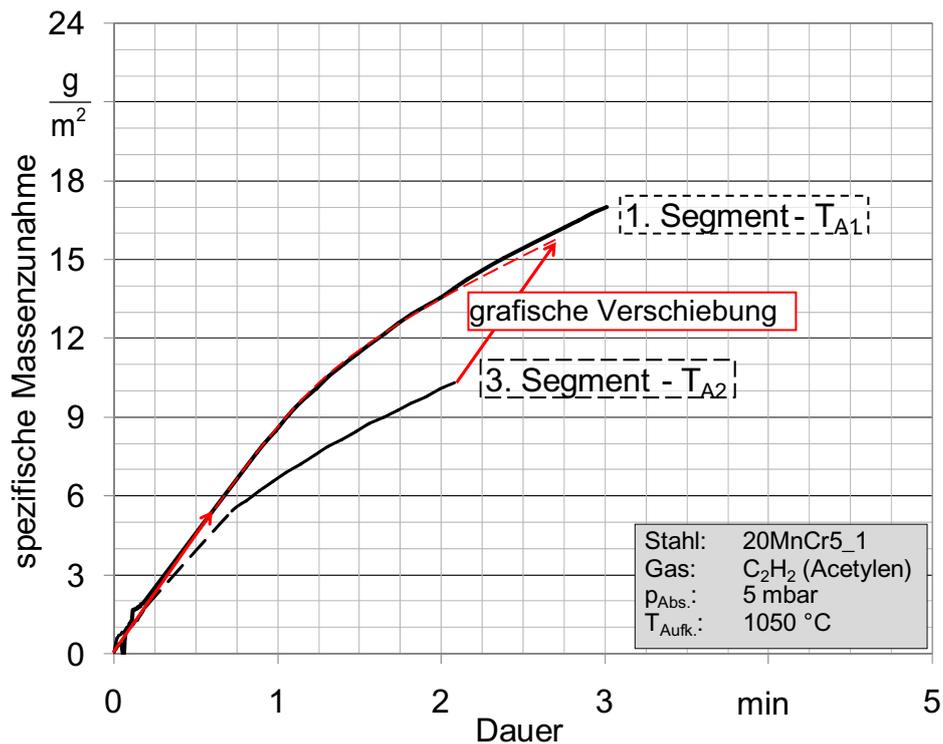


Abbildung 7-27: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtsverläufe bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 in 2 Aufkohlungssegmenten und Verschiebung des Massenzunahmeverlaufes auf den des 1. Segments

Die in Abbildung 7-28 dargestellten Massenzunahmeverläufe, die in der Thermowaage gemessen wurden, zeigen, dass die Methode nicht vollständig die Realität widerspiegelt. Die Messdaten wurden durch mehrfaches Erwärmen, Aufkohlen und Abkühlen einer 2 mm starken Scheibenprobe gewonnen. Es wurde simuliert, wie sich der zunehmend flacher werdende Kohlenstoffgradient der Randschicht auf die Kohlenstoffaufnahme auswirkt. Es ist erkennbar, dass neben dem verkürzten Anstieg des Anfangsbereichs auch der weitere Verlauf beeinträchtigt wird. Der kleinere Gradient bewirkt eine langsamere Diffusion des Kohlenstoffs in die Tiefe und somit eine schwächere Kohlenstoffaufnahme. Durch die Anpassung der Ausgangsfunktion mit einem Zeitoffset (Beschneidung des Anfangsbereiches) wird die Änderung der Steigung des Verlaufs nicht berücksichtigt. Die zum Ende der Aufkohlungssequenz weniger aufgenommene Masse muss durch eine stärkere Beschneidung des Anfangsbereiches ausgeglichen werden. Die Ermittlung der Daten würde jedoch stark empirisch sein und somit einen erheblichen Aufwand bedeuten. Üblicherweise kommt es bei der Aufkohlung jedoch zu einem schwächeren Einfluss, als es in der Darstellung in Abbildung 7-28 sichtbar ist, da keine Durchkohlung der Proben angestrebt wird.

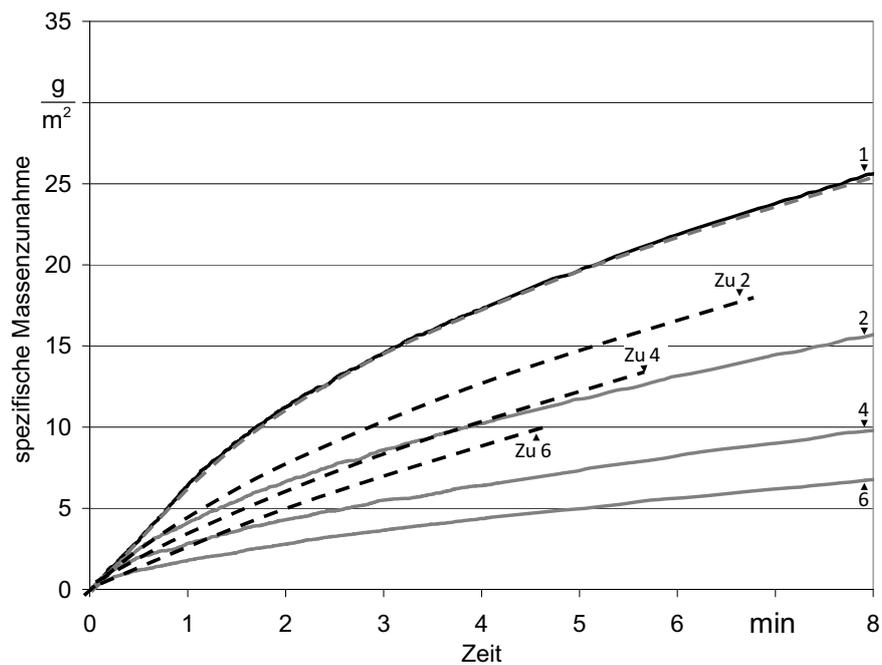


Abbildung 7-28: Darstellung eines Teils der Massenzunahmeverläufe bei der Niederdruckaufkohlung in sechs aufeinander folgenden Zyklen und Darstellung der beschnittenen angepassten Funktion

8 Modellierung der Niederdruckaufkohlung

8.1 Finite Differenzen

Eine analytische Lösung der Differenzialgleichung des 2. Fickschen Gesetzes liegt für die Problemstellung der Niederdruckaufkohlung von Stahl nicht vor. Aus diesem Grund wird eine Diskretisierung des 2. Fickschen Gesetzes durchgeführt:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta \left(-D_c \frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} \quad [\text{Gl. 8-1}]$$

mit $J = -D_c \frac{\Delta c}{\Delta x}$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{\Delta J}{\Delta x} \quad [\text{Gl. 8-2}]$$

$$\Delta J = J_{i-\frac{1}{2}} - J_{i+\frac{1}{2}}$$

mit $\Delta c = c_i - c_{i+1}$
 $\Delta t = t_i - t_{i+1}$
 $\Delta x = x_i - x_{i+1}$

Die Berechnungen erfolgen unter Verwendung eines temperatur- und konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten mittels der explizite Finite-Differenzen-Methode. Die Methode zur Diskretisierung ist schematisch in Abbildung 8-1 dargestellt. Die Implementation des Algorithmus zur Berechnung der Diffusion unter Berücksichtigung eines variablen Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 8-2 dargestellt.

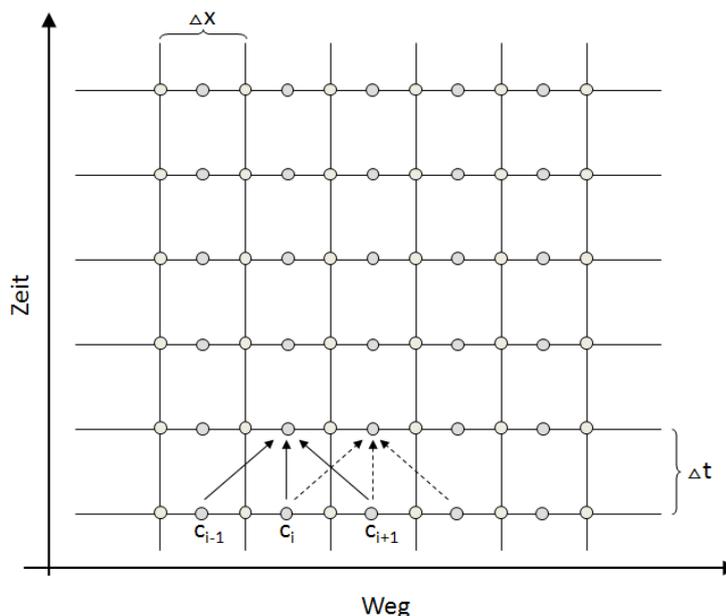


Abbildung 8-1: Schematische Darstellung der Raum- und Zeitdiskretisierung für die Explizite-Finite-Differenzen-Methode

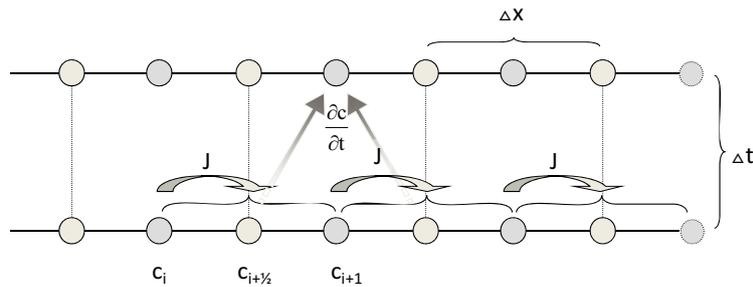


Abbildung 8-2: Schematische Darstellung der Raum- und Zeitdiskretisierung für variable Diffusionskoeffizienten

Stabilitätsbetrachtungen machten eine günstige Abstimmung der Zeitschrittweite zur Auflösung des räumlichen Netzes zwingend notwendig. Eine einfache Abschätzung der Stabilität kann mittels der Neumannschen Stabilitätsanalyse durchgeführt werden [Kop09]:

$$\text{Zeitschrittweite} = \frac{1}{2} \frac{\text{Raumschrittweite}^2}{D} \quad \Delta t = \frac{1}{2} \frac{(\Delta x)^2}{D} \quad [\text{Gl. 8-3}]$$

Hieraus resultiert, dass die quadratische Raumschrittweite mit dem reziproken doppelten Diffusionskoeffizienten direkt mit der Zeitschrittweite verknüpft ist. Bei bekanntem Diffusionskoeffizienten ist es nunmehr möglich, eine maximale Zeitschrittweite festzulegen. Eine beliebig kleine Wahl der Zeitschritte ist jedoch zu vermeiden, da Rundungsfehler bei sehr kleinen Differenzen zu Ungenauigkeiten führen können, was zu einer Art numerischer Diffusion führen kann.

Für eine günstige Wahl der Raum- und Zeitschrittweite für eine angemessene Lösung des Niederdruckaufkohlens ist es notwendig, die prozessbedingten Grenzen und Anforderungen mit einzubeziehen:

- Den hohen Kohlenstoffübergang
- Die Überschreitung der Sättigungsgrenze des Austenits
- Die Bildung und die Auflösung intermediärer Phasen (Eisencarbid)

Die Steuerung der Aufkohlung wird aufgrund der hohen Kohlenstoffübergänge und der daraus resultierenden schnellen Sättigung der Randschicht mit Kohlenstoff in Aufkohlungssegmente und Diffusionssegmente unterteilt. Folglich wird in den Aufkohlungssegmenten mit dem höchsten Randkohlenstoffgehalt zu rechnen sein. Unter Berücksichtigung eines (Kohlenstoff-) konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten kann somit die Abstimmung der Zeit- und Raumschrittweite mit der maximalen Sättigung der Randschicht mit Kohlenstoff abgestimmt werden.

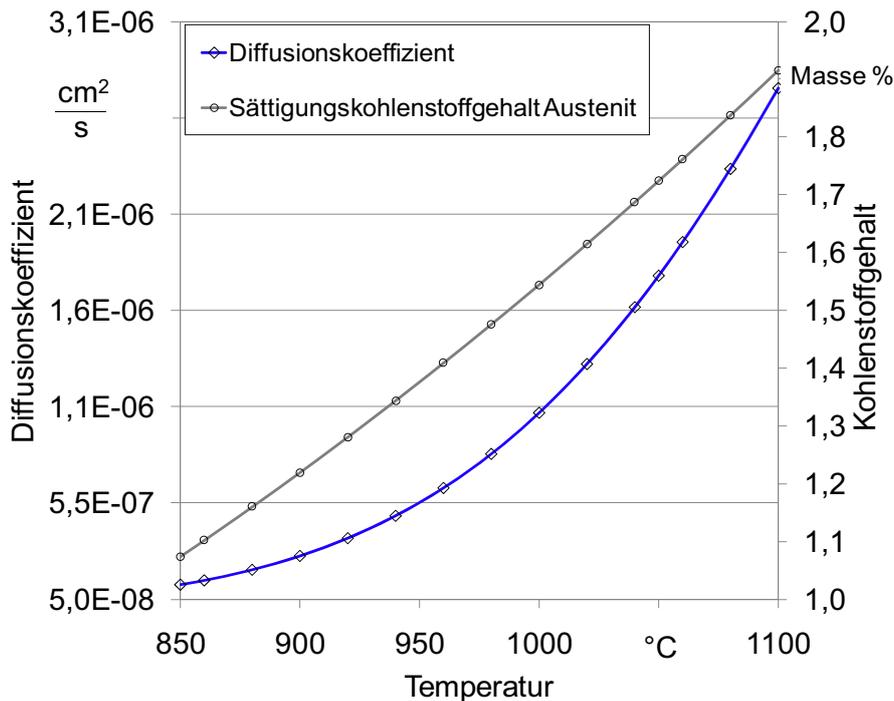


Abbildung 8-3: Abhängigkeit der Löslichkeit für Kohlenstoff im Austenit (nach Chipman [Chi72] und dem bei maximaler Löslichkeit zu erwartenden Diffusionskoeffizienten (nach Leyens et al. [Ley76])

Die Wahl der Raumschrittweite ist wiederum bei einer Modellierung mit konstantem Raumschrittweitennetz eine Frage der geforderten Auflösung der Kohlenstoffverteilung in der unmittelbaren Randschicht. Da die Übersättigung der Randschicht mit Kohlenstoff während der Aufkohlungsphase hauptsächlich auf den ersten 50 µm abläuft und eine Auflösung von 10 µm Elementen einen Gradienten in der Carbidgebung zuließe, ist eine Raumschrittweite von 0,01 mm Schritten eine praktikable Option. Es ergibt sich hieraus folgende Abstimmung der Zeitschrittweite:

$$\Delta t = \frac{1}{2D (1,76 \%C, 1050 \text{ °C})} (\Delta 0,01)^2 = 1,75 \text{ s} \quad [\text{Gl. 8-4}]$$

Eine Zeitschrittweite von 0,05 Sekunden hat sich als günstiger Kompromiss zwischen Berechnungsdauer und Auflösungsvermögen herausgestellt.

8.2 Gasphase

Die Berechnung der Kohlenstoffprofile konzentriert sich hauptsächlich auf werkstoffseitige Problemstellungen. Die verschiedenen Einflüsse, die aus der Atmosphäre kommen, werden - je nach Ansatz in einfache Faktoren zusammengefasst - bei der Berechnung des Kohlenstoffübergangs berücksichtigt.

Folgende Ansätze zur Berechnung der Kohlenstoffübertragung auf die Oberfläche werden in der Simulation angewendet:

- Berechnung des Kohlenstoffübergangs unter Annahme konstanter Massenströme
- Berechnung des Kohlenstoffübergangs mittels zeitabhängigen Massenströmen auf Basis von Thermowaagenmessungen

- Berechnung des Kohlenstoffübergangs als Funktion des oberflächenbezogenen Aufkohlungsgasvolumenstroms

In Abbildung 8-4 werden die verschiedenen Ansätze schematisch dargestellt.

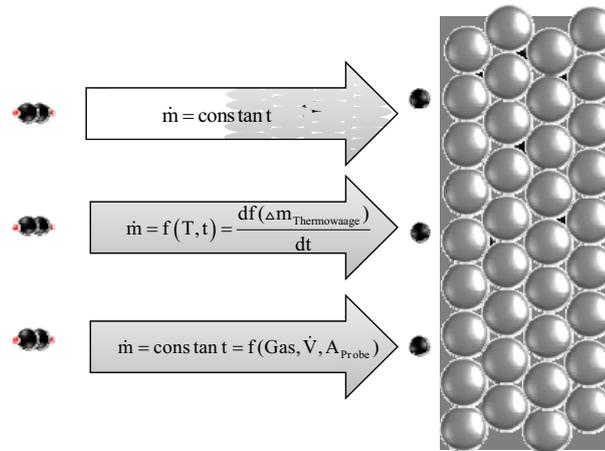


Abbildung 8-4: Schematische Darstellung der drei Methoden zur Berechnung des Kohlenstoffübergangs

Die folgenden, gaseitigen Effekte werden nicht oder nur ansatzweise berücksichtigt:

- Homogene Gasphasenpyrolyse
- Heterogene Pyrolyseeffekte an Einbauten
- Strömungs- und Grenzschichteffekte

8.3 Werkstoffseitige Modellierung

8.3.1 Kohlenstoffaufnahme an der Oberfläche

Der erste Knoten des Finite-Differenzen-Netzes wird unter verschiedenen Bedingungen genutzt, um die werkstoffseitigen Effekte der Kohlenstoffaufnahme zu modellieren. Zurzeit werden zwei Ansätze in der Software unterstützt:

- Der C-Strom gelangt in das erste Element ohne Begrenzung der Kohlenstoffaufnahme
- Der C-Strom gelangt in das erste Element mit legierungsspezifischen Limitationen für die Aufnahme von Kohlenstoff

Die Berechnungen mit einer unbegrenzten Aufnahme von Kohlenstoff in die Randschicht sind hauptsächlich dann anzuwenden, wenn die Kohlenstoffmassenströme zeitdiskret oder gemittelt über die Aufkohlungsdauer bekannt sind.

8.3.2 Legierungsfaktor

Der Legierungsfaktor spielt bei der Niederdruckaufkohlung eine ähnliche Rolle wie bei der Gasaufkohlung. Werkstoffseitig wird durch die Legierungselemente eine Verschiebung der Kohlenstoffaktivität bewirkt, die bei der Berechnung des Kohlenstoffprofils eine Rolle spielt. Entgegen der Gasaufkohlung mit Gleichgewichtsprozessen zwischen Werkstoff und Atmosphäre wird bei der Niederdruckaufkohlung jedoch keine Änderung des Randkohlenstoffgehalts gegenüber dem C-Pegel in Abhängigkeit vom Legierungsfaktor beobachtet. Grund hierfür ist, dass bei der Niederdruckaufkohlung eine atmosphärensseitige Kohlenstoffaktivität weit über der Sättigungsgrenze des Austenits vorliegt.

Verschiedene Beispiele für die Berechnung des Legierungsfaktors haben Schmidt et al. [Sch61], Gunnarson [Gun67] und Liedtke et al. [Lie94] dargestellt. Die Grundlage für die Berechnung stellt die Betrachtung der Kohlenstoffaktivität im Stahl dar, die durch die verschiedenen Legierungselemente beeinflusst wird. Die Aktivität a_c des Kohlenstoffs ist über den Aktivitätskoeffizienten f_c proportional mit dem Kohlenstoffgehalt verknüpft:

$$a_c = f_c \cdot (\%C) \quad [\text{Gl. 8-5}]$$

Entsprechend der Aktivitätsänderung mit dem Kohlenstoffgehalt verschiebt sie sich auch durch Legierungselemente. Hierzu wird ein weiterer Aktivitätskoeffizient eingeführt:

$$a_c^{\text{Fe-C-L}} = a_c^{\text{Fe-C}} \cdot f_c^L \quad [\text{Gl. 8-6}]$$

Die Berechnung dieses Koeffizienten erfolgt nach dem Schema, dass ein sogenannter Wirkfaktor o_c^i mit dem Gehalt des im Stahl enthaltenen Legierungselements $\%X_i$ multipliziert wird. Die Wirkfaktoren können nach dem von Neumann und Person [Neu68] beschriebenen Gleichungen berechnet werden:

$$\log f_c^L = \sum o_c^i \cdot (\%X_i) \quad [\text{Gl. 8-7}]$$

Der so berechnete thermodynamische Wirkfaktor für die Legierungskomponenten bestimmt die Änderung der Aktivität des Kohlenstoffs. Geht man von einer Gleichverteilung der Legierungselemente im Stahl aus, wirken also die Legierungselemente je nach Element teilweise aktivitätssteigernd oder -senkend. Für die Diffusion im Stahl ist dies von großer Bedeutung. Die Diffusion erfolgt aufgrund von Unterschieden des chemischen Potentials [Geg06]:

$$J = -M_b \frac{d\mu_c}{dx} \quad [\text{Gl. 8-8}]$$

Das Potential wird durch Aktivitätsverschiebungen beeinflusst:

$$\mu_c = \mu_c^0 + RT \ln \{ a_c \} \quad [\text{Gl. 8-9}]$$

Die geschwungenen Klammern müssen hier als Operator verstanden werden, da nicht die jeweilige Aktivität des Elements in die Berechnung eingeht, sondern die auf die Ausgangsaktivität bezogene Änderung.

Setzt man Gleichung 8-6 und 8-7 in 8-9 ein, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_i^0 + RT \ln \left(a_c^{\text{Fe-C-L}} \right) \\ \mu &= \mu_i^0 + RT \ln \left(a_c^{\text{Fe-C}} \cdot f_c^L \right) \\ \text{mit } f_c^L &= 10^{\sum o_c^i \cdot (\%X_i)} \\ \mu &= \mu_i^0 + RT \cdot \ln \left(a_c^{\text{Fe-C}} \cdot 10^{\sum o_c^i \cdot (\%X_i)} \right) \end{aligned} \quad [\text{Gl. 8-10}]$$

Aus der Gleichung ergibt sich, dass das chemische Potenzial sich mit dem Gehalt der Legierungselemente ändert. In die Diffusionsrechnung gehen jedoch aufgrund der Vereinfachung, dass Potenzial und Konzentration des Diffusionselements proportional miteinander verknüpft sind, nur die Konzentrationsgradienten des Diffusionselements ein. Die Änderung des Potentials durch den Einfluss von Legierungselementen wird folglich nicht berücksichtigt.

Eine praktikable Möglichkeit zur Berücksichtigung der Potenzialdifferenzen aufgrund von Legierungselementen ist eine Erweiterung des Diffusionskoeffizienten. Da die Verteilung der Legierungselemente im Stahl in erster Näherung homogen angenommen werden kann, ist die Differenz des chemischen Potentials ebenfalls homogen. Der Einfluss auf die Diffusions-

geschwindigkeit von Kohlenstoff kann folglich in erster Näherung mit einem Vorfaktor zum Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden.

Die Berücksichtigung der Legierungselemente in einem Vorfaktor kann durch die Ausnutzung der vom Legierungsfaktor bekannten Zusammenhänge zwischen Kohlenstoffaktivität eines unlegierten und eines legierten Stahls erreicht werden.

In Analogie zur Berechnung der Aktivität des Kohlenstoffs im legierten Stahl - durch die Multiplikation der Aktivität des Kohlenstoffstahls mit dem Aktivitätskoeffizienten f_c^L - wird der Diffusionskoeffizient für einen legierten Stahl berechnet:

$$D_0^{\text{Fe-C-L}} = D_0^{\text{Fe-C}} \cdot f_c^L \quad [\text{Gl. 8-11}]$$

Der auf diese Weise berechnete Diffusionskoeffizient wird schließlich in Gleichung 8-1 eingefügt und erhöht die Genauigkeit der Diffusionsrechnung. Die Berechnung der Aufkohlungstiefe konnte gegenüber der nur vom Kohlenstoffgehalt abhängigen Variante dadurch verbessert werden.

8.3.3 Berechnung der Kohlenstoffübertragung mit einem Strom-Sättigungsmodell

Der Kohlenstoffstrom an der Oberfläche bzw. in das erste Element der finiten Differenzenmatrix erfolgt in Form eines konstanten Kohlenstoffmassenstroms. Der Kohlenstoffmassenstrom orientiert sich an der spezifischen Begasungsrate in den Aufkohlungssegmenten. Entsprechend des Gasumsatzes in der Atmosphäre durch die homogene Gasphasenpyrolyse wird in Abhängigkeit vom verwendeten Gas ein spezifischer Kohlenstoffstrom berechnet.

Die Werkstoffseite erfährt gegenüber den bisher vorgestellten Modellen, die beide auf die Basismatrix zugreifen, eine Änderung. Das erste Element wird durch eine feinere Matrix substituiert. Es hat sich bewährt, eine Aufteilung in fünf Unterelemente zu wählen und die Zeitschrittweite auf ein Zehntel der Basiszeitschrittweite herabzusetzen. Durch die Änderung der Zeit- und Raumschrittweite können oberflächennahe Effekte - wie eine vom Grundmaterial abweichende Löslichkeitsgrenze - in die Berechnungen einbezogen werden. In Abbildung 8-5 werden die Aufteilung und die jeweilige Löslichkeit für Kohlenstoff jedes einzelnen Segmentes schematisch dargestellt.

Der Kohlenstoffmassenstrom wird dem ersten Element der verfeinerten Matrix zugeführt. Die Berechnung der Diffusion im ersten Zeitschritt erfolgt in der verfeinerten Matrix mit der vorgegebenen Zeitschrittverfeinerung. Die maximale Löslichkeit des ersten Elements der verfeinerten Matrix ist auf eine Bildung von 100 % Eisencarbid und somit 6,67 % Kohlenstoff beschränkt. Der weitere Transport in der Matrix erfolgt entsprechend der Diffusionsgesetze. Die in allen weiteren Elementen einstellbare maximale Löslichkeit entspricht der temperaturspezifischen Löslichkeit für Kohlenstoff in Austenit A_{cm} , einerseits verringert um die legierungsspezifische Carbidgegrenze, andererseits erweitert um den Betrag der legierungsspezifischen maximalen Löslichkeit.

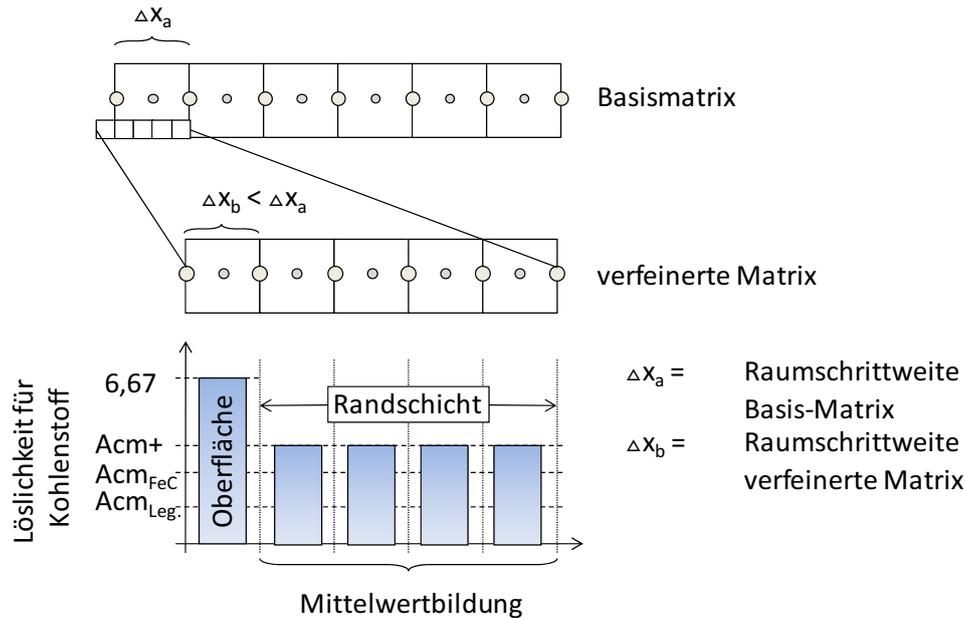


Abbildung 8-5: Darstellung der beiden Matrizen und der Kohlenstofflöslichkeit in der verfeinerten Matrix

Zu Beginn der Berechnung wird die feinere Matrix zunächst mit dem Grundkohlenstoffgehalt des ersten Elements der Matrix gefüllt. Die Übermittlung der Kohlenstoffgehalte zwischen beiden Matrizen zu jedem Zeitschritt t erfolgt anschließend durch eine Übertragung der Kohlenstoffkonzentration des ersten Elements der Basismatrix auf alle Elemente der verfeinerten Matrix mit Ausnahme des ersten Elements. Die Rückübertragung erfolgt durch ein Mitteln der Kohlenstoffkonzentrationen aller Elemente (mit Ausnahme des ersten) und eine Übertragung auf das erste Element der Basismatrix.

8.3.4 Berechnung der maximalen Löslichkeit des Austenits und der Carbidgrenze

Bei der Berechnung der Aufkohlung spielt die Löslichkeitsgrenze des Austenits für Kohlenstoff eine entscheidende Rolle. In Abhängigkeit von der zu berechnenden Größe ergeben sich zwei Löslichkeitsgrenzen, die berücksichtigt werden müssen:

- Maximale im Austenit lösliche Kohlenstoffmenge
- Phasengrenzlinie A_{cm} , ab der eine Bildung von Carbiden einsetzt

Die beiden wesentlichen Einflüsse auf die Löslichkeit des Austenits für Kohlenstoff und die Ausscheidung von Eisencarbiden sind:

- Temperatur
- Legierungszusammensetzung

Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Austenits für Kohlenstoff wird anhand der von Chipman [Chip72] gewählten Grenzen des Austenitgebiets im Eisen-Eisencarbid-Schaubild berechnet.

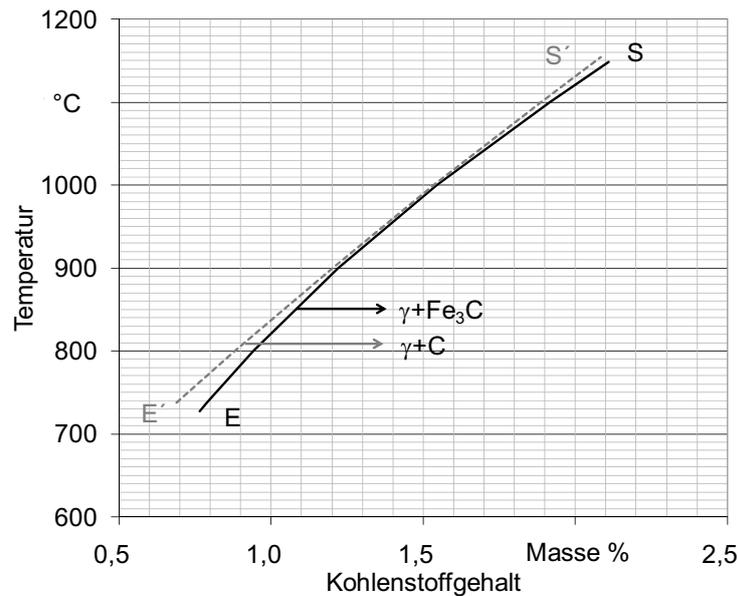


Abbildung 8-6: Darstellung der oberen Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff in Austenit im System Eisen-Kohlenstoff/Eisen-Eisencarbid nach Chipman [Chi72]

Der Abbildung 8-6 kann entnommen werden, dass die Carbiddbildung erst ab einer Kohlenstoffaktivität > 1 eintreten wird. Weiterhin ist erkennbar, dass bei einer Temperatur von ca. 1000 °C die Carbiddbildung nahe A_{cm} liegt und hier die geringsten Unterschiede aufweist. Die Gefahr, vor dem Erreichen der Rußgrenze der Aufkohlungsatmosphäre Carbide zu bilden, ist in diesem Bereich somit am größten.

Die Berechnung von A_{cm} erfolgt in der Simulation mittels des folgenden Polynoms 2. Ordnung:

$$\%C_{L\ddot{o}s.}^{\gamma} = 2,293 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,00236 \cdot T + 0,8323 \quad [\text{Gl. 8-12}]$$

In Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung kommt es zu einer Verschiebung der ES-Linie (A_{cm}) des Eisenkohlenstoffdiagramms, wie in Abbildung 8-7 dargestellt [Neu97].

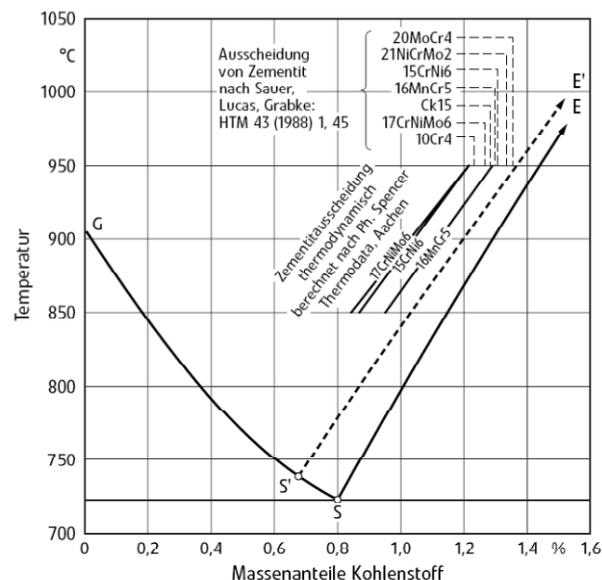


Abbildung 8-7: Darstellung des Einflusses der Legierung auf die maximale Kohlenstofflöslichkeit im Austenit [Neu97]

Die Verschiebung ist eine Folge der Änderung der Kohlenstoffaktivität durch den Einfluss der Legierungselemente auf das chemische Potenzial des Kohlenstoffs (siehe Kapitel 2.8.7). Die Änderung von A_{cm} wird entsprechend der in Kapitel 8.3.2 dargestellten Zusammenhänge und Gleichungen vorgenommen. Aus den Berechnungen resultiert eine genauere Berechnung der Phasengrenze zwischen dem Austenit und dem Austenit+Zementit-Gebiet, die in die Carbidbildungs- oder Auflösungsrechnung eingeht.

Weiterhin spielt für die Berechnung der Diffusion und der Carbidbildung bzw. -wiederauflösung die maximal im Austenit lösliche Kohlenstoffmenge eine große Rolle. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit eine Frage der Thermodynamik und Gibbsenergie ist. Dass dieser Ansatz nicht ausreichend genau in der Lage ist, die Aufkohlung zu beschreiben, haben eigene Versuche gezeigt. Es wurde vielmehr festgestellt, dass A_{cm} als Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff zu einer inadäquaten Kohlenstoffmenge in der Randschicht des aufgekohlten Stahls führt. Zumeist konnte beobachtet werden, dass ein zu geringer Kohlenstofftransfer in die Randschicht berechnet wurde. Um dem zu begegnen, wird eine Überschreitung der temperaturbedingten Löslichkeit des Austenits mit Kohlenstoff entsprechend dem Eisen-Eisencarbidschaubild berechnet. Weiterhin wurde eine Abhängigkeit dieser Übersättigung des Austenits von den Legierungselementen gefunden:

$$\%C_{L\ddot{o}s,Max}^{Leg.} = \%C_{L\ddot{o}s.}^{\gamma} \cdot a_c + \%C_{Cmax\gamma}^{Leg.} \quad [Gl. 8-13]$$

$$\%C_{Cmax\gamma}^{Leg.} = f(\text{Legierungselemente}) \quad [Gl. 8-14]$$

Der Übersättigungskohlenstoffgehalt wurde in erster Näherung für einen linearen Bezug zwischen Temperatur und Löslichkeit für Kohlenstoff korrigiert, um den Legierungseinfluss auf die Kohlenstoffaktivität im Austenit herzustellen (vgl. Abbildung 2-23). Die Vorgehensweise war zunächst, die berechnete Löslichkeitsgrenze manuell um einen Betrag an Kohlenstoff zu erweitern, bis die in der Berechnung in den Stahl überführte Kohlenstoffmenge zu einem nahezu deckungsgleichen Kohlenstofftiefenprofil im Vergleich zum Versuch geführt hat. Um einen Bezug zwischen diesem Übersättigungskohlenstoffgehalt und den im Stahl enthaltenen Legierungselementen herzustellen, wird der manuell bestimmte Betrag ΔC_{ii} gegenüber den Legierungselementgehalten der Stahlschmelzen aufgetragen. Diese Gegenüberstellung ist in Abbildung 8-8 bis Abbildung 8-10 dargestellt. Die funktionale Beschreibung der Einflüsse des jeweiligen Legierungselements auf den Übersättigungskohlenstoffgehalt erfolgt anhand von angepassten Potenzfunktionen.

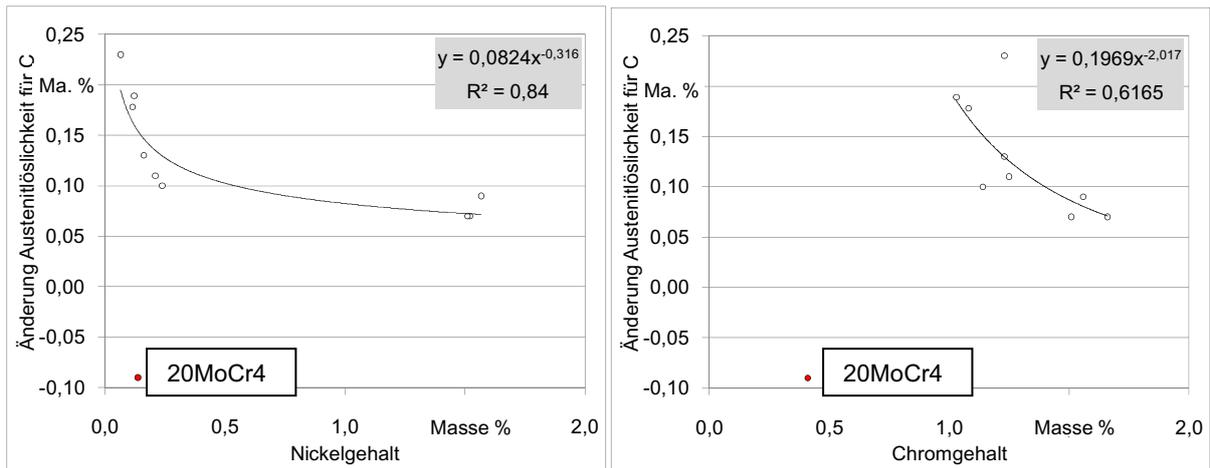


Abbildung 8-8: Darstellung der Löslichkeitsgrenzenänderung für Kohlenstoff in Austenit mit dem Nickel- und Chromgehalt

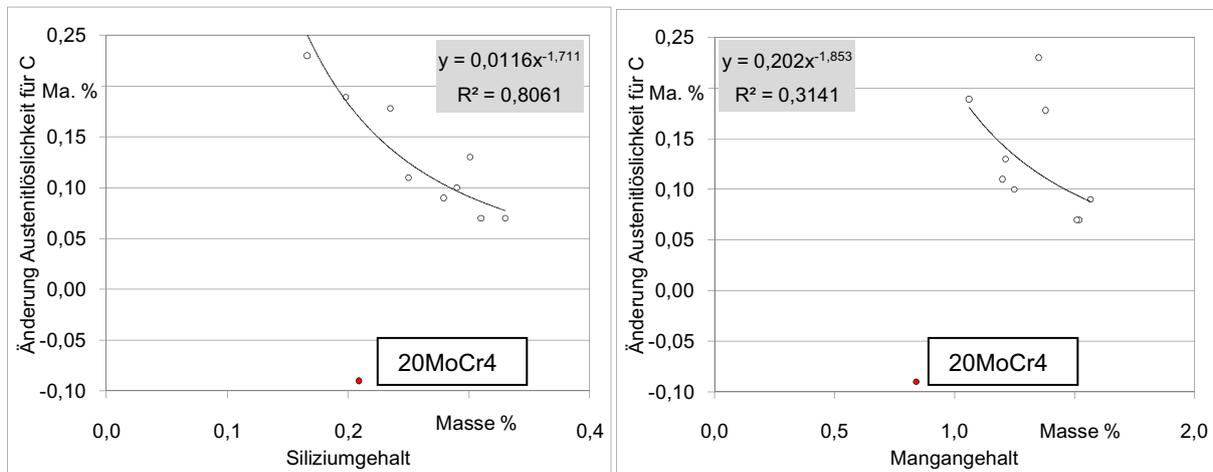


Abbildung 8-9: Darstellung der Löslichkeitsgrenzenänderung für Kohlenstoff in Austenit mit dem Silizium- und Mangangehalt

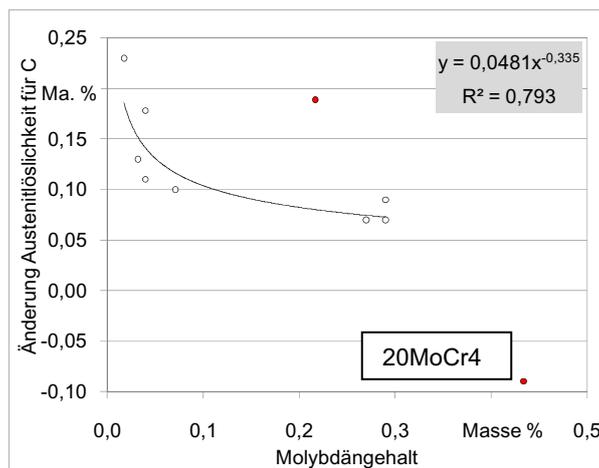


Abbildung 8-10: Darstellung der Löslichkeitsgrenzenänderung für Kohlenstoff in Austenit mit dem Molybdängehalt

Anhand der dargestellten Einzeleinflüsse und deren mathematischer Beschreibung mittels Potenzfunktionen wird schließlich unter Verwendung von Gewichtungsfaktoren ω_i eine Diffe-

renz berechnet, die der legierte Austenit über die Carbidgegrenze hinaus aufzunehmen vermag:

$$\Delta \%C_{C_{\max \gamma}}^{\text{Leg.}} = \sum_i \omega_i \cdot (a_i \cdot c_i^{b_i}) \quad [\text{Gl. 8-15}]$$

Eine Berücksichtigung von Wechselwirkungen der Legierungselemente erfolgt jedoch nicht. In Tabelle 8-1 sind die Gewichtungsfaktoren und Potenzfunktionen für die Legierungselemente Silizium, Chrom, Mangan, Molybdän und Nickel zusammengefasst.

Legierungselement	$a_i \cdot c_i^{b_i}$	ω_i
Silizium	$0,0116 \cdot (c_{\text{Si}})^{-1,711}$	0,1
Chrom	$0,1969 \cdot (c_{\text{Cr}})^{-2,017}$	0,1
Mangan	$0,202 \cdot (c_{\text{Mn}})^{-1,853}$	-0,7
Molybdän	$0,0481 \cdot (c_{\text{Mo}})^{-0,335}$	0,4
Nickel	$0,0824 \cdot (c_{\text{Ni}})^{-0,316}$	1,1

Tabelle 8-1: Potenzfunktionen und Gewichtungsfaktoren

Eine Gegenüberstellung der berechneten Übersättigungskohlenstoffgehalte des Austenits und der manuell bestimmten ist in Abbildung 8-10 gegeben. Die entsprechende Berechnung der Löslichkeitsänderung korreliert gut mit den experimentell bestimmten Werten. Eine Ausnahme stellen die Berechnungen für den Stahl 20MoCr4 dar. Die zuvor dargestellte Korrelation ist für die betrachtete Schmelze nicht zutreffend.

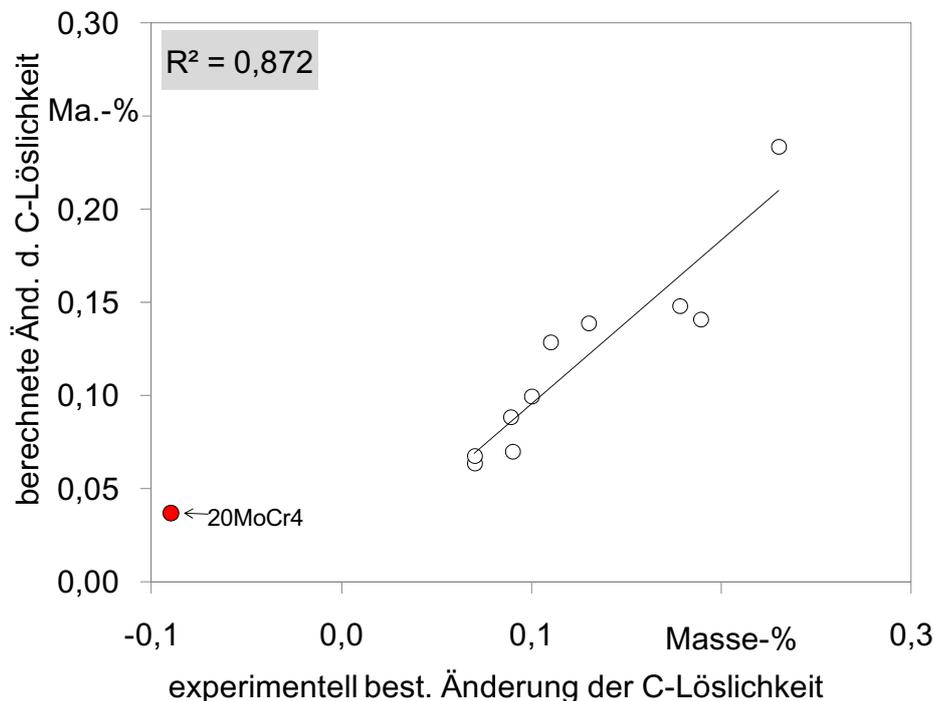


Abbildung 8-11: Darstellung der Löslichkeitsgrenzenänderung für Kohlenstoff in Austenit in der Gegenüberstellung von experimentell bestimmter Korrekturwerte gegenüber berechneten Korrekturwerten

8.3.5 Ansatz zur Berücksichtigung von Carbiden

Die Ergebnisse der Thermowaagenuntersuchungen haben Hinweise auf eine Carbidbildung bei langen Aufkohlungsdauern geliefert. Aufgrund des bei ausreichender Gasversor-

gung sehr hohen Kohlenstoffmassenstroms kommt es nach kurzer Zeit zu einer Sättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff [Stb06]. Bei anhaltender Aufkohlung wird zunächst ein gewisses Maß an Übersättigung eintreten, was mit einer leichten Überschreitung der Linie SE im Eisenkohlenstoffdiagramm gleichzusetzen ist. In thermodynamisch günstigen Bereichen des Gefüges wie den Korngrenzen, wird eine Keimbildung und schließlich Carbiddbildung einsetzen, um das Kohlenstoffüberangebot aufzunehmen. Das Einsetzen einer Carbiddbildung hat zur Folge, dass neben dem gelösten Kohlenstoff, der durch Diffusion von der Oberfläche in die Tiefe diffundiert, auch kontinuierlich Carbide wachsen.

Im nachfolgenden Diffusionsschritt fällt der Randkohlenstoffgehalt wieder ab. Nachdem die Linie SE unterschritten ist, können sich die Carbide auflösen. Die Kenntnis über die Dauer bis zur vollständigen Wiederauflösung ist entscheidend, um ein optimales Aufkohlungsprogramm zusammenzustellen, das eine carbidgefreie Randschicht garantiert.

8.3.5.1 Berechnung der Carbiddbildung

Im Gegensatz zur Carbidauflösung stehen zur Carbiddbildung in einem kontinuierlichen Prozess wie der Aufkohlung nur wenige Daten zur genauen Beschreibung zur Verfügung. Ein praktischer Ansatz zur Modellierung in der Explizite-Finite-Differenzen-Methode ist, zunächst ein Carbiddbildungspotenzial zu berechnen:

$$\Phi_{\text{Carbid}}^{\text{Bildung}} = (\%C_{\text{Lös.}}^{\gamma} - \%C_t) \quad [\text{Gl. 8-16}]$$

Die Berechnung der Carbiddbildung erfolgt zu jedem Zeitschritt. Das Carbiddbildungspotenzial wird berechnet und daraus ein Massenanteil Kohlenstoffs bestimmt, der pro Zeitschritt in ein Carbid überführt wird:

$$J_{\text{C}}^{\text{Carbid}} = \Phi_{\text{Carbid}}^{\text{Bildung}} \left(\frac{1}{\tau} \cdot t \right) \quad [\text{Gl. 8-17}]$$

Der Kohlenstoffmassenstrom, der in die Bildung von Carbiden eingeht, berechnet sich aus dem Carbiddbildungspotenzial und der Dauer τ , die benötigt wird, um eine vollständige Bildung des Carbids zu ermöglichen. Die vollständige Bildung des Carbids ist einer restlosen Umsetzung des über die Löslichkeit des Austenits hinausgehenden Anteils an freiem Kohlenstoff in der Matrix gleichzusetzen. Praktisch wird so eine zeitverzögerte Umwandlung des über der Sättigungsgrenze des Austenits vorliegenden freien Kohlenstoffs in Carbide eingearbeitet. Weiterhin ist der freie diffusionsfähige Kohlenstoffgehalt somit temporär um einen gewissen Prozentsatz gegenüber der theoretischen Löslichkeit erhöht.

Der Kohlenstoffmassenstrom J , der pro Zeiteinheit in Carbide eingeht, wird in der Zelle, in der die Sättigungsgrenze überschritten wurde, lokalisiert und gespeichert, liegt jedoch nicht mehr als diffusionsfähiger Kohlenstoff vor.

Neben der praktischen Bedeutung für den Nutzer, der erkennen kann, ob Carbide während der Aufkohlung gebildet werden, nimmt die Zwischenspeicherung des Kohlenstoffs in Carbiden auch Einfluss auf die Diffusionsrechnung. Nur der freie ungebundene Kohlenstoff wird in der Berechnung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt und beeinflusst damit direkt das Kohlenstoffprofil. Weiterhin ergibt sich an der Oberfläche eine Kohlenstoffquelle in der Diffusionsphase. Der zuvor in Carbiden gebundene Kohlenstoff strömt erst zeitverzögert nach. Somit wird die Genauigkeit der Berechnung durch die Berücksichtigung der Carbiddbildung gesteigert.

8.3.5.2 Berechnung der Carbidwiederauflösung

Mit der Berechnung der Carbidbildung wurde es notwendig, auch die Auflösung in die Berechnung einzubeziehen. Wie bereits in 3.4.2 beschrieben, ist mit einer effektiven Carbidauflösung zu rechnen, wenn die Linie ES unterschritten wird. Ågren beschreibt anschaulich, wie die Auflösung mittels Diffusion entlang eines mit dem Abstand vom Carbid abnehmenden Kohlenstoffgehalts abläuft [Agr90]. Die Triebkraft für Auflösung der Carbide ist das Absinken des Kohlenstoffmatrixgehalts in der Umgebung der Carbide unter die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit. Entsprechend wird die Kohlenstoffaktivität a_c in der Matrix kleiner a_{Ac_m} .

Aufgrund der eindimensionalen Basis des Finite-Differenzen-Modells kann Form und örtliche Verteilung der Carbide nicht dargestellt werden. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung des Vorhandenseins von Carbid in Form von gebundenem Kohlenstoff innerhalb eines Elements zurückgegriffen. Das verwendete Modell zur Berechnung der Carbidbildung und -wiederauflösung greift auf die Differenz zwischen der Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit und den Matrixkohlenstoffgehalt zurück, um daraus - analog zur Carbidbildung - das Potenzial zur Wiederauflösung zu berechnen:

$$\Phi_{\text{Carbid}}^{\text{Auflösung}} = (\%C_{\text{Lös.}}^{\gamma} - \%C_{t_i}) \quad [\text{Gl. 8-18}]$$

Der Kohlenstoffmassenstrom von den Carbiden in die Matrix wird in Anlehnung an die Carbidbildung berechnet. Zusätzlich zum zeitabhängigen Term wird hier noch ein temperaturabhängiger eingeführt. Der Quotient aus Auflösungstemperatur und Ist-Temperatur berücksichtigt, dass die Auflösung neben dem Potenzial aufgrund der Kohlenstofflöslichkeit auch von der Temperatur abhängt:

$$J_C^{\text{Matrix}} = \Phi_{\text{Carbid}}^{\text{Auflösung}} \left(\frac{1}{\tau} \cdot t \right) \left(\frac{T_{\text{Ist}}}{T_{\text{Ref.}}} \right) \quad [\text{Gl. 8-19}]$$

Durch die Anwendung der Ansätze zur Carbidbildung und Wiederauflösung ist es zunächst möglich, die Menge des Kohlenstoffs, die am Ende eines Aufkohlungssegments in Carbiden abgebunden ist, zu berechnen. Zum anderen kann in den Diffusionsphasen überprüft werden, ob die Auflösung der Carbide vollständig ist.

Darüber hinaus wird die Berechnung der sich ergebenden Kohlenstoffprofile verbessert. Die sich wieder auflösenden Carbide wirken wie eine zusätzliche Quelle für Kohlenstoff an der Oberfläche. Während der Auflösung sinkt der Randkohlenstoffgehalt langsamer ab als es der Fall wäre, wenn der gesamte Kohlenstoff als diffusionsfähiger freier Kohlenstoff bewertet würde. Folglich wird auch die Berechnungsgenauigkeit für den zu erwartenden Randkohlenstoffgehalt verbessert.

9 Ergebnisse der Simulation

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Einflüsse der Ansätze aus Kap. 8 auf die Berechnung des Kohlenstoffprofils dargestellt. Weiterhin wird eine Gegenüberstellung von Versuchsergebnissen und Berechnungen dargestellt und bewertet.

9.1 Beispielprozess

Die Aufkohlung der Referenzprobe erfolgte in einer Niederdruckaufkohlungsanlage der Firma Ipsen vom Typ RVTC 224. Der Aufkohlungsprozess ist schematisch in Abbildung 9-1 dargestellt.

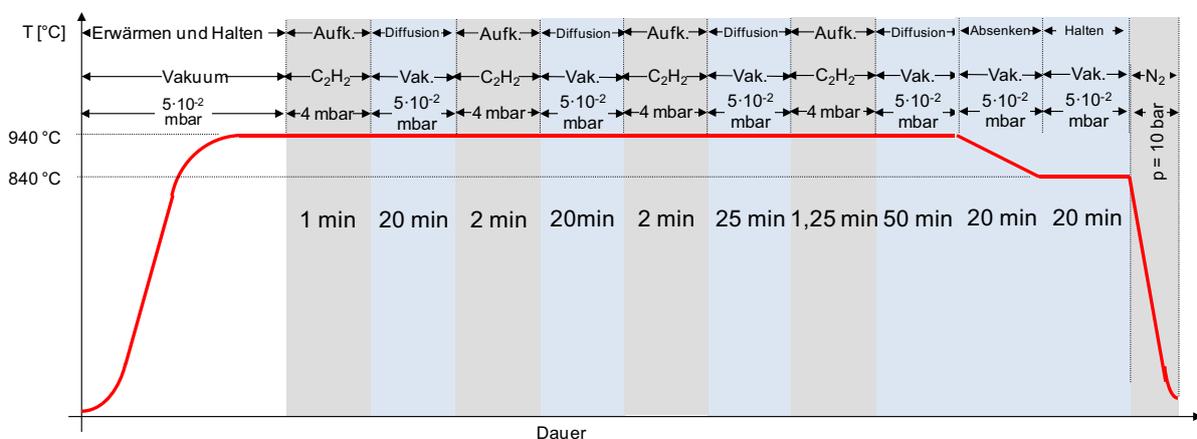


Abbildung 9-1: Schematische Darstellung des Aufkohlungsprozesses in der Niederdruckaufkohlungsanlage

Die Charge bestand aus einem Chargengrundträger aus hochlegiertem warmfesten Stahlguss (ca. 0,7 m² Fläche), auf dem ein Drahtgitter auflag. Die Probe wurde an einer Traverse zentral in der Charge aufgehängt. Die Gesamtoberfläche der Charge betrug ca. 1 m², die Chargenaufbauten waren durch vielfache Aufkohlung bereits weitestgehend gesättigt. Die Aufkohlung erfolgte bei 940 °C und einem Druck von 4 mbar in den Aufkohlungssegmenten. Alle Vakuumsegmente wurden mit einem Druck von ca. 5·10⁻² mbar gefahren. Das Aufkohlungsprogramm folgte dem dargestellten Schema:

Programm (Aufkohlung.Diffusion): (940°C) 1.20..2.20..2.25..1,25.50..(↘840 °C)20.20

Das Probenmaterial war eine Scheibe aus dem Werkstoff 20MnCr5 „SFBII“ entsprechend der Zusammensetzung im Kap. Werkstoffe. Im Anschluss an die Abschreckung wurde der Kohlenstofftiefenverlauf der Probe mittels S-OES bestimmt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 9-2 dargestellt. Der eingestellte Kohlenstoffgehalt in 0,05 mm Tiefe beträgt 0,72 Masse %, die Aufkohlungstiefe CD_{0,3} beträgt 0,81 mm.

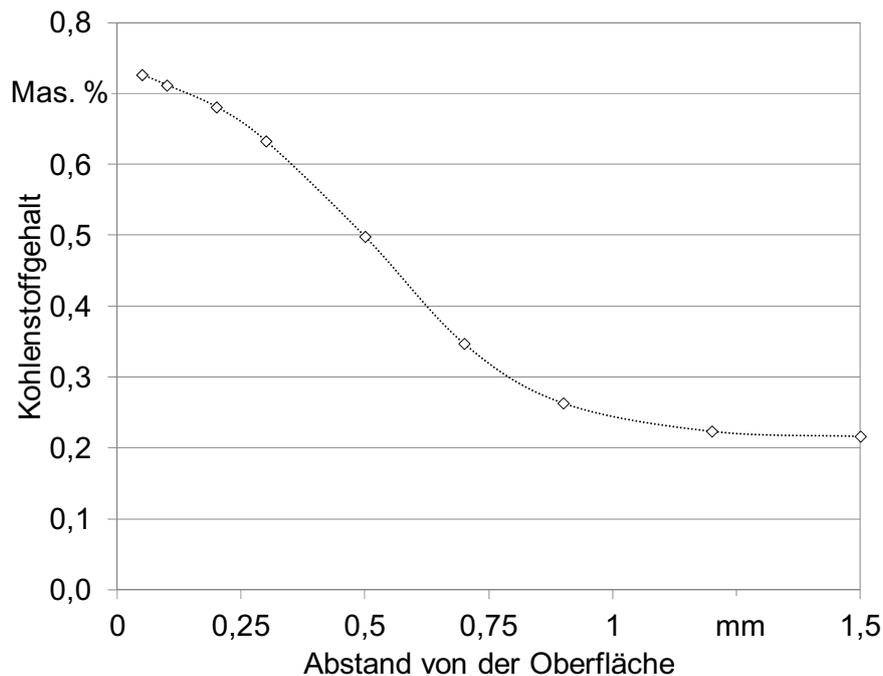


Abbildung 9-2: Ergebnis des Aufkohlungsversuchs (S-OES-Messung)

9.2 Gegenüberstellung verschiedener Modelle zur Berechnung des Kohlenstoffübergangs

Die Berechnung des Kohlenstofftieftprofils in der Randschicht erfolgt mit verschiedenen Methoden zur Beschreibung der Kohlenstoffübertragung aus der Atmosphäre auf die Stahloberfläche, wie in Kap. 8.3.1 beschrieben. In der Gegenüberstellung werden alle nicht kohlenstoffübergangsbezogenen Modelle, wie das Modell zur Berechnung des exakten Diffusionskoeffizienten und der Carbidbildung, entsprechend der bestmöglichen Optimierung berücksichtigt. Berechnet wurde der Kohlenstoffübergang als mittlerer Kohlenstoffmassenstrom, als Funktion der Zeit aus Thermowaagerversuchen und als Sättigungsmodell.

Der Kohlenstoffmassenstrom für die Berechnungen entsprechend dem Modell „mittlerer Massenstrom“ wurde aus dem Versuchsergebnis bestimmt. Hierzu wurde der Massenstrom durch Integration des Kohlenstofftieftverlaufs auf eine Oberfläche von 1 m² bezogen berechnet und auf einen Massenstrom entsprechend einer Aufkohlungsdauer von 6,25 Minuten umgerechnet. Der durchschnittliche Kohlenstoffmassenstrom beträgt den Berechnungen zufolge 211 g·(m²h)⁻¹.

Für die Berechnung des Kohlenstoffmassenstroms als Funktion der Zeit wurde, entsprechend der Thermowaagenergebnisse, die in Kap. 0 dargestellte Funktion verwendet und die Umrechnung auf mehrere Segmente entsprechend der Darstellung in Kap. 7.2 durchgeführt.

Für das „Sättigungsmodell“ wurde eine durchschnittliche Ausbeute des Aufkohlungsgases von 70 % und einem Acetylenvolumenstrom von 400 l·(m²h)⁻¹ angenommen.

In Abbildung 9-3 sind die Ergebnisse der verschiedenen Berechnungsmethoden dargestellt. Die berechneten Profile für alle Modelle ergeben nahezu deckungsgleiche Ergebnisse mit nur minimalen Abweichungen des Randkohlenstoffgehaltes und der Aufkohlungstiefe. Somit ist bei einem bekannten Kohlenstoffübergang die Berechnungsgenauigkeit bei hinreichend kurzen Aufkohlungssegmenten unabhängig vom verwendeten Modell.

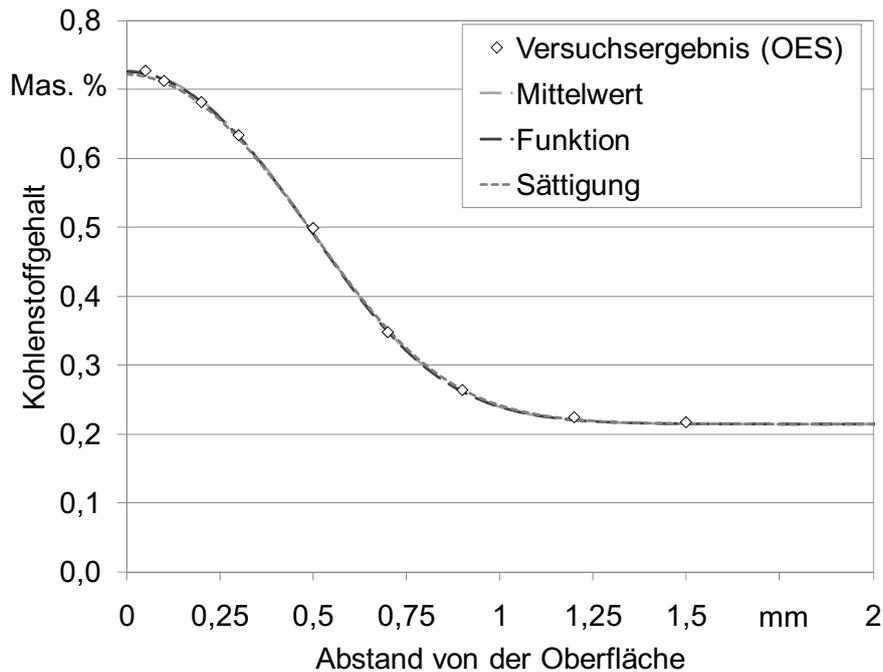


Abbildung 9-3: Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener Berechnungsmodelle auf das Kohlenstoffprofil im Vergleich zum Versuchsergebnis

9.2.1 Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener werkstoffseitiger Modellierungsansätze auf das Modell „mittlerer Kohlenstoffmassenstrom“

Im Modell „Mittelwert“ wird der Kohlenstoffübergang in den Aufkohlungssegmenten als durchschnittlicher Kohlenstoffmassenstrom über die Aufkohlungsdauer angenommen. Der durchschnittliche Kohlenstoffmassenstrom wird mittels Integration aus dem Kohlenstoffprofil des entsprechenden Versuchs berechnet und - auf die Aufkohlungsdauer bezogen - in einen Kohlenstoffmassenstrom umgerechnet. Die verschiedenen Einflüsse einzelner Modellierungsansätze, wie des Diffusionskoeffizienten oder der Berechnung von Carbidbildung und Wiederauflösung, werden im Folgenden dargestellt.

Einen gewichtigen Einfluss auf die Berechnung des Kohlenstofftiefenprofils nimmt der Diffusionskoeffizient. Die Berechnung erfolgt entsprechend Kap. 8.3.2 mit einer Korrektur von A_{cm} . Wird diese Korrektur angewendet, ändern sich bei der Berechnung zwei Parameter: Die Carbidbildungsgrenze A_{cm} , die nicht verschoben wird und der Diffusionskoeffizient, der nicht angepasst wird. Der Einfluss der veränderten Carbidbildungsgrenze ist jedoch nur gering, sodass die veränderte Berechnung hauptsächlich durch den Diffusionskoeffizienten Wirkung nimmt.

In Abbildung 9-4 sind die Ergebnisse der Berechnungen mit korrigiertem Diffusionskoeffizienten und ohne Korrektur dargestellt. Der Einfluss des nicht reduzierten Diffusionskoeffizienten wird sehr deutlich. Die Aufkohlungstiefe steigt bei nicht optimierter Berechnung an und der Randkohlenstoffgehalt sinkt entsprechend ab.

Die Berechnung der Bildung und Wiederauflösung von Carbiden folgt dem in Kap. 8.3.5 dargestellten Schema. Wird der Ansatz deaktiviert, wird der in den Aufkohlungssegmenten zugeführte Kohlenstoff nur als diffusionsfähiger Kohlenstoff behandelt. Der Einfluss auf die Berechnung ist in Abbildung 9-5 dargestellt. Die nur minimale Abweichung der Berechnung

gen untereinander sowie der Berechnung zum Versuchsergebnis zeigt, dass die Carbidbildung und Wiederauflösung für den gewählten Vergleichsprozess nur sehr geringen Einfluss auf die Genauigkeit des vorhergesagten Kohlenstoffprofils nimmt. Die Auswirkungen sind aufgrund der kurzen Aufkohlungssegmente und dadurch geringen Carbidbildung unbedeutend.

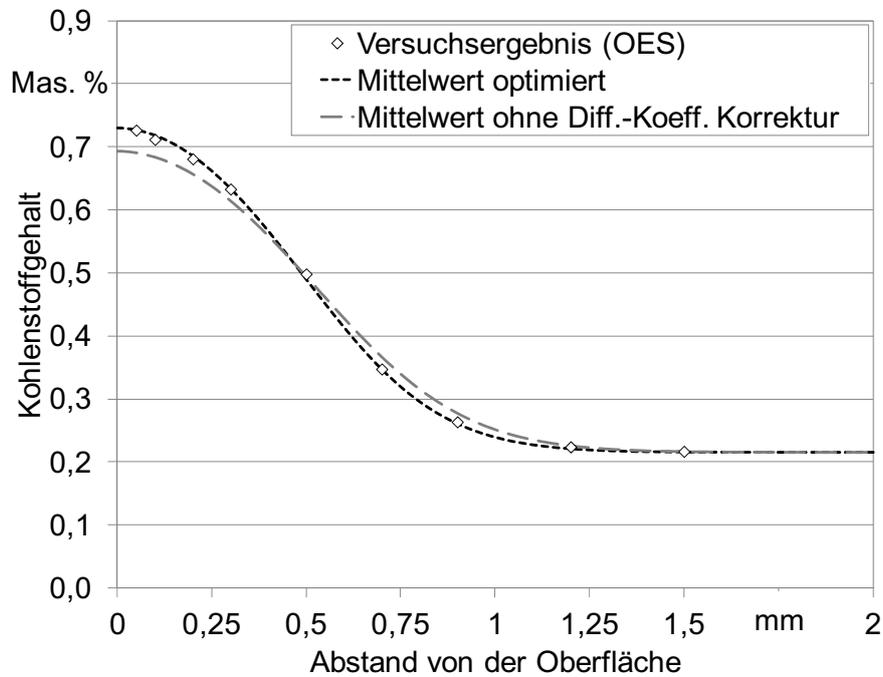


Abbildung 9-4: Gegenüberstellung des Einflusses der Berechnung mit korrigiertem Diffusionskoeffizienten

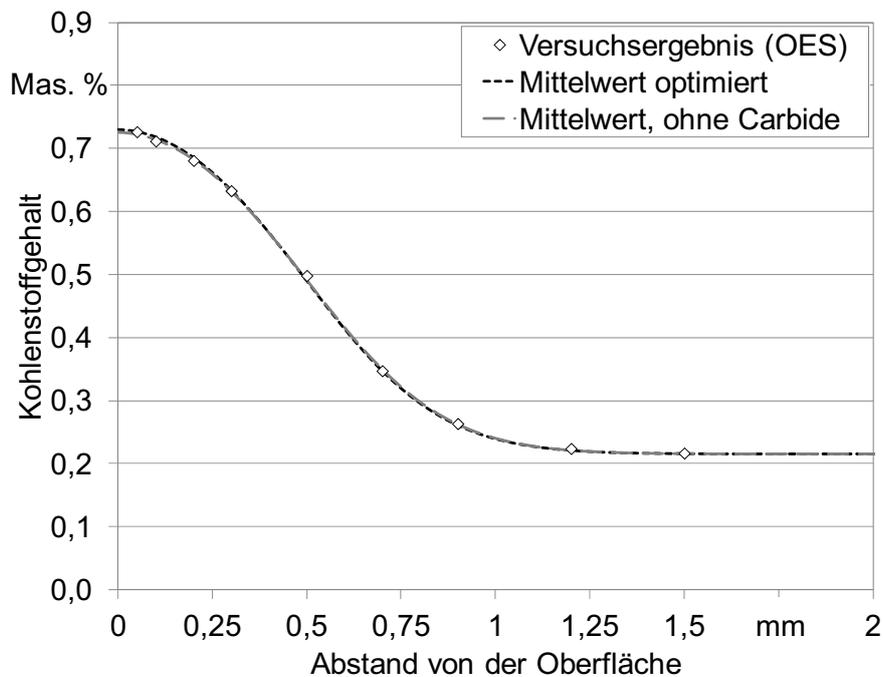


Abbildung 9-5: Gegenüberstellung des Einflusses der Berechnung ohne Berücksichtigung der Carbidbildung

9.2.2 Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener werkstoffseitiger Modellierungsansätze auf das Modell „Kohlenstoffmassenstromfunktion entsprechend Thermowaagenergebnissen“

Die Kohlenstoffübergänge des Modells „Funktion“ berechnen sich aus den spezifischen Massenzunahmeverläufen der Thermowaagenmessungen. Die Anwendung der in Kap. 7.2 dargestellten Umrechnung auf mehrere Segmente erlaubt eine Berechnung eines beliebigen Aufkohlungsprogramms. Die Thermowaagenmessungen liefern durch Differenzieren der spezifischen Massenzunahmeverläufe spezifische Massenstromfunktionen. Diese Funktionen sind jedoch an Proben bestimmt, deren Kohlenstoffgehalt in der Randschicht dem Grundkohlenstoffgehalt des Grundmaterials entspricht. Aus den in Kap. 6.1.4.1 dargestellten Versuchen ist jedoch bekannt, dass die Anwendung dieser Funktion bei einer bereits aufgekohlten Probe nicht zu zutreffenden Ergebnissen führt. Der Grund liegt im bereits akkumulierten Kohlenstoffgehalt in der Randschicht, der zu einer schnelleren Sättigung des Randes mit Kohlenstoff führt und einen flacheren Gradienten für die Diffusion zur Folge hat.

Die Anpassung der Ausgangsfunktion an die Kohlenstoffübergangsfunktion eines Folgeaufkohlungssegments kann in erster Näherung - anhand einer linearen Verschiebung des Startzeitpunktes - mit dem Randkohlenstoffgehalt erreicht werden. Der Einfluss dieser Berechnung wird in Abbildung 9-6 sichtbar. Durch die Herabsetzung des Massenstroms zu Beginn der Folgesegmente wird der Kohlenstoffübergang reduziert und im Wesentlichen der Randkohlenstoffgehalt beeinflusst. Wird die Mehrsegmentkorrektur angewendet, ist die Folge ein geringfügig abgesenkter Randkohlenstoffgehalt. Die Unterschiede sind jedoch nur marginal und führen für das angewendete Programm zu nur geringen Einflüssen auf das Kohlenstofftiefenprofil.

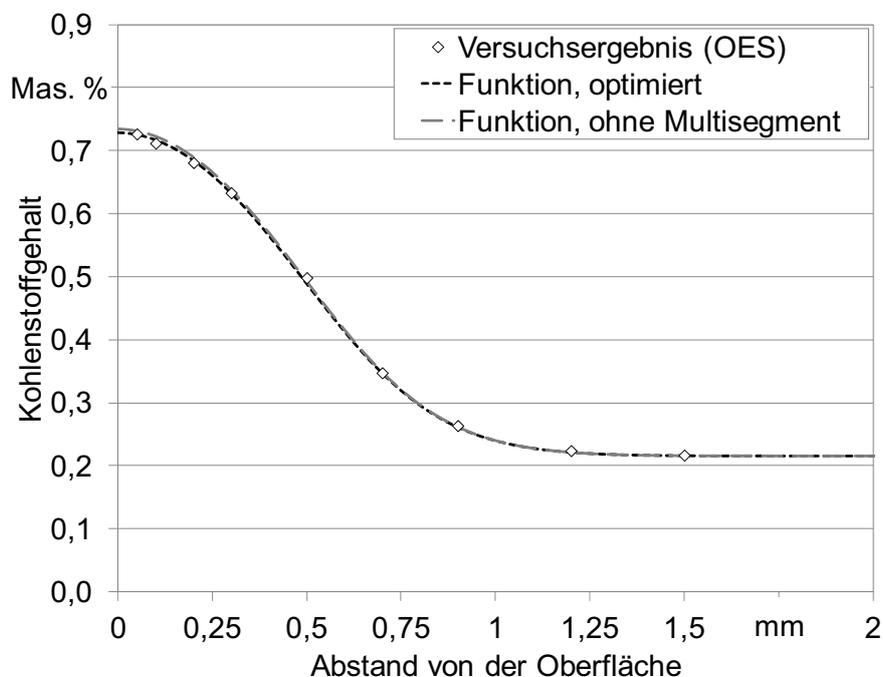


Abbildung 9-6: Gegenüberstellung des Einflusses der Berechnung mit Berücksichtigung der Mehrsegmentaufkohlung abgeleitet aus Thermowagenmessungen mit dem Versuchsergebnis

Aufgrund der Überschreitung der Sättigungsgrenze für Kohlenstoff im Austenit ist mit einer Bildung und der späteren Wiederauflösung von Carbiden zu rechnen. Eine Deaktivierung des Berechnungsansatzes führt jedoch nur zu sehr geringen Abweichungen im Randkohlenstoffgehalt und in der Aufkohlungstiefe, wie in Abbildung 9-7 dargestellt ist. Einen deutlichen Effekt auf das Kohlenstoffprofil nimmt dagegen ein zu gering angenommener Grundkohlenstoffgehalt. Es kommt dadurch zu einer Parallelverschiebung des berechneten Kohlenstoffprofils, wie in Abbildung 9-8 dargestellt ist.

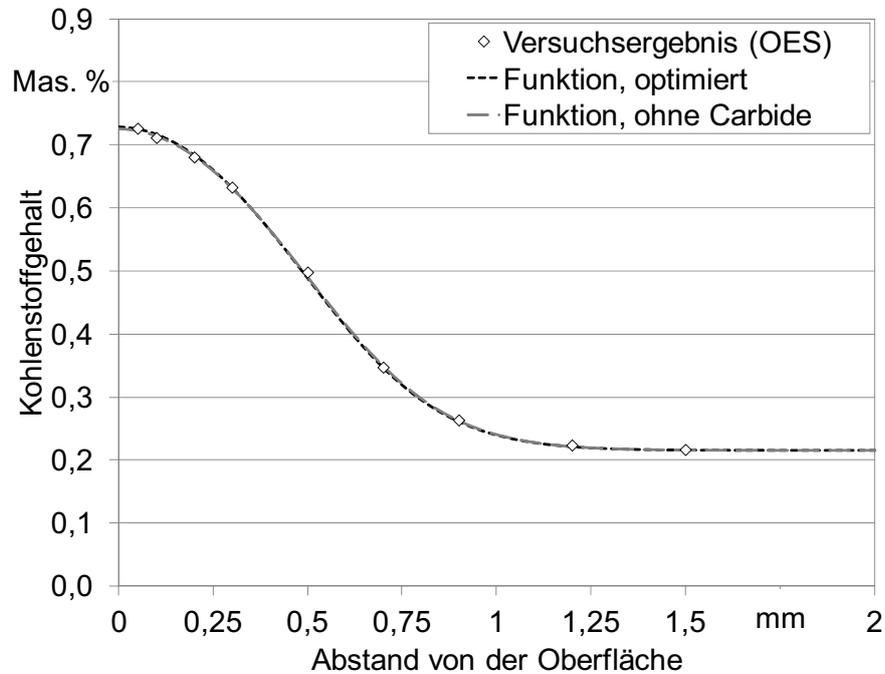


Abbildung 9-7: Gegenüberstellung des Einflusses der Berechnung ohne Berücksichtigung der Carbidbildung

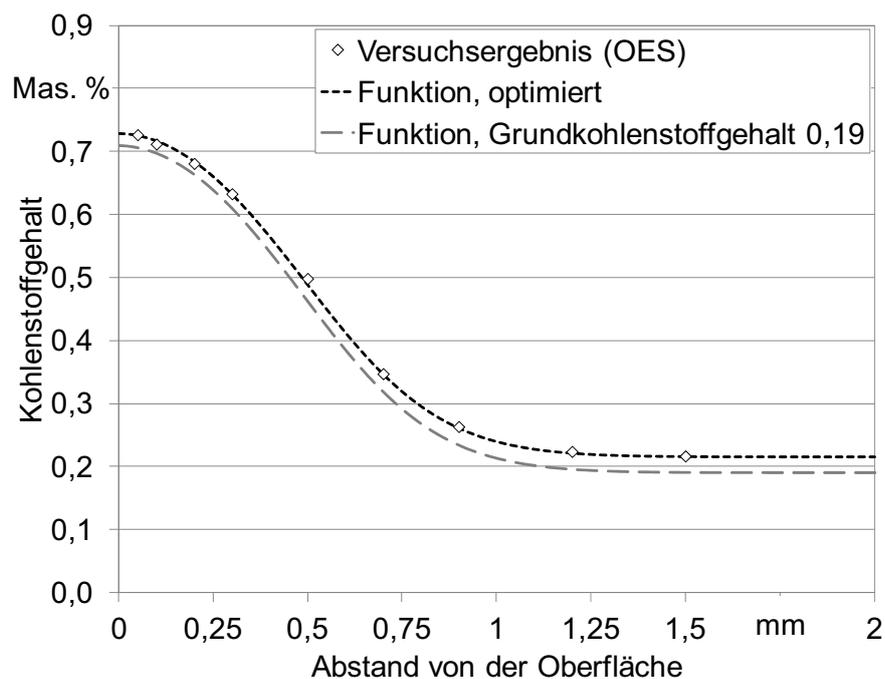


Abbildung 9-8: Gegenüberstellung des Einflusses der Berechnung mit zu gering angenommenem Grundkohlenstoffgehalt

9.2.3 Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener werkstoffseitiger Modellierungsansätze auf das Modell „Sättigungskohlenstoffmassenstrom“

Das Modell Sättigungskohlenstoffgehalt beschreibt alle gasphasenseitigen Restriktionen - wie in Kap. 8.3.3 beschrieben - über eine spezifische Gasvolumenstrom abhängige Kohlenstoffverfügbarkeit, die um den pauschalen Betrag der Pyrolyse bedingten Verluste reduziert wird. Die werkstoffseitige Aufnahme des Kohlenstoffs verlangt aufgrund der konstanten Kohlenstoffströme an der Oberfläche die genaueste Beschreibung der Kohlenstofflöslichkeit in Austenit. Die Modellierung greift auf die in Kap. 8.3.4 beschriebenen Grenzen für die Carbidbildung A_{cm} und die maximalen Kohlenstofflöslichkeit im Austenit zurück. Die Modellierung der Oberfläche erfolgt im ersten Element der Matrix. Für das Element gilt eine andere Restriktion bezüglich der maximalen Kohlenstoffaufnahme und der Carbidbildung als für die tiefer liegenden Elemente. An der Oberfläche kann Kohlenstoff aufgenommen werden, bis die Löslichkeit des reinen Eisencarbids erreicht wird, ohne jedoch eine Carbidbildung zu bewirken. Nach der Übertragung aus der Hilfsmatrix in die Basismatrix wird die Diffusionsberechnung regulär weiter geführt. Eine Bildung und Wiederauflösung von Carbiden wird für die Kohlenstoffgehalte der Hauptmatrix durchgeführt.

Die folgenden Gegenüberstellungen zeigen die Auswirkungen der Modellierungsansätze auf das berechnete Kohlenstofftiefenprofil:

- Carbidbildung
- Kohlenstofflöslichkeit im Austenit
- Kohlenstofflöslichkeit in der Oberfläche

In Abbildung 9-9 ist die Gegenüberstellung des gemessenen Kohlenstoffverlaufs aus dem Versuch mit der optimierten Berechnung und der Berechnung ohne die Berücksichtigung der Carbidbildung und –wiederauflösung dargestellt. Beide Berechnungen liefern eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. Die Modellierung von Carbiden liefert einen geringfügig höheren Randkohlenstoffgehalt bei gleicher Aufkohlungstiefe und ist in der Tendenz geringfügig näher am Versuch. Der sich darstellende geringe Unterschied der Berechnungsergebnisse liegt jedoch im Bereich üblicher Streuungen.

In Abbildung 9-10 ist die Gegenüberstellung des Versuchsergebnisses mit der optimierten Berechnung und der Berechnung unter der Annahme, dass die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff in Austenit gleich A_{cm} ist, dargestellt. Es wird deutlich, dass aufgrund der Beschränkung der Kohlenstofflöslichkeit des Austenits entsprechend der Grenzen des Eisenkohlenstoffdiagramms die aufgenommene Kohlenstoffmenge in der Simulation nicht ausreicht, um das Versuchsergebnis richtig wiederzugeben. Das Kohlenstofftiefenprofil nimmt zum Rand hin gegenüber dem Versuch einen etwas flacheren Verlauf.

Die Abbildung 9-11 zeigt den Vergleich zwischen Versuch, optimierter Berechnung und Berechnung unter der Annahme, dass die Oberfläche nicht 6,67 Masse % Kohlenstoff, sondern maximal 1,446 Masse % Kohlenstoff lösen kann.

Dies entspricht $A_{cm}(940\text{ °C}) = 1,34$ Masse % zuzüglich der maximalen Überschreitung der Löslichkeit um 0,102 Masse %. Es wird deutlich, dass aufgrund der Beschränkung der Kohlenstofflöslichkeit an der Oberfläche, die aufgenommene Kohlenstoffmenge in der Simulation nicht ausreicht. Das Kohlenstofftiefenprofil nimmt in Folge zum Rand hin gegenüber dem Versuch einen flacheren Verlauf.

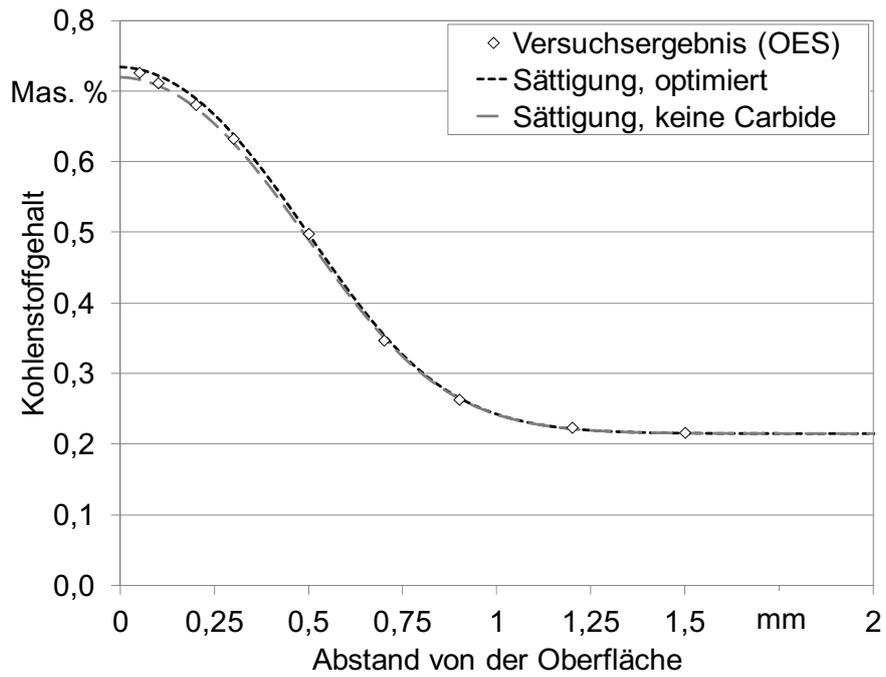


Abbildung 9-9: Gegenüberstellung der Einflüsse verschiedener Berechnungsmodelle auf das Kohlenstoffprofil im Vergleich zum Versuch

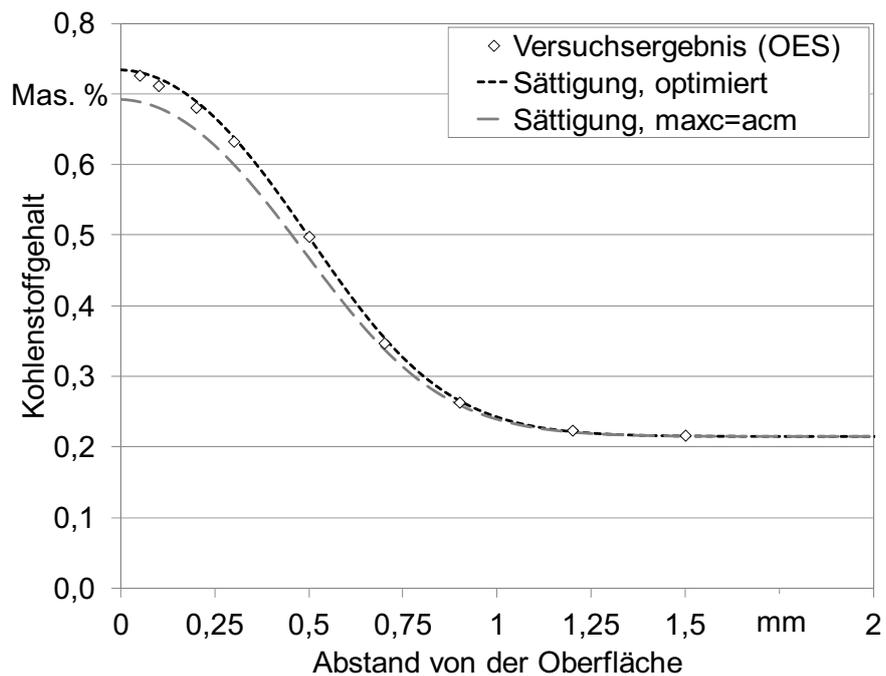


Abbildung 9-10: Gegenüberstellung des Einflusses der Begrenzung der Sättigung des Austenits mit Kohlenstoff auf A_{cm}

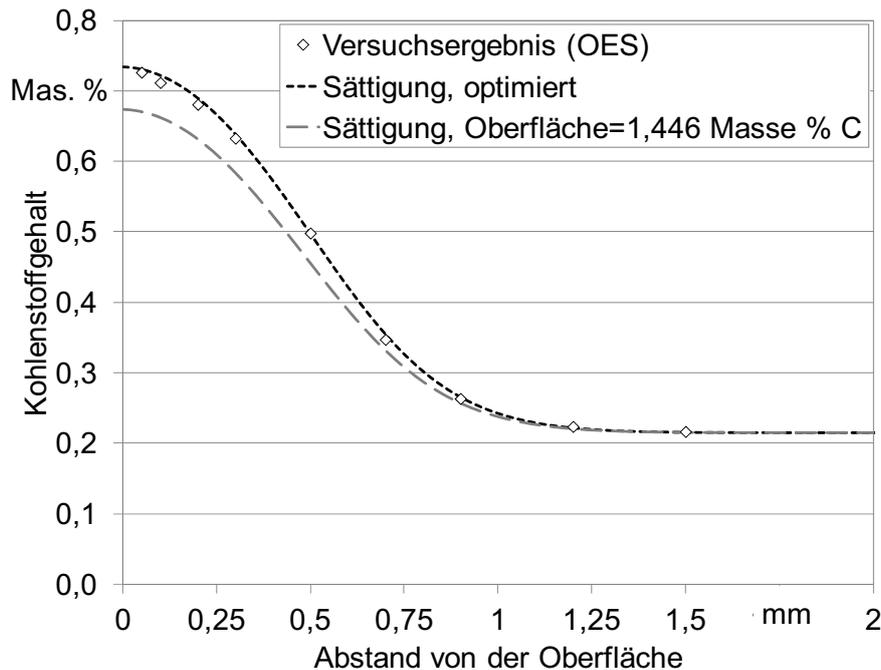


Abbildung 9-11: Gegenüberstellung des Einflusses der Begrenzung der Sättigung des Austenits mit Kohlenstoff an der Oberfläche auf A_{cm} +Überkohlungsanteil

9.3 Simulation der Ergebnisse zu den Zeit-Abbruchversuchen

Die Ergebnisse der Aufkohlung mit Propan bis zu einem definierten Endzeitpunkt (siehe Abbildung 9-12) der Aufkohlung zur Korrelation der charakteristischen Bereiche der Massenzunahme in den mittels Thermowaage gemessenen Verläufen lässt Interpretationsspielraum bezüglich der tatsächlich erreichten Randkohlenstoffgehalte offen, da eine unvermeidliche Diffusionsphase während der langsamen Abkühlung der Thermowaage eintritt. Die Folge ist, dass die an den Proben mittels GD-OES bestimmten Kohlenstoffgehalte nicht mehr den zum Zeitpunkt der Aufkohlung vorliegenden Kohlenstoffgehalt aufweisen.

Aus diesem Grund wurden die Versuche mittels der Aufkohlungssimulation unterstützt, indem der Zeittemperaturpfad möglichst wirklichkeitsnah mit der Aufkohlungssimulation nachsimuliert wurde. Hierzu wurden die durchschnittlichen Kohlenstoffmassenströme der Aufkohlung aus den Diagrammen der Massenzunahme aus der Thermowaage entnommen und in die Aufkohlungssimulation übertragen.

Die Diffusionsphase wurde im Anschluss mittels der Temperaturdaten aus den Versuchen in der Simulation angehängt, um einen Vergleich zwischen Versuch und Simulation zu ermöglichen. Die entsprechenden Kohlenstoffverläufe, die sich in der Randschicht nach dem Versuch ergeben haben (GD-OES-Messungen) sind in Abbildung 7-12 denen der Simulation gegenübergestellt. Man erkennt, dass keine exakte Übereinstimmung erreicht wurde, da die Simulation nicht in der Lage ist, die offensichtlich während der Abkühlung der Proben in der Thermowaage entstandene Effusion von Kohlenstoff mit zu berücksichtigen. Darüber hinaus ist ein systematisch höherer Kohlenstoffgehalt gegeben, der entweder aufgrund einer schnelleren Diffusion oder einem zu hohen angenommenen Kohlenstoffübergang resultiert. Weiterhin ist die Auflösung der Raumschrittweite in der Simulation gröber als die Schrittweite der GD-OES-Messung. Da es sich jedoch um eine gute Wiedergabe des Trends der Kohlen-

stoffverteilung in der Randschicht handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die Simulation in erster Näherung zutreffende Berechnungen liefert.

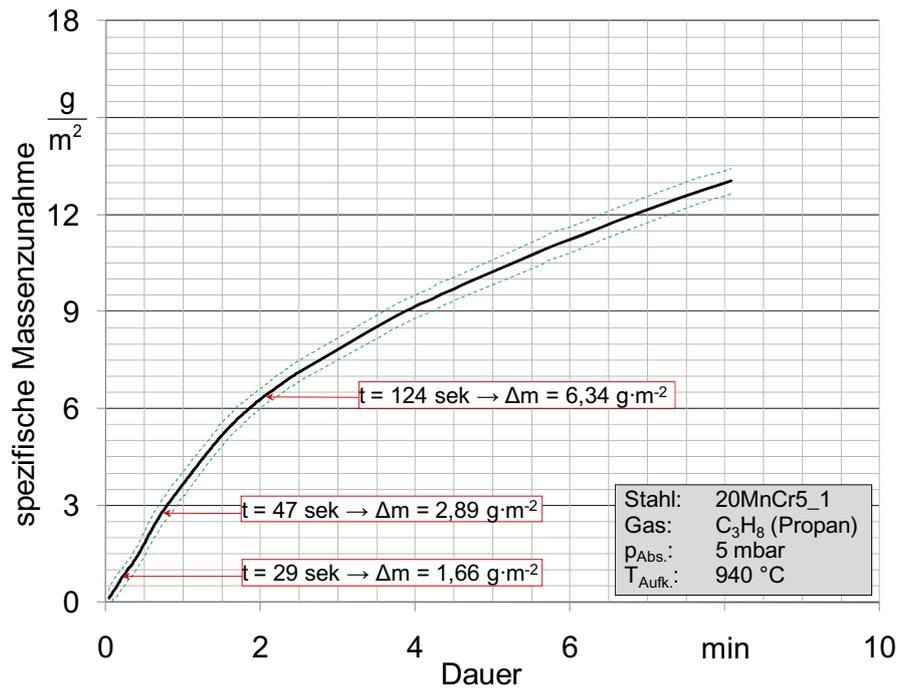


Abbildung 9-12: Darstellung der Mittelwerte der Gewichtszunahme mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 940 °C; Eingetragen sind Wertepaare bei denen die Versuche beendet wurden

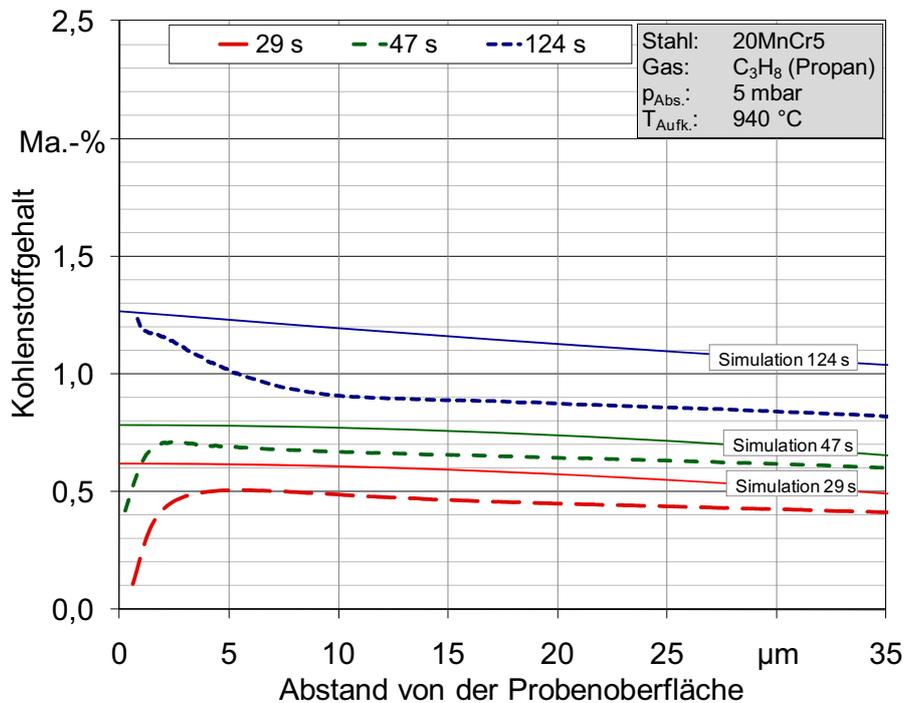


Abbildung 9-13: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Simulation und Versuch mit Simulation der Abkühlung

Aufbauend auf den Simulationen des gesamten Aufkohlungsverlaufes mit der Abkühlung wurde in einem 2. Schritt die Berechnung wiederholt, ohne jedoch die Abkühlung zu simulieren. So ist es möglich die Kohlenstoffgehalte am Ende des Aufkohlungssegmentes zu berechnen, ohne die diffusionsbedingten Einflüsse der Abkühlphase zu überlagern. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9-14 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass nach 47 Sekunden Aufkohlungsdauer eine leichte Überschreitung der Löslichkeit für Kohlenstoff im Stahl eintritt. Nach 124 Sekunden Aufkohlung ist die Löslichkeit deutlich überschritten und die Grenze der Aufnahme für Kohlenstoff im Austenit (Fe-C) erreicht.

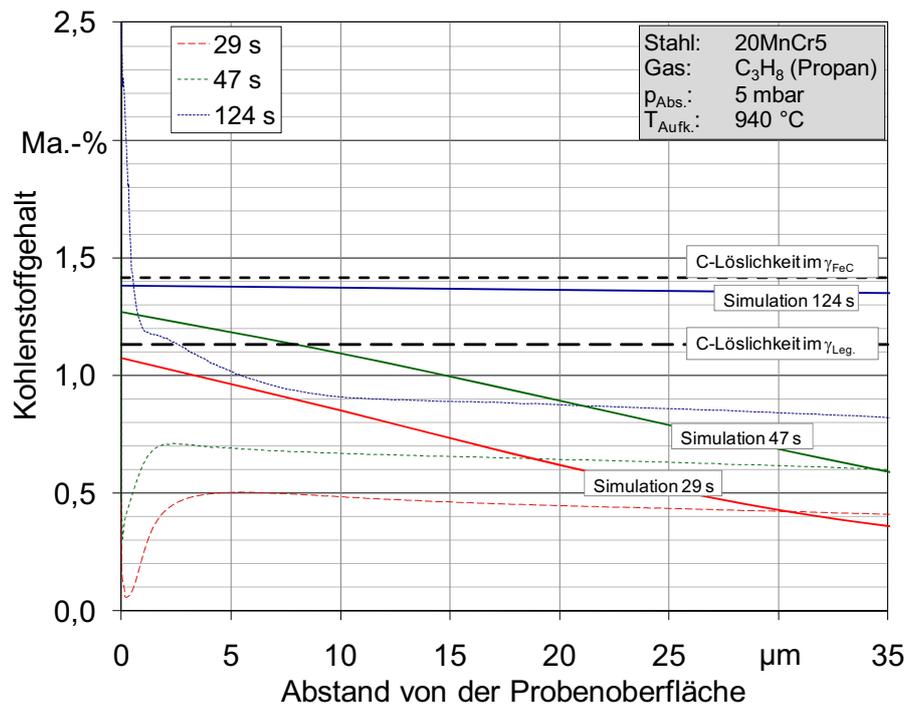


Abbildung 9-14: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Simulation und Versuch ohne Simulation der Abkühlung, Grenze der Löslichkeit für Kohlenstoff im legierten Austenit und FeC-Austenit

10 Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Arbeiten befassen sich in erster Linie mit der Kinetik der Aufkohlung im Niederdruck. Die grundlegenden Untersuchungen zur Kohlenstoffübertragung bei der Aufkohlung mit Kohlenwasserstoffen im Niederdruck wurden in einer Thermowaage durchgeführt. Die Versuche in der Thermowaage bringen als wesentliches Ergebnis Massenänderungsverläufe der Scheibenproben während der Wärmebehandlung hervor. Basierend auf den Masseänderungsverläufen, ist eine vergleichende Analyse verschiedener Einflüsse auf die Kohlenstoffübertragung während der Niederdruckaufkohlung möglich. Die Studien in der Thermowaage umfassten folgende Einflussparameter auf die Aufkohlungskinetik:

- Aufkohlungsmedium
- Gasmisch
- Gasvolumenstrom
- Atmosphärendruck
- Temperatur
- Probenoberfläche
- Legierungszusammensetzung

Durch eine Gegenüberstellung der entsprechenden Parametervariation konnten Erkenntnisse über die Einflussfaktoren abgeleitet werden.

Ein weiterer experimenteller Untersuchungsblock befasste sich vornehmlich mit der Wechselwirkung zwischen der Aufkohlungsatmosphäre und dem legierten Einsatzstahl. Angelehnt an die Verfahrensweise zur Umrechnung des Kohlenstoffpegels einer Gleichgewichtsatmosphäre auf den Randkohlenstoffgehalt eines legierten Einsatzstahls, wurde dieser Zusammenhang bei der Aufkohlung in einer Niederdruckaufkohlungsatmosphäre betrachtet. Hierzu wurden Scheibenproben aus unterschiedlich legierten Einsatzstählen in einer technischen Vakuumanlage aufgekocht. Die Gegenüberstellung der während der Aufkohlung eingestellten Kohlenstofftiefenprofile lieferte Informationen zum Einfluss der Legierung auf die Kohlenstoffaufnahme der Proben.

Die Erkenntnisse der experimentellen Untersuchungen sind in die mathematische Modellierung des Aufkohlungsverhaltens verschiedener Einsatzstähle im Niederdruck eingeflossen. Basierend auf der Modellierung sind verschiedene Ansätze zur Abbildung der Aufkohlungskinetik der Atmosphäre und der Beschreibung des Werkstoffverhaltens bzw. der Wechselwirkung miteinander untersucht worden. Hierzu wurde eine auf finiten Differenzen basierende Simulationssoftware entwickelt, mit der die Berechnung von Kohlenstofftiefenprofilen beim Niederdruckaufkohlen möglich ist. Die Einflussnahme und das Zutreffen der entwickelten Modellansätze wurde durch die Gegenüberstellungen von praktischen Versuchsergebnissen und den Ergebnissen der Berechnungen untersucht.

10.1 Grundlegende Erkenntnisse zur Kohlenstoffaufnahme bei der Aufkohlung im Niederdruck

Im Rahmen des Versuchsprogramms in der Thermowaage wurde eine Vielzahl verschiedener Einsatzstähle im Niederdruck unter verschiedenen Bedingungen aufgekocht. Die Untersuchungen zeigen in Bezug auf die Gestalt der Massenzunahmeverläufe bei der Aufkoh-

lung verschiedener Einsatzstähle in den Gasen Acetylen und Propan eine charakteristische Form. Es handelt sich um stetig steigende Funktionen, die in einen Initialbereich, einen Anfangsbereich, einen Übergangsbereich und einen Endbereich eingeteilt werden können. Für die Aufkohlung mit einem bezogenen Aufkohlungsgasvolumenstrom von $1 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \text{h})^{-1}$ ergibt sich folgendes Bild der Massenzunahme einer Scheibenprobe:

- Bei der Aufkohlung mit Propan existiert ein kurzer **Initialbereich**, in dem die Steigung der Massenzunahme zunächst zunimmt und in eine konstante Steigung mündet. Wird mit Acetylen aufgekohlt, beginnt der Verlauf sofort mit der maximalen Steigung.
- Im **Anfangsbereich** der Propanaufkohlung steigt die Probenmasse kontinuierlich mit gleichbleibender Steigung. Wird jedoch Acetylen verwendet, existiert kein linearer Massenzunahmebereich, sondern dann ist eine stetig langsamer werdende Massenzunahme der Proben zu beobachten.
- Der Übergangsbereich ist bei der Aufkohlung mit Propan durch eine schnelle Abnahme der Massenzunahmegeschwindigkeit der Proben gekennzeichnet. Während dieser Bereich bei der Aufkohlung mit Propan relativ trennscharf auftritt, ist bei der Acetylenaufkohlung ein kontinuierlicher Übergang zu beobachten.
- Im Bereich längerer **Aufkohlungsdauern** ist die Massenzunahme nur noch gering und der Verlauf wird kontinuierlich flacher.

Die charakteristischen Bereiche konnten in nahezu allen Versuchen beobachtet werden und unterschieden sich hauptsächlich durch ihre Dauer und Ausprägung.

10.2 Einfluss der Atmosphäre

Im Folgenden werden verschiedene atmosphärenrelevante Parameter und deren Variationen in Bezug auf die Aufkohlungskinetik diskutiert. Im Rahmen der Thermowaagenversuche sind die folgenden Parameterfelder Gegenstand der Untersuchungen gewesen:

- Aufkohlungsmedien (Propan und Acetylen)
- Gasmische (Propan oder Acetylen mit Stickstoff oder Wasserstoff)
- Temperaturen (940 °C bis 1050 °C)
- Volumenströme ($2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)
- Drücke (3 bis 15 mbar)

Aufgrund der großen Anzahl von Versuchsergebnissen und dem umfangreichen Literaturhintergrund, werden die Parameterstudien in den folgenden Unterkapiteln getrennt diskutiert.

10.2.1 Aufkohlungsmedium

Der Hauptgrund für den eingangs zögernden Beginn der Massenzunahme durch die Aufkohlungsreaktion in einer Propanatmosphäre (C_3H_8) ist die Zerfallskinetik des Gases. Wie in Kapitel 2.8.1.1 beschrieben, zerfällt Propan in der Hochtemperaturpyrolyse zunächst während einer Vielzahl von Start- und Folgereaktionen in andere Kohlenwasserstoffe. Die dabei erzeugten Produkte sind vornehmlich Methan (CH_4), Ethen (C_2H_4), Ethin (C_2H_2) und Ruß (C_6). Aufkohlungswirksam sind im Temperaturbereich unter 1000 °C nur Ethen und Ethin. Eine Folge der Zerfallsreaktionen des Propans in der Atmosphäre ist, dass nur ein geringer Anteil des in Form von Propan zudosierten Kohlenstoffs aufkohlungsrelevant bleibt. Folglich werden zunächst nur wenige aufkohlungswirksame Kohlenwasserstoffverbindungen an die

Stahloberfläche angeliefert, deren Anzahl während der Stabilisierung der Verhältnisse in der Atmosphäre steigt. Im weiteren Verlauf der Aufkohlung stabilisieren sich die Reaktionen soweit, dass die jeweiligen Gasanteile in der Atmosphäre eine konstante Kohlenstoffverfügbarkeit ergeben und sich ein Gleichgewicht zwischen verfügbarem Kohlenstoff und der Aufnahme durch den Stahl einstellen kann. Dieser Zustand wird vermutlich im Bereich der linearen Steigung der Massenzunahme der Proben erreicht. Die Tatsache, dass dieser lineare Massenzunahmebereich bei der Aufkohlung mit Propan auftritt, bei gleicher Begasungsrate mit Acetylen jedoch nicht erkennbar ist, deutet auf eine verfügbarkeitsbedingte Beschränkung des Kohlenstoffübergangs hin.

Das Ende der schnellen Massenaufnahme tritt ein, sobald der Sättigungskohlenstoffgehalt des Austenits an der Probenoberfläche erreicht wird und ein Kohlenstofftiefenprofil ausgebildet wird. Die Untersuchungen an Proben, die gezielt bis an die Grenzen der diskreten Bereiche (bestimmt an Gewichtsverläufen mit Propan aufgekohlter Proben) aufgekohlt wurden, haben einen Zusammenhang zwischen Kohlenstoffverfügbarkeit und dem Erreichen der Sättigungskohlenstoffgehalts des Austenits gezeigt.

Die Anlieferung von reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen an die Stahloberfläche bleibt von der Sättigung des Austenits unbeeinflusst, sodass der konstante Massenstrom erhalten bleibt. Die Folge daraus ist, dass die oberflächennahen Bereiche der Randschicht mit Kohlenstoff übersättigt werden. An der unmittelbaren Oberfläche führt der Zerfall der aus der Atmosphäre angelieferten Kohlenwasserstoffe dazu, dass eine Monolage adsorbierten Kohlenstoffs entsteht. Dadurch inaktiviert die Oberfläche, sodass kein weiterer Zerfall von Kohlenwasserstoffen stattfindet [Nbr03]. Erst nachdem die Oberflächenbelegung durch die Diffusion von Kohlenstoff in die Tiefe reduziert wird, kann ein weiterer Zerfall der angelieferten Kohlenwasserstoffe stattfinden. Durch die Übersättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff setzt die Ausscheidung von Zementit ein. Bevorzugt bildet sich dieser an Störstellen, wie beispielsweise den Kreuzungspunkten der Korngrenzen mit der Oberfläche, da hier die thermodynamischen Bedingungen - insbesondere für die Keimbildung - günstig sind [Stb05]. Weiterhin sind stark gestörte Gitterbereiche prädestiniert, die Carbidbildung zu initiieren.

Durch den Einsatz der Simulationssoftware konnte rechnerisch der Nachweis erbracht werden, dass erst mit der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im legierten Austenit die Massenzunahmegeschwindigkeit abnimmt und mit dem Erreichen der Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im Fe-C-Austenit der Übergang in die Phase der langsameren Massenzunahme erreicht ist.

Der lokale Nachweis ist in der vorhandenen Versuchseinrichtung jedoch schwer möglich, da durch die langsame Abkühlung der Proben in der Thermowaage auch große Mengen sekundären Zementits auf den Korngrenzen gebildet werden. Die GD-OES liefert bei der Messung der Kohlenstoffverteilung einen Mittelwert über die analysierte Fläche, sodass lokale Konzentrationsschwankungen nicht erfasst werden können.

Bei der Aufkohlung mit Acetylen führt die Zerfallsreaktion in der Gasphase zu einer geringfügigen Reduktion der Kohlenstoffverfügbarkeit. Die Ausnutzung des angelieferten Gases liegt der Literatur nach bei ca. 70 % [Gra07]. Der Ethinumsatz in der homogenen Gasphasenpyrolyse erfolgt durch Bildung höherer Kohlenwasserstoffe wie Vinylacetylen, Methan und Ethen. Es ergibt sich eine sehr hohe Kohlenstoffverfügbarkeit, in dessen Folge der Kohlenstoffübergang sehr schnell erfolgt. Die Sättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff ist somit innerhalb kürzester Zeit zu erwarten (ca. 4 ms bei 940 °C). Ein Equilibrium zwischen angelie-

ferem Kohlenstoff und Diffusionsstrom stellt sich bei einem Tiefenprofil von ca. 18,5 μm ein. Somit ist innerhalb weniger Sekunden damit zu rechnen, dass bei entsprechender Begasungsrate eine Sättigung des Austenits mit Kohlenstoff erreicht wird. Im folgenden Aufkohlungsverlauf gelten ähnliche Bedingungen für die Aufkohlung mit Acetylen wie bei der Aufkohlung mit Propan nach dem Erreichen der Sättigungsgrenze des Austenits.

10.2.2 Gasgemische

Im Rahmen der Versuche mit der Thermowaage wurden einige Gasgemische bezüglich ihrer Aufkohlungskinetik untersucht:

- Propan-Stickstoff ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{N}_2$)
- Propan-Wasserstoff ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{H}_2$)
- Acetylen-Wasserstoff ($\text{C}_2\text{H}_2 / \text{H}_2$)

Die Beimischung von Stickstoff und Wasserstoff bis zu einem Massenstromverhältnis von 1:1 haben in den Versuchen keinen Einfluss auf die Aufkohlungskinetik gezeigt. Bei einem Verhältnis von 4:1 ($\text{H}_2:\text{C}_x\text{H}_y$) konnte festgestellt werden, dass die Massenzunahme gegenüber dem reinen Aufkohlungsgas leicht retardiert ist.

Weiterhin war festzustellen, dass der Absolutdruck bei einer Beimengung von Stickstoff auf 13 mbar anstieg, was einen Einfluss des Partialdrucks bei der Aufkohlung mit Propan nahelegt. Demnach ist bei der Atmosphärendurchmischung mit anderen Gasen nicht die Gasart, sondern der Absolutdruck und damit der Partialdruck entscheidend. Aus den Versuchen von Bajohr [Baj02] ist bekannt, dass die homogene Pyrolyse von leichten Kohlenwasserstoffen zumeist nur vom Partialdruck beeinflusst wird. Folglich ist auch für die Umsetzung des Gases in der Atmosphäre keine Änderung des Verhaltens zu erwarten, so lange keine massive Änderung der Partialdrücke einsetzt.

Bei der Aufkohlung mit Propan wird jedoch bei einem Verhältnis von 4:1 und 8:1 eine deutliche Abnahme der Massenzunahme im Bereich der linearen Massenzunahme zu Beginn der Aufkohlung erkennbar. In diesem Zeitraum wird die Aufkohlungskinetik durch die Kohlenstoffverfügbarkeit in der Atmosphäre dominiert. Da der Kohlenstoffübergang mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Atmosphäre merklich abnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass es in der Gasphasenpyrolyse zu einer Veränderung gekommen ist, die die Bildung von z. B. Ethin aus C_2H_4 zu Gunsten von CH_4 verschiebt [Gra03]

In den Versuchen mit großem Wasserstoffanteil (Verhältnis $\text{H}_2:\text{C}_x\text{H}_y$ von bis zu 8:1), war gegenüber den Propanversuchen, die bei 940 °C und 1050 °C eine Retardierung der Aufkohlungskinetik zeigten, bei der Aufkohlung mittels Acetylen bei 940 °C kein Einfluss des Wasserstoffs auf die Aufkohlungskinetik festzustellen. Der Grund ist vermutlich, dass zwischen den Gasen bei diesen Temperaturen keine Reaktionen stattfinden, da unter Niederdruckaufkohlungsbedingungen und Temperaturen von 940 °C die Reaktionspfade von Acetylen nicht beeinflusst werden. Bei 1050 °C ist zwar ein Einfluss zu erkennen, dieser ist jedoch aufgrund der großen Streuungen schwer zu deuten.

10.2.3 Temperatur

Die Aufkohlungstemperatur wirkte sich in Abhängigkeit vom Aufkohlungsmedium unterschiedlich auf die Kinetik der Kohlenstoffübertragung aus. Für die Aufkohlung mit Acetylen war im untersuchten Temperaturbereich von 940 °C bis 1050 °C kein maßgeblicher Einfluss

festzustellen. Die direkte Teilnahme des Acetylens an der Aufkohlungsreaktion ist vermutlich der Hauptgrund für die hohe Kohlenstoffverfügbarkeit. Es ist nicht notwendig, dass Acetylen (wie beispielsweise Propan) zunächst durch eine Gasphasenpyrolyse in aufkohlungsrelevante Verbindungen zerfällt. Es ist vielmehr gar nicht wünschenswert, dass es überhaupt zu einer Pyrolyse des Acetylens kommt, da die meisten gebildeten Produkte über keine oder nur eine geringe Aufkohlungswirkung verfügen. Insbesondere die Bildung von Methan ist nicht beabsichtigt, da es erst bei hohem Partialdruck gepaart mit großen Wasserstoffpartialdrücken zu einer Aufkohlungsreaktion beitragen kann [Gra70]. Die Folge der hohen Aufkohlungswirksamkeit des Acetylens ist, dass ab initio die Aufkohlung hauptsächlich durch das Vermögen des Werkstoffs, den in der Aufkohlungsreaktion angelieferten Kohlenstoff durch Diffusion oder die Bildung von Carbiden aufzunehmen und abzutransportieren voranschreitet.

Bei der Aufkohlung mit Propan ist die Kinetik der Aufkohlung stark verfügbarkeitsdominiert, da wie bereits angesprochen, zunächst durch die homogene Gasphasenpyrolyse entsprechende Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Propan gebildet werden müssen, die an der Aufkohlungsreaktion teilnehmen. Die Thermowaagenversuche haben gezeigt, dass bei gleicher Begasungsrate mit steigender Aufkohlungstemperatur die Aufkohlungsreaktion beschleunigt wird. Die Temperatur nimmt maßgeblich Einfluss auf die Zerfallsprodukte bei der Propanpyrolyse, wie von Graf festgestellt wurde [Gra03]. Mit steigender Aufkohlungstemperatur steigt der Ethinanteil an den Pyrolyseprodukten, sodass auch die Kohlenstoffverfügbarkeit gesteigert wird. Dieser Wirkzusammenhang korreliert gut mit den Ergebnissen der Thermowaagenversuche.

10.2.4 Volumenstrom

Der Einfluss des Volumenstroms auf die Aufkohlungskinetik beschränkt sich im Wesentlichen auf die Kohlenstoffverfügbarkeit. Durch den Volumenstrom wird zunächst die potenziell für eine Aufkohlung zur Verfügung stehende Kohlenstoffmenge zudosiert. Die homogene Gasphasenpyrolyse hat zur Folge, dass nur bestimmte Anteile des zugeführten Gases für die Aufkohlung zur Verfügung stehen. Defizite - durch den Zerfall in aufkohlungsirrelevante Komponenten - müssen somit durch eine Steigerung der primären Gasdosierung ausgeglichen werden. So kann durch eine Anhebung des Propanvolumenstroms die Kohlenstoffverfügbarkeit so weit gesteigert werden, dass sich ein zur Acetylenaufkohlung vergleichbarer Kohlenstoffmassenstrom einstellt.

Die Dosierung ausreichend großer Gasmengen ist für die Aufkohlungsgleichmäßigkeit wesentlich. Es ist für die Einzelteilaufkohlung einfacher Probengeometrien denkbar, den Volumenstrom des Aufkohlungsgases so weit zu reduzieren, dass die begrenzte Kohlenstoffverfügbarkeit dazu führt, dass der angestrebte Randkohlenstoffgehalt mit der angestrebten Aufkohlungstiefe über die Aufkohlungsdauer eingestellt wird. Dies setzt jedoch voraus, dass die benötigte Begasungsrate mit allen Einflussfaktoren (wie der Gasphasenpyrolyse oder Verluste an z. B. Einbauten) bekannt ist. Eine Anwendung auf komplexe Geometrien setzt somit eine hohe Versorgungsgleichmäßigkeit voraus, da anderenfalls die Aufkohlungskinetik lokale Unterschiede aufweisen kann. In Folge dessen würde das Kohlenstoffprofil nicht gleichmäßig über die gesamte Bauteilrandschicht ausgebildet werden. Bei der Aufkohlung mehrerer Bauteile in einer Charge wird die Gewährleistung zunehmend schwieriger, da die Gasströmung dort, wo sie zuerst auf ein Bauteil trifft am stärksten aufkohlt, während die im Strömungs-

schatten befindlichen Bereiche der Charge eine extreme Mangelversorgung erfahren. Es kann abgeleitet werden, dass für eine optimale Aufkohlungsgleichmäßigkeit in Chargen gewährleistet werden sollte, dass der zugeführte Aufkohlungsgasvolumenstrom zu einer möglichst schnellen Sättigung der Oberfläche führen sollte. Ist die Sättigung aufgrund technischer Limitationen (wie einem zu klein dimensionierten Massendurchflussregler) nicht unmittelbar durch den Volumenstrom zu gewährleisten, so kann durch eine entsprechend gesteigerte Segmentdauer zu Beginn der Aufkohlungszyklen sichergestellt werden, dass die Sättigung an allen Bauteilen während der Anfangsphase der Aufkohlung erreicht wird. Ist die Sättigung der Randschicht aller Bauteile erst einmal erreicht, kann eine Reduktion der Durchflussraten angestrebt werden.

Eine Überdosierung des Aufkohlungsmediums führt in der Regel zur Bildung von Aufbauprodukten wie Teer (Propan) und Ruß (Acetylen), die für die Anlagentechnik kritisch sind. Aus diesem Grund ist eine genaue Abwägung zwischen benötigtem Gasvolumenstrom, Chargenoberfläche und Aufkohlungsgleichmäßigkeit unbedingt erforderlich.

10.2.5 Druck

Die Versuche in der Thermowaage wurden mit einer konstanten Begasungsrate von $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer Aufkohlungstemperatur von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Versuche haben gezeigt, dass bei einer Variation des Absolutdrucks zwischen 3 und 10 (Propan) bzw. 15 mbar (Acetylen) weder bei der Aufkohlung mit Propan noch mit Acetylen ein maßgeblicher Einfluss des Drucks auf die Aufkohlungskinetik zu erkennen ist. Die Literatur weist auf eine nur geringe Abhängigkeit der Gasphasenpyrolyse vom Gesamtdruck bei der Aufkohlung mit Propan hin [Baj02]. Für Acetylen wird in erster Näherung von ähnlichen Verhältnissen ausgegangen. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass der Druck aufgrund der Strömungsunabhängigkeit bei der Niederdruckaufkohlung [Gra70] kaum Einfluss auf die Kohlenstoffübertragung haben kann, da die Stoßzahl als wesentliche Größe zur Kohlenstoffübertragung beiträgt. Unter Normalbedingungen (1024 mbar , $20 \text{ }^\circ\text{C}$) wird ein Volumenstrom von $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ der Reaktionskammer zugeführt. Die zugeführte Kohlenstoffmenge in Form von Acetylen beträgt somit $0,000285 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\text{ms})^{-1}$.

Daraus ergibt sich folgende Anzahl von Molekülen, die an der Probe entlang strömen können:

$$n_{\text{Molekül,Probe}} = \frac{\dot{V} \cdot \rho \cdot 6 \cdot 10^{23}}{M} = n_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Probe}} = 4,57 \cdot 10^{18} \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \quad [\text{Gl. 10-1}]$$

Bezieht man diese Anzahl der Moleküle auf die Probenoberfläche, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$n_{\text{Molekül,Fläche}} = \frac{n_{\text{Molekül,Probe}}}{A} = n_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{Fläche}_{\text{Probe}}} = 7,12 \cdot 10^{21} \left[\frac{1}{\text{m}^2\text{s}} \right] \quad [\text{Gl. 10-2}]$$

Über die Flächenstoßrate lässt sich die Anzahl der Stöße von Gasmolekülen aus der Atmosphäre auf einer Probenoberfläche berechnen [Jou09]:

$$Z_{\text{Fläche}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} = 7,1 \cdot 10^{24} \left[\frac{1}{\text{m}^2\text{s}} \right] \quad [\text{Gl. 10-3}]$$

Aufgrund des Verhältnisses der Flächenstoßrate zum zugeführten Volumenstrom kann für eine Aufkohlung mit Acetylen abgeschätzt werden, dass nur ca. alle 1000 Stöße eine Adsorption stattfindet und eine Kohlenstofffreisetzung möglich wäre.

Bezieht man in die Bestimmung des Teilchenstroms ein, dass bei einer maximal bestimmten Massenzunahme von $750 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \text{h})^{-1}$ und einem Volumenstrom von ca. 10 ml min^{-1} die Oberflächenbelegung nur ca. $2 \cdot 10^{19}$ Teilchen eine Monolage ergeben [Sei84], so lässt sich daraus die Massenbelegung mit Kohlenstoff in Form von Acetylen auf der Oberfläche berechnen:

$$m_{\text{C-Monolage-C}_2\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{19} \left[\frac{1}{\text{m}^2} \right] \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} [\text{g}] \cdot 12,0107 \cdot 2 = 0,00084 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \quad [\text{Gl. 10-4}]$$

Weiterhin kann abgeschätzt werden, dass in ca. 4 ms eine Monolage Acetylen auf der Oberfläche angeliefert werden muss, um die in der Thermowaage maximal bestimmte Massenzunahme zu gewährleisten. Die Berechnung der Stoßzahl liefert primär nur die Anzahl der Stöße der Gasmoleküle aus der Atmosphäre auf eine Fläche pro Zeiteinheit. Die für die Berechnungen angenommene Gaszusammensetzung geht jedoch von einer vollständig aus Acetylen bestehenden Atmosphärenzusammensetzung aus. Die Kohlenstoffanlieferung an der Oberfläche beläuft sich nach Berechnungen über die Stoßzahl auf $0,178 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \text{ms})^{-1}$. Folglich wird die Monolage innerhalb eines Bruchteils der geforderten Dauer aus der Atmosphäre aufgebaut, sodass während der Aufkohlung bei ausreichendem Gasangebot kaum eine Unterversorgung aufgrund der zu geringen Flächenstoßrate eintreten würde. In der Literatur wurden ähnliche Betrachtungen von Ryzhov et al. formuliert [Ryz04].

Die theoretischen Betrachtungen zeigen, dass die Anlieferung von Kohlenstoff in Form von Acetylen im untersuchten Druckbereich noch so groß ist, dass eine Aufkohlungsreaktion möglich wäre. Bei üblichen Prozessdrücken von 1-10 mbar ist die Stoßzahl um ein Vielfaches größer als die Anzahl der der Atmosphäre zugeführten Acetylenmoleküle, sodass die Gasdosierung eher limitierend ist, als der Druck und dessen Einfluss auf die Stoßzahl. Daraus folgt, dass der Druck im Bereich zwischen 1 und 10 mbar für die Kohlenstoffübertragung nahezu irrelevant ist.

Betrachtet man den Druckbereich von über 25 mbar, ergibt sich ein anderes Bild: Durch den erhöhten Druck kommt es in der Gasphase vermehrt zu Reaktionen zwischen den Molekülen und in deren Folge zur Rußbildung [Cla01], sodass das Angebot an reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen wieder eingeschränkt werden könnte.

Die bisher dargestellten Zusammenhänge beziehen sich zumeist auf einfache Probengeometrien wie Scheiben oder zylindrische Teile. Insbesondere Bauteile mit Sacklöchern stellen andere Anforderungen an die Atmosphäre. Mit zunehmender Tiefe und sinkendem Durchmesser eines Sacklochs ist der Umsatz des Aufkohlungsgases mit einem Verbrauch verbunden, der nicht mehr durch eine Strömung des Mediums ausgeglichen werden kann. Für den Gasaustausch spielt im Wesentlichen die axiale Gasphasendiffusion eine Rolle [Bot02]. Da der Druck Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit und die Molekülanzahl in der Atmosphäre nimmt, können Verfügbarkeit und Rückvermischung günstig auf einander abgestimmt werden.

10.3 Werkstoff

Der Werkstoffeinfluss auf die Aufkohlungskinetik ist bei niedrig legierten Einsatzstählen im Verhältnis zu den atmosphärenbedingten Einflüssen gering. Es sind jedoch erkennbare Einflüsse vorhanden, deren Wirkung sich in zwei Bereiche unterteilt:

- Unmittelbare Oberfläche (wenige Atomlagen)

- Grundwerkstoff

Für den Bereich der Oberfläche und unmittelbar darunter liegende Atomlagen ist eine Wechselwirkung mit der Aufkohlungsatmosphäre am plausibelsten und wird in diesem Zusammenhang auch diskutiert. Der Bereich darunter spielt vornehmlich für die thermodynamischen Vorgänge im Festkörper eine Rolle. Die beiden Bereiche werden im Folgenden im Einzelnen diskutiert.

10.3.1 Grundwerkstoff

Der Einfluss des Grundwerkstoffes auf die Aufkohlungskinetik konnten in den Thermowaa- genversuchen am besten anhand der Untersuchungen mit reduziertem Aufkohlungsgasvo- lumenstrom sichtbar gemacht werden. Bei einer Unterversorgung aufgrund eines zu gerin- gen Volumenstrom-Oberflächenverhältnisses werden der Einfluss des Diffusionskoeffizien- ten für Kohlenstoff und der des Grundkohlenstoffgehaltes deutlich. Weiterhin ist eine Wech- selwirkung mit den weiteren Legierungselementen des Einsatzstahls vorhanden, die sich z. B. auf die Carbiddbildung und -wiederauflösung auswirken können. Die beiden ersteren Effekte beschränken sich im Wesentlichen auf den Zeitpunkt des Erreichens des Sättigungs- kohlenstoffgehaltes des Austenits an der Bauteiloberfläche. Nach dem Erreichen der Sätti- gungsgrenze steigt der Einfluss der Legierungselemente im Grundwerkstoff.

Zu Beginn der Aufkohlung ist das Vermögen der Atmosphäre, Kohlenstoff an der Oberflä- che anzuliefern, essentiell für den übertragenen Kohlenstoffmassenstrom. Der im Werkstoff aufgebaute Kohlenstoffgradient ist ab initio der Aufkohlungsreaktion an der Oberfläche ext- rem steil und führt somit zu sehr hohen Potenzialunterschieden, die ihrerseits durch Diffusi- onsvorgänge eine zügige Verschiebung von Kohlenstoff entlang des Gradienten zur Folge haben. Zieht man in Betracht, dass eine Monolage Acetylen einer Kohlenstoffbelegung von ca. $0,00084 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ entspricht und dass bei einer Begasungsrate von $950 \text{ l}\cdot(\text{m}^2\text{h})^{-1}$ und einem Ausnutzungsgrad von 70 % kontinuierlich alle 4 ms eine vollständige Monolage auf der Oberfläche angeliefert werden kann, so wird - über eine Abschätzung der lokalen Massen- ströme an der Oberfläche - die Berechnung des Zeitpunkts des Erreichens eines Equilib- riums zwischen diffusionsbedingtem Abtransport von Kohlenstoff und aufkohlungsreaktionsbedingtem Antransport aus der Atmosphäre möglich: Durch eine Be- rechnung der lokalen Gradienten an der Oberfläche kann bestimmt werden, wie groß die Massenströme von der Oberfläche in die Werkstofftiefe sind. Nach wenigen Sekunden wird das Gleichgewicht erreicht. Bei einer geringeren Begasungsrate würde ein entsprechendes Gleichgewicht später eintreten. Ändern sich die Bezugsgrößen, wie der Diffusionskoeffizient oder der Grundkohlenstoffgehalt, so nehmen beide Größen direkten Einfluss auf die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtes.

Im Anschluss verändert sich das atmosphärendominierte Aufkohlungsverhalten: Es wech- selt in ein werkstoffdominiertes. Sobald die thermodynamische Sättigungsgrenze des Auste- nits mit Kohlenstoff an der Oberfläche erreicht ist, wird der eingebrachte Kohlenstoff durch Diffusionsvorgänge von der Oberfläche abtransportiert und eine Aufnahme von Kohlenstoff über die thermodynamische Sättigungsgrenze setzt ein. Grund für die Übersättigung ist, dass zwar thermodynamisch betrachtet der Austenit bei einer weiteren Aufnahme von Koh- lenstoff nicht mehr stabil ist und Zementit gebildet werden müsste, die Zementitbildung wie- derum jedoch einer Bildungskinetik unterliegt. Bei der Neubildung von Phasen (wie dem Ze- mentit) muss zunächst eine Keimbildung stattfinden. Die entsprechenden Grundlagen sind in

Kapitel 2.7.1 dargestellt. Die Keimstellenzahl kann in erster Näherung als konstant angenommen werden. Die Ausbildung eines stabilen Zementitkeims setzt voraus, dass eine entsprechende große Anzahl von Kohlenstoffatomen lokal vorhanden ist, damit eine Umbildung des austenitischen Gitters in das Zementitgitter einsetzt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aufgrund des hohen Kohlenstoffangebots an der Oberfläche am größten. Weiterhin ist der geringe Oberflächenenergiebeitrag als thermodynamisch günstig zu bewerten. Somit wird es vermutlich nur lokal an der Oberfläche zu einem stabilen Keimwachstum des Zementits kommen. Da durch den geringen Diffusionskoeffizienten des Kohlenstoffs im Zementit der Nettostrom des Kohlenstoff durch den gebildeten Zementit geringer ist als der Diffusionsstrom des Kohlenstoff vom Carbid weg in die Tiefe, können diese ersten Keime nur sehr begrenzt stabil wachsen und lösen sich vermutlich schnell wieder auf. Somit ist die Bildung und Wiederauflösung eine Frage der lokalen Potentiale (Kreuzung von Korngrenze und Oberfläche) und der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff im Austenit und Zementit.

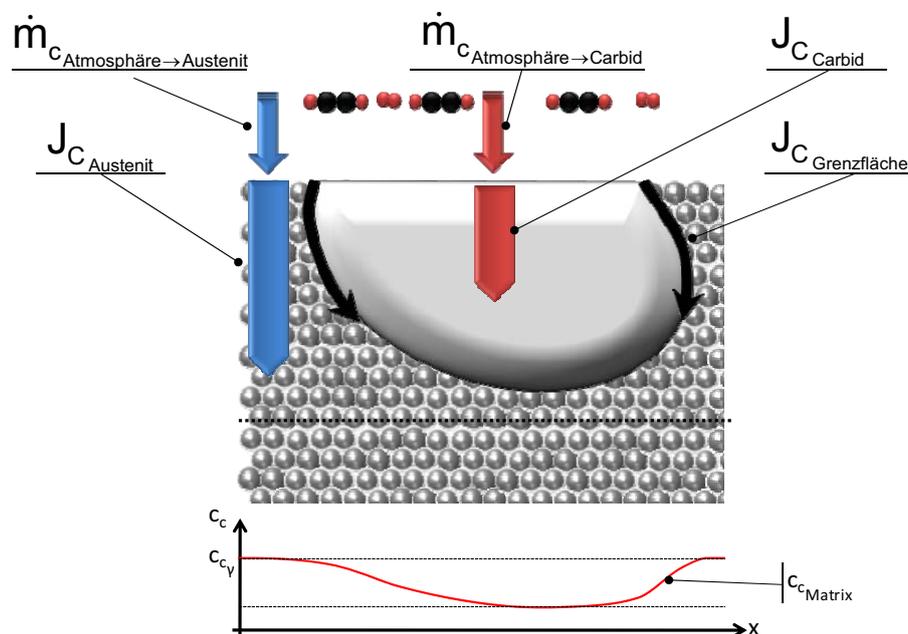


Abbildung 10-1: Schematische Darstellung der Kohlenstoffströme auf die Oberfläche und im Stahl während der Aufkohlung mit Carbidbildung

Je weiter jedoch das Kohlenstofftiefenprofil im Verlauf der Aufkohlung im Oberflächenbereich abflacht, desto geringer wird der Kohlenstoffstrom aufgrund der geringer werdenden Gradienten. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Carbid lokal weiter wachsen kann steigt. Es ist davon auszugehen, dass es eine transiente Carbidgeöße gibt, die im Gleichgewicht zum Diffusionsvermögen des Kohlenstoffs im Austenit liegt. An Kanten, die aufgrund des Oberflächen-Volumenverhältnisses schneller aufkohlen und frühzeitig ein ausgeprägtes Kohlenstofftiefenprofil aufweisen, ist eine verstärkte Tendenz zur Ausbildung stabilerer Carbide vorzufinden. Ein weiterer interessanter Aspekt in Bezug auf den Grundwerkstoff und dessen Carbidbildungskinetik ist die von Ágren beschriebene Anreicherung von Legierungselementen wie Mangan oder Chrom in den Carbiden [Agr90]. Durch die Legierungselemente in den Carbiden wird eine thermodynamische Stabilisierung bewirkt. Entsprechende Tendenzen

konnten bei einem höher legierten Einsatzstahl (Ovaco Steel Inc. – Ovatec 277) beobachtet werden (siehe Abbildung 10-2).

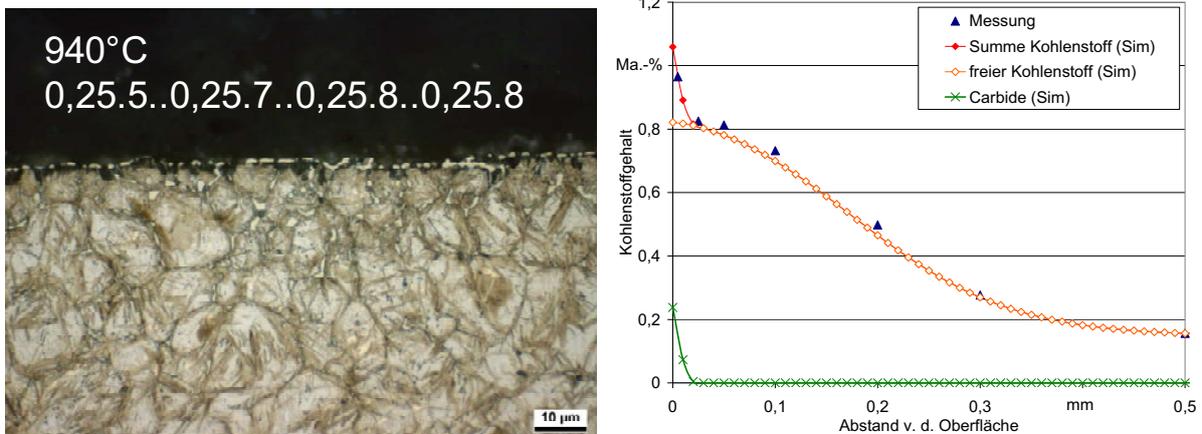


Abbildung 10-2: Gefügebild [HNO₃] einer bei 940 °C niederdruckaufgekohlten Probe aus Ovatec277 und Ergebnisse der mittels GD-OES und S-OES bestimmten Kohlenstoffgehalte sowie der Simulation

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nach dem Erreichen der Sättigungsgrenze des Austenits die zuvor für den Zeitpunkt des Erreichens der Sättigung relevante Wechselwirkung zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Kohlenstoffübergang nun durch einen vornehmlich diffusionsdominierten Bereich ersetzt wird. Die Massenzunahme durch Kohlenstoffübertragung aus der Atmosphäre in den Stahl wird durch das Vermögen des Stahls, den angebotenen Kohlenstoff durch Diffusion oder Carbidbildung von der Oberfläche abzutransportieren, bestimmt. Weiterhin spielt die Bildung und Auflösung der Carbide und deren Wechselwirkung mit den Legierungselementen eine Rolle. Für die Praxis bedeutet dies, dass ein Kohlenstofftiefenprofil durch eine kontinuierlich wechselnde Bildung und Auflösung von Carbiden an der Oberfläche - ausgebildet würde.

10.3.2 Unmittelbare Oberfläche

Die Oberfläche des Stahls ist die Schnittstelle zwischen der Atmosphäre und dem Grundwerkstoff. Für die Diskussion der Aufkohlungskinetik von Stahl in einer Niederdruckatmosphäre müssen viele verschiedene Einflüsse auf die Abläufe an der Oberfläche in Betracht gezogen werden:

- Reaktionen zwischen Atmosphärenkomponenten und Aufkohlungsmedium
 - Kohlenwasserstoffe
 - Sauerstoff
 - Inertgase
- Oberflächenbeschaffenheit
 - Rauheit
 - Oberflächenbelegung
 - Kontamination (z. B. Kühlschmierstoffreste)
 - Oxidation
 - Segregationen

Die Aufkohlungsreaktion wird, wie in den zuvor diskutierten Parameterstudien häufiger erwähnt, hauptsächlich vom Ethinzerfall an der Stahloberfläche bewirkt. Hierzu wird ein Ethinmolekül an der Oberfläche chemisorbiert. Die reaktionsfreudige Dreifach-Pi-Bindung des Acetylens ermöglicht einen schnellen Zerfall zu zwei CH Gruppen bzw. durch eine Hydrierung des Wasserstoffs zu H_2 eine Freisetzung des Kohlenstoffs (vgl. Kapitel 8.2). Durch eine Belegung der Oberfläche mit Verbindungen, die sich aus Resten der polaren Anteile von Korrosionsschutzmitteln oder aus Kühlschmiermitteln gebildet haben können, wird die freie Oberfläche reduziert und eine Chemisorption könnte verhindert werden. Die Proben für die Thermowaagenversuche wurden aus diesem Grund zunächst mit Aceton gereinigt, so dass sich die mögliche Oberflächenbelegung reduzierte. Negative Einflüsse auf die Aufkohlungskinetik durch die Reinigung mit z. B. Isopropanol statt mit Aceton haben sich jedoch nicht gezeigt. Es ist im Allgemeinen davon auszugehen, dass Oberflächenkontaminationen mit KSS oder Korrosionsschutzmitteln aufgrund der geringen Partialdrücke und der hohen Temperaturen während des Erwärmens der Probe auf Austenitisierungstemperatur abdampfen.

Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass lokale Kontaminationen mit chlor- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen als auch Sauerstoff selbst eine deutlich stärkere Chemisorption an der Oberfläche aufweist als beispielsweise Acetylen [Buc70].

Daher könnte man einen größeren Einfluss von Oxidationsprodukten auf die Aufkohlungskinetik erwarten. Die blanke Stahloberfläche beginnt in der Regel innerhalb kurzer Zeit eine Eisenoxidschicht (Fe_3O_4) auszubilden. Die im Stahl enthaltenen Legierungselemente wie Chrom oder Mangan weisen eine höhere Oxidationsneigung auf als das Eisen, sodass diese Elemente bevorzugt Oxidschichten auf der Oberfläche ausbilden. Während des ersten Kontaktes mit der Aufkohlungsatmosphäre kommt es jedoch vermutlich zu einer Redoxreaktion des Wasserstoffs in der Atmosphäre mit den Oxiden, sodass die Oberfläche wieder frei ist. Versuche, bei denen unterschiedlich stark mit Oxidationsprodukten belegte Proben (Anlassoxidation und Rost) im Niederdruck aufgekohlt wurden, haben gezeigt, dass die Belegung der Oberfläche die Aufkohlungsreaktion nicht behindert, jedoch eine Graphitabscheidung eingetreten ist. Möglicherweise ändert sich die üblicherweise eintretende Chemisorption von Acetylen auf der Oberfläche in eine bevorzugt ablaufende Physisorption des Acetylens, die auch in mehreren Lagen möglich ist. Es folgt die Abscheidung von Ruß.

Weiterhin konnte in der Thermowaage ein Einfluss der Legierungselemente auf die Aufkohlungskinetik nachgewiesen werden. Bei der Aufkohlung mit Propan wurde wiederholt festgestellt, dass die Aufkohlungsgeschwindigkeit beim höher legierten Stahl 18CrNiMo7-6 gegenüber dem 20MnCr5 größer ist. Bei Acetylen hat sich ebenfalls eine Tendenz zu einer höheren Aufkohlungsgeschwindigkeit mit steigendem Legierungsgehalt ergeben, die jedoch nur hinsichtlich grundwerkstoffbedingter Einflüsse erklärt werden können (Carbidbildung, Diffusionskoeffizient, maximale Löslichkeit). Bei der Propanaufkohlung ist insbesondere im Bereich der linearen Gewichtssteigerung das Vermögen der Atmosphäre, Kohlenstoff in Form reaktionsfähiger Kohlenwasserstoffverbindungen bereitzustellen, für die Kohlenstoffaufnahme der Probe entscheidend. Die Chemisorption von Kohlenwasserstoffen (wie z. B. Ethen) geht an Legierungselemente wie Chrom mit einer höheren Reaktionsenthalpie bzw. einer stärkeren Bindung einher als mit Eisen. Dies könnte der Grund für eine veränderte Oberflächenreaktion des Nicht-Acetylenanteils aus der Atmosphäre sein. Durch die Wechselwirkung mit Nickelatomen, die ein verstärktes Cracken dieser Verbindungen bewirken, ist ein Beitrag der

sonst stabileren chemisorbierten höheren Kohlenwasserstoffe zur Aufkohlungsreaktion anzunehmen.

Die Chemisorption von höheren Kohlenwasserstoffen ist in der Regel stärker als die des Acetylens [Buc70]. Folglich ist die Adsorption des Acetylens aus einer Mischatmosphäre mit großen Anteilen höherer Kohlenwasserstoffe erschwert. Hinzu kommt, dass die Chemisorption stark von der Oberflächenstruktur des Eisens abhängt, sodass nicht die gesamte Oberfläche bezüglich der Acetylenaufnahme gleichwertig ist [And02]. Hierdurch wird die Aufnahme von Kohlenstoff behindert. Wird bei gleichbleibender Begasungsrate mehr Oberfläche angeboten, wird der Effekt des Nickels kaum erkennbar. Folglich ist die Vergrößerung der Umsatzrate tendenziell ein Effekt, der eher mit dem Chromgehalt korreliert. Die weiterführende Literatur zur Chemisorption von leichten Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche von Eisen hat hierzu keine Daten.

Ein weiterer Effekt, der mit der veränderten Umsatzrate des Propans bei einer vergrößerten Oberfläche zu Volumenstromverhältnis eine Rolle spielen könnte, ist die Segregation von Schwefel an der Oberfläche des Austenits. Für Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C und eine ferritische Matrix wurden solche Effekte beobachtet [Gra80]. Für die Aufnahme von Kohlenstoff aus Methan stellte sich heraus, dass Schwefel sich besonders negativ auf die Chemisorption und den anschließenden Zerfall des CH_4 auswirkte. Somit ist anzunehmen, dass der Schwefelgehalt der Stähle eine entscheidende Rolle für die Kohlenstoffaufnahme durch die Chemisorption von leichten Kohlenwasserstoffen einnimmt, da die bevorzugten Adsorptionsplätze blockiert werden. Für moderne Einsatzstähle, bei denen der Anteil freien Schwefels durch eine Abstimmung des Mangan-Schwefelgehalts und eine entsprechende Prozessführung nur noch unbedeutend klein ist, dürfte ein entsprechender Einfluss kaum noch zu beobachten sein.

10.4 Der Einfluss von mehreren Aufkohlungszyklen und der zwischenzeitlichen Diffusion auf die Kohlenstoffaufnahme

Die Einstellung des erwünschten Kohlenstofftiefenprofils durch die Niederdruckaufkohlung erfolgt in der Regel durch eine kontinuierliche Abfolge von Aufkohlungs- und Diffusionssegmenten. Aus diesem Grund ist es von großem Interesse, insbesondere in Hinsicht auf die Anwendung in der Praxis, eine Beschreibung der Aufkohlungskinetik zu finden, die allgemeingültig für mehrere Aufkohlungssegmente gilt. Die grundsätzlichen Untersuchungen wurden bereits in der Vergangenheit dokumentiert [Stb04] und haben gezeigt, dass die Aufkohlungskinetik für alle Aufkohlungssegmente grundsätzlich qualitativ gleich bleibt. Die Erkenntnisse aus den Einzelsegmentaufkohlungsversuchen lassen sich auf die Mehrsegmentaufkohlung übertragen. So ist festzustellen, dass der Massenzunahmeverlauf eines Folgesegementes einer Aufkohlungsfolge denselben Verlauf beschreibt, wie der des zuvor durchgeführten Aufkohlungssegments. Die wesentliche Änderung ist, dass der Anfangsbereich der Massenzunahmeverläufe verkürzt wird, da bereits ein Kohlenstofftiefenprofil mit einem erhöhten Randkohlenstoffgehalt vorliegt. Über den Zeitpunkt der Sättigung hinaus ist auch der Gesamtkohlenstoffgehalt der Randschicht zu beachten, der die Diffusion aufgrund der flacheren Gradienten beeinflusst.

10.5 Simulation der Niederdruckaufkohlung zur Berechnung von Kohlenstofftiefenprofilen

Die zuvor dargestellten versuchsorientierten Kapitel haben zum Ziel, die Kinetik des Niederdruckaufkohlens systematisch zu untersuchen. Die durchgeführten Parameterstudien dienten der Bereitstellung von Erkenntnissen und funktionaler Zusammenhänge zur Beschreibung verschiedener Einflussfaktoren auf die Aufkohlungskinetik. Aufbauend auf den abgeleiteten Erkenntnissen wurden Modellierungsansätze in eine Niederdruckaufkohlungssimulation eingeflochten, um Kohlenstofftiefenprofile, die aus Prozessvorschriften (den sogenannten Rezepten) resultieren, mit möglichst guter Vorhersagegenauigkeit berechnen zu können. Die Einflussnahme der verschiedenen Ansätze wird im Folgenden diskutiert.

10.5.1 Modellierung der Aufkohlungskinetik

Die Aufkohlungskinetik des Niederdruckaufkohlens ist in der Simulation in Form von drei Modellierungsansätzen eingebunden:

- Konstanter, über die Aufkohlungssegmente gemittelter Kohlenstoffübergang
- Kohlenstoffübergang als Funktion der Zeit aus Thermowaagenversuchen
- Berechnung des Kohlenstoffübergangs aus einem Sättigungsmodell

Die Untersuchung des Einflusses der Kohlenstoffübertragung erfolgte in der Gegenüberstellung von Versuchsergebnissen und Berechnungsergebnissen aufgrund der jeweiligen Modellierungen der transienten Kohlenstoffübertragung. Die werkstoffseitige Modellierung berücksichtigte in allen Berechnungen sämtliche Ansätze zur exakten Beschreibung des Werkstoffverhaltens während der Aufkohlung. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass für den gewählten Vergleichsprozess alle drei Modelle zu einer sehr guten Übereinstimmung des Kohlenstofftiefenprofils mit den Versuchsdaten geführt haben. Folglich spielt für die Niederdruckaufkohlung von einfachen Probengeometrien ein zeitaufgelöster Kohlenstoffmassenstrom an die Werkstoffoberfläche eine untergeordnete Rolle. Der wesentliche Unterschied der Modelle beruht letztlich auf der Praktikabilität der Ansätze.

Für das Modell eines durchschnittlichen Massenstroms, der in allen Aufkohlungssegmenten gleich ist und während der Aufkohlungsdauer eines Segmentes nicht variabel ist, muss im Vorfeld der durchschnittliche Kohlenstoffmassenstrom berechnet werden. Ist dieser aus einem Versuch bekannt, kann eine Berechnung des erzielten Ergebnisses in gute Übereinstimmung erfolgen. Die vorausschauende Berechnung anderer Segmentaufteilungen ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Bei größeren Abweichungen des Kohlenstoffmassenstroms vom Eingabewert (aufgrund anderer Segmentdauern oder -aufteilungen) trifft der zuvor bestimmte Massenstrom nicht mehr zu. Somit kann nicht von einer flexiblen Lösung gesprochen werden. Die Durchführung von Vorversuchen ist notwendig, um das Parameterfeld abzustecken und die Kohlenstoffübergänge abzuschätzen. Der Wechsel des Werkstoffs ist nur bedingt möglich und wird aufgrund der veränderten Kohlenstoffaufnahme zu Abweichungen der Berechnungen vom erzielten Kohlenstofftiefenprofil führen. Die Anwendung dieses Ansatzes verlangt somit eine Vielzahl von Versuchen als Hintergrund für die Berechnung des mittleren Kohlenstoffmassenstroms. Eine flexible Prozessgestaltung ist daher nicht ohne weiteres möglich.

Eine leichte Verbesserung bezüglich des flexiblen Einsatzes der Simulation zum Prozessdesign stellt der Ansatz zur Berechnung der Kohlenstoffmassenströme aus Thermowaagen-

versuchen dar. Die Modellierung der Mehrsegmentaufkohlung durch die Berücksichtigung der Veränderungen des Kohlenstoffmassenstroms aufgrund eines - aus vorangegangenen Aufkohlungssegmenten vorliegenden - Kohlenstofftiefenprofils ist ein wichtiger Schritt in Richtung Flexibilisierung der Anwendung. Die Berechnungsergebnisse haben gezeigt, dass für den gewählten Vergleichsversuch sehr gute Übereinstimmungen der Berechnung mit dem Versuchsergebnis erzielt werden konnten. Der Einsatz für andere Aufkohlungszyklendauern ist zwar möglich, führt bei einem Werkstoffwechsel jedoch zu Abweichungen, da die veränderte Kohlenstoffübertragung dann nicht berücksichtigt wird. Weiterhin hat sich in der Praxis gezeigt, dass der Ansatz die reduzierten Massenströme eines Folgeaufkohlungssegments durch eine Beschneidung des Massenstromverlaufes des ersten Aufkohlungssegments zu berücksichtigen, nur bedingt zu guten Ergebnissen führt. Insbesondere bei länger andauernden Aufkohlungssegmenten kommt es zu Abweichungen, da nicht nur der Anfangsmassenstrom einer Veränderung (Reduktion) unterliegt, sondern der gesamte Kohlenstoffmassenstrom retardiert. Die Berücksichtigung dieser Zusammenhänge bedarf einer umfassenderen Beschreibung der vorliegenden Verhältnisse als bisher implementiert. Somit ist die Flexibilität der Lösung nur auf ein enges Parameterfeld um die gewählte Berechnungsgrundlage der Kohlenstoffmassenströme gewährleistet.

Die besten Ergebnisse mit der höchsten Flexibilität hat schließlich das Modell „Sättigungsmassenstrom“ erbracht. Der Kohlenstoffmassenstrom wird in diesem Modell aus spezifischen Begasungsraten des Aufkohlungsgases bestimmt. Die unterschiedliche Kohlenstoffverfügbarkeit zwischen Propan oder Acetylen wird mittels Faktoren berücksichtigt. Der Ansatz basiert auf dem Gedanken, den Werkstoff und dessen chemische Zusammensetzung als Eingangsgröße für die Beschreibung des Aufkohlungsverhaltens zu verwenden. Der Kohlenstoffmassenstrom wird primär als Größe der Atmosphäre betrachtet, der bei gegebenem Oberflächen-Volumenstromverhältnis konstant bleibt. Die Aufnahme erfolgt unter Berücksichtigung werkstoffspezifischer Parameter, die im folgenden Kapitel diskutiert werden. Anhand dieses Modells ist für die Prozessgestaltung keine primäre Begrenzung vorhanden. Solange das Werkstoffverhalten korrekt modelliert ist, wird der Kohlenstoffmassenstrom transient richtig dargestellt. Somit lässt sich bei bekannter chemischer Zusammensetzung jeder beliebige Aufkohlungsprozess vorausberechnen. Daher erwiesen sich die Abweichungen in der Regel im Vergleich zum Versuch auch als sehr gering.

10.5.2 Modellierung des Werkstoffverhaltens

Die Grundlage zur Berechnung von Kohlenstofftiefenprofilen einer Aufkohlungsbehandlung ist in erster Näherung für alle Aufkohlungsverfahren gleich. Die Diffusionsanalyse stellt den Grundstock zur Beschreibung der Verteilung des Kohlenstoffs in der Randschicht aufgrund von Gradienten dar. Die Gradienten an sich sind aufgrund der Kohlenstoffanlieferung an der Oberfläche gegeben und müssen lediglich durch eine korrekte Verknüpfung mit dem Diffusionskoeffizienten in exakte Kohlenstoffströme umgerechnet werden. Der Diffusionskoeffizient stellt somit die erste wichtige Modellierungsgrundlage für die Werkstoffbeschreibung dar. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass eine pauschale Annahme eines Diffusionskoeffizienten für jeden Stahl und Kohlenstoffgehalt nicht zu korrekten Ergebnissen führt. Die Literatur weist bereits hinreichend auf die Kohlenstoffgehaltabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoff im Stahl hin [Geg03, Ley76, Neu97, Tib80 u. A.]. Die Berechnungen aufgrund des von Leyens [Ley76] berechneten Diffusionskoeffizienten, der auf den

Arbeiten von Smith [Smi69] und Wells et al. [Wel50] aufbaut, haben in der Tendenz eine zu große Diffusionsgeschwindigkeit ergeben. Die Begründung für den hohen Diffusionskoeffizienten liefern die für die Untersuchungen verwendeten Stähle. Die Grundlagenuntersuchungen wurden an reinem Eisen durchgeführt. Die Anwendung des Diffusionskoeffizienten erfolgt jedoch auf niedrig legierte Einsatzstähle. Die Veränderung des Diffusionskoeffizienten aufgrund der Legierungselemente wurde bereits von Blanter et al. beschrieben [Bla00]. Die Änderung des chemischen Potentials hat eine Änderung der Gradienten zur Folge und reduziert damit die Diffusionsgeschwindigkeit. Da die Legierungselemente in erster Näherung als gleichverteilt zu beschreiben sind, kann davon ausgegangen werden, dass deren Wirkung auf die Gradienten konstant ist und durch einen Vorfaktor zum Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden kann. Die Beschreibung der thermodynamischen Wirkung der Legierungselemente auf die Gradienten kann von der Berechnung der Kohlenstoffaktivität - wie sie für den Legierungsfaktor verwendet wird - abgeleitet werden. Durch die Einführung dieser Berechnungen ist es möglich, für beliebige Einsatzstähle den hinreichend genauen Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Eine Steigerung der Berechnungsgenauigkeit der Simulation konnte in den verschiedenen Vergleichsversuchen nachgewiesen werden.

Ein weiterer entscheidender Schritt für die Steigerung der Berechnungsgenauigkeit stellte die genaue Bestimmung der Sättigungsgrenze des Austenits für Kohlenstoff dar. Dieser Schritt stellte insbesondere für die Berechnungen nach dem Sättigungsmodell eine wichtige Grundlage für die korrekte Wiedergabe des Werkstoffverhaltens dar. In erster Linie wird die Sättigungsgrenze des Austenits für Kohlenstoff in drei Bereiche unterteilt. Die Gleichgewichtsgehalte können dem Eisenkohlenstoffdiagramm und der Phasengrenzlinie A_{cm} nach Chipman [Chi72] entnommen werden. Ausgehend hiervon wird die Löslichkeit für Kohlenstoff im legierten Austenit berechnet. Die Grundlage für die mathematische Formulierung des Zusammenhangs zwischen Legierungsgehalt und Sättigungskohlenstoffgehalt liefert einmal mehr die Berechnung der Kohlenstoffaktivität entsprechend dem Legierungsfaktor [Neu68]. Die Berechnung liefert für die meisten Stähle eine reduzierte Löslichkeit für Kohlenstoff im Austenit. Eine Überschreitung von $A_{cm,legiert}$ führt zur Bildung von Carbiden, deren Entstehung und Wachstum thermodynamische Gesetzmäßigkeiten (Keimbildung und Keimwachstum) unterliegen. Die Beschreibung der Modellierung dieser werkstoffspezifischen Größe erfolgt im nächsten Abschnitt. Für die Berechnung der durch Niederdruckaufkohlen erzeugten Kohlenstofftiefenprofile spielt die genaue Bestimmung der ultimativen Sättigungsgrenze für Kohlenstoff im Austenit eine wichtige Rolle. Insbesondere das Sättigungsmodell benötigt diese Grenze, um den an der Oberfläche aufgenommenen Kohlenstoff korrekt zu bestimmen. Es hat sich in den Versuchen gezeigt, dass diese Sättigungsgrenze oberhalb von $A_{cm,legiert}$ und A_{cm} liegt und eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Stahls aufweist. Durch die Einarbeitung der erweiterten Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im Austenit eines legierten Stahls ist die Berechnungsgenauigkeit für beliebige Stähle auf Abweichungen von wenigen Hundertstel im Randkohlenstoffgehalt und in der Aufkohlungstiefe gesteigert worden. Die Übersättigung des Austenits kann dabei als Beitrag eines Kinetikfaktors betrachtet werden, der die Carbidbildungsberechnung unterstützt. Die Berechnungen des legierten Austenits weisen jedoch noch einige Fragestellungen auf: So ist die Bestimmung der Löslichkeitsgrenze nur für einige Stähle exakt und weist für Stähle wie den untersuchten 20MoCr4 noch zu große Abweichungen auf. Weitere Untersuchungen des Einflusses der Legierung auf die Kohlenstofflöslichkeit im Austenit sind noch nötig, um abschließend einen

allgemeingültigen Zusammenhang zu formulieren. Eine weitere Neuerung, die eingeführt wurde, ist, dass die Oberfläche des Werkstoffs in der Simulation so modelliert wird, dass sie in der Lage ist, einen Kohlenstoffgehalt von bis zu 6,67 Masse % aufzunehmen. Hiermit wird den Untersuchungsergebnissen von Grabke [Gra70] Rechnung getragen, der festgestellt hat, dass die unmittelbare Oberfläche deutlich größere Kohlenstoffmengen zu lösen vermag, weil die Bindungsverhältnisse zwischen den Eisenatomen an der Oberfläche verändert sind.

Ein weiterer Ansatz zur Modellierung des Werkstoffverhaltens bei der Aufkohlung ist die Berücksichtigung von Carbiden. In dem vorangegangenen Abschnitt wurde bereits beschrieben, dass die Aufnahme von Kohlenstoff über die Sättigungsgrenze des Austenits hinaus eine Bedingung ist, um genaue Berechnungen von Kohlenstofftiefenprofilen zu ermöglichen. Folglich ist damit zu rechnen, dass während der Aufkohlung und Diffusion die Bildung und die Wiederauflösung von Carbiden eintreten. Die Implementierung der Carbidbildung und deren Wiederauflösung - in Form eines einfachen Potenzial-Umwandlungszeit-Gesetzes - in die Simulation hat nur einen geringen Beitrag zur Berechnungsgenauigkeit geleistet. Der zurzeit noch für alle Stähle gleiche Ansatz ist vielmehr als informative Berechnung anzusehen, die das Prozessdesign unterstützt und zum Verständnis der Abläufe bei der Aufkohlung beiträgt.

Der Einfluss der Carbide auf die Aufkohlung bzw. das sich ausbildende Kohlenstofftiefenprofil kann anhand der in Abbildung 10-3 dargestellten Kohlenstofftiefenverläufe deutlich gemacht werden. Die Simulation berechnet hier trotz der Berücksichtigung von Bildung und Wiederauflösung von Carbiden einen nahezu deckungsgleichen Kohlenstofftiefenverlauf für beide Aufkohlungsprogramme.

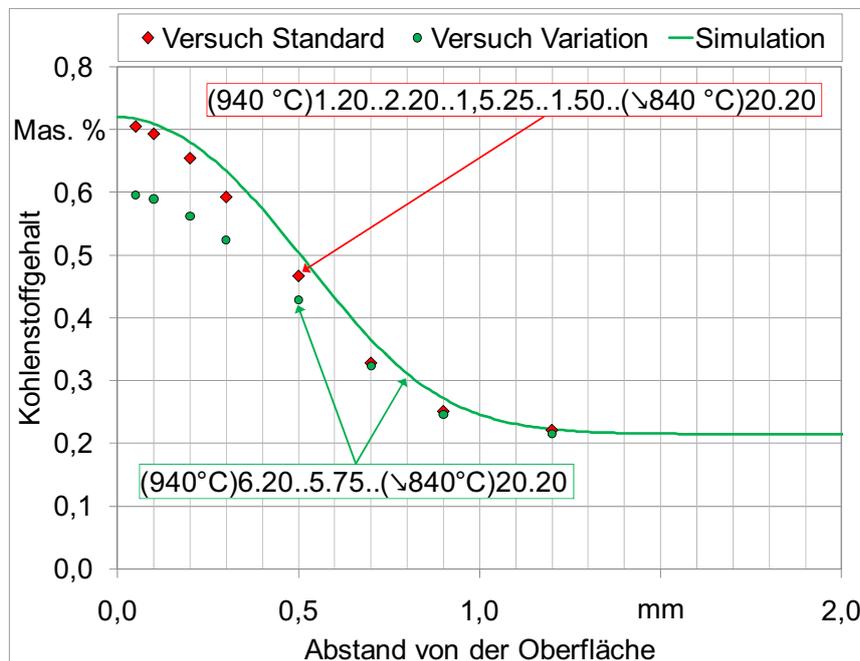


Abbildung 10-3: Ergebnis der OES-Messung des Kohlenstofftiefenprofils zweier unterschiedlich bei 940 °C niederdruckaufgekohlten Proben aus 20MnCr5 und Ergebnisse der Simulation

Tatsächlich stellt sich bei den deutlich längeren Aufkohlungssegmenten bei gleicher Gesamtprozessdauer jedoch ein deutlich flacher verlaufendes Profil ein, was auf eine deutlich geringere Kohlenstoffaufnahme hindeutet. Folglich ist die Berücksichtigung der Carbide als

Reservoir für Kohlenstoff ein erster Ansatz, jedoch nicht ausreichend. Vielmehr müsste der Flächenanteil der Carbide an der Oberfläche berücksichtigt werden, sodass ein Misch-Diffusionsmassenstrom durch die Carbide und durch den verbliebenen nicht durch Carbide beeinflussten Restquerschnitt berechnet würde.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Niederdruckaufkohlung ist ein innovatives Verfahren, das in der Kombination mit der Hochdruckgasabschreckung oder einer Ölabschreckung zu den am häufigsten verwendeten Aufkohlungsverfahren zum Einsatzhärten von Bauteilen gehört. In der Serienproduktion von verzahnten Getriebebauteilen hat das gesteuert durchgeführte Verfahren einen festen Platz neben dem geregelten Gasaufkohlen eingenommen. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem geregelten Gasaufkohlen ist die Kohlenstofffreisetzung an den Bauteilen ohne die Beteiligung von Sauerstoff bzw. Sauerstoffverbindungen, sodass eine randoxidationsfreie Aufkohlung gewährleistet ist. Die Nachteile einer gesteuerten Aufkohlung beim Niederdruckaufkohlen gegenüber einer geregelten Gasaufkohlung sind heute jedoch häufig ein Grund dem Verfahren noch nicht den Vorzug zu geben. Weiterhin herrscht noch Unklarheit über viele Abläufe bei der Aufkohlung, beispielsweise den Kohlenstoffmassenstrom aus dem Aufkohlungsmedium in das Bauteil.

11.1 Experimentelle Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels einer Thermowaage Grundlagenuntersuchungen zur Kinetik der Aufkohlung im Niederdruck durchgeführt. Die Untersuchungen beinhalteten die Betrachtung vieler Stellgrößen, die für die Prozessgestaltung bei der Niederdruckaufkohlung relevant sind. Durch eine Variation der Parameter wurde der Einfluss auf die Aufkohlungskinetik untersucht. Die in den Thermowaagenversuchen variierten Parameter waren:

- Aufkohlungsmedium
- Gasmischung
- Gasvolumenstrom
- Atmosphärendruck
- Temperatur
- Probenoberfläche
- Legierungszusammensetzung

Die unmittelbaren Ergebnisse der Thermowaagenuntersuchungen sind Massenzunahmeverläufe über der Aufkohlungsdauer. Die Aufkohlungsdauer betrug in den Versuchen standardmäßig 8 Minuten. Die gewählte Aufkohlungsdauer ist für eine technische Niederdruckaufkohlung unüblich lang und auf das Ziel, die mit zunehmender Aufkohlungstiefe veränderliche Kinetik der Aufkohlung abzubilden, zurückzuführen. Die erhaltenen Verläufe der Massenzunahme zeigten, dass unabhängig vom verwendeten Aufkohlungsgas (Acetylen, C_2H_2 oder Propan, C_3H_8) die Masse der Proben stetig zunahm. Eine Unterteilung der Massenzunahmeverläufe in drei Bereiche konnte abgeleitet werden:

- Anfangsbereich mit sehr schnell zunehmender Probenmasse
- Übergangsbereich mit stark abnehmender Massenzunahmegeschwindigkeit
- Endbereich mit nur noch langsamer Massenzunahme

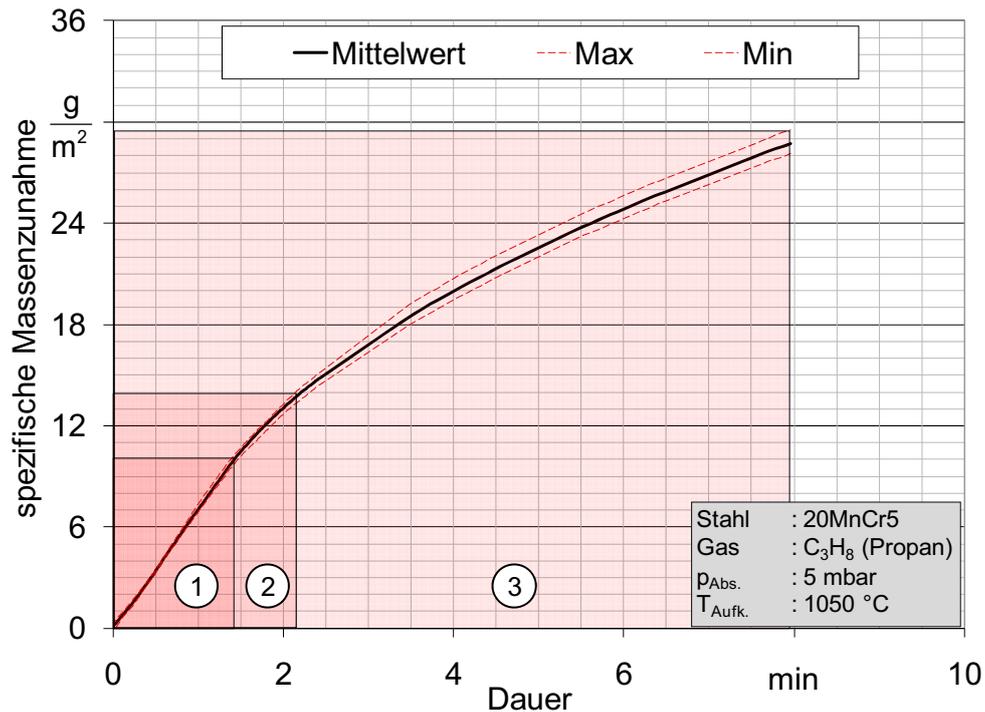


Abbildung 11-1: Darstellung des Mittelwerts der Gewichtsverläufe mit minimalem und maximalem Verlauf bei der Niederdruckaufkohlung von 20MnCr5 bei 1050 °C mit Propan

Die Untersuchungen in der Thermowaage haben gezeigt, dass die Kohlenstoffmassenströme bei ausreichender **Kohlenstoffverfügbarkeit** von der Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Stahl dominiert werden. Da die Kohlenstoffmassenströme sehr hoch sind, wird innerhalb weniger Sekunden eine Sättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff bis über die Sättigungsgrenze des Austenits erreicht. Im Anschluss wird der atmosphärenseitig antransportierte Kohlenstoff auf der Oberfläche zunächst eine (Pyro-) Kohlenstoffschicht abscheiden und nur noch so viel Kohlenstoff aus dem angelieferten Acetylen resorbiert, wie freie Oberflächenplätze durch Kohlenstoffabsorption von der Oberfläche in das Volumen frei werden. Damit geht einher, dass nach dem Erreichen der Sättigung des Austenits der Einfluss der Atmosphäre nur noch gering ist. Die weitere Kohlenstoffaufnahme erfolgt entsprechend der Diffusionsmassenströme von der Oberfläche ins Volumen und wird von diesen dominiert. Ein geringer zusätzlich resorbierbarer Anteil Kohlenstoffs kommt durch die **Bildung von Carbiden** hinzu, die einen Teil des angelieferten Kohlenstoffs aufnehmen. Nicht abschließend untersucht ist zurzeit noch die Auswirkung der Carbide auf den Kohlenstoffstrom in die Werkstofftiefe. Weitere Untersuchungen sind hier notwendig, um eine sichere Bewertung der Diffusionshemmung für den Kohlenstoff zu bestimmen.

Wird keine ausreichende Versorgung der Oberfläche mit Kohlenstoff sichergestellt indem zu wenig Kohlungsgas zugeführt wird, entsteht im Anfangsbereich des Massenzunahmeverlaufes eine lineare Massenzunahme. Die Steigung der Massenzunahme entspricht bis zum Erreichen der Sättigung des Austenits mit Kohlenstoff dem in der Atmosphäre verfügbaren Kohlenstoff. Die Folge ist, dass in Chargen, bei großen Bauteilen mit viel Oberfläche oder Bauteilen komplexer Geometrie keine Gleichmäßigkeit der Aufkohlung mehr gewährleistet werden kann. Die zuerst angeströmten Oberflächen werden in der Regel noch ausreichend

versorgt, während der Rest erst nach Sättigung der primär angeströmten Bereiche wieder mit aufkohlungsfähigem Gas versorgt wird.

Für die Aufkohlungsgeschwindigkeit (Massenzunahmegeschwindigkeit) ist entscheidend, dass die Aufkohlungsatmosphäre genug reaktionsfähige Kohlenwasserstoffmoleküle beinhaltet. So konnte bei gleicher Begasungsrate mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen wie Propan und Acetylen beim langkettigen **Kohlenwasserstoff** (Propan) ein atmosphärenlimitierter (verfügbarkeitslimitierter) Kohlenstoffstrom beobachtet werden, während Acetylen dies nicht aufwies. Hier spielt die **Gasphasenreaktion** mit einer Zerfallsreaktion der Kohlenwasserstoffe eine entscheidende Rolle für die Verfügbarkeit reaktionsfähigen Kohlenstoffs. In der Literatur wird hierzu angeführt, dass unter den Kohlenwasserstoffen Acetylen die einzig unmittelbar aufkohlungswirksame Substanz ist.

Versuche mit unterschiedlichen **Begasungsraten** haben gezeigt, dass es einen Sättigungsmassentrom des Aufkohlungsgases gibt, ab dem das Vermögen des Werkstoffes den angelieferten Kohlenstoff durch Diffusion von der Oberfläche abzutransportieren dominiert. Die mit der **Temperatur** steigenden Diffusionskoeffizienten und Gradienten in der Randschicht werden mit der zunehmenden Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit steiler, sodass die Kohlenstoffverfügbarkeit in der Atmosphäre angepasst werden muss. Die Kinetik der Aufkohlung bleibt unabhängig von der Temperatur gleich.

Eine Abhängigkeit der Aufkohlungskinetik vom **Druck** konnte im Intervall von 1 bis 15 mbar nicht festgestellt werden. Mit steigendem Druck ist die Anzahl der in der Atmosphäre vorhandenen Moleküle direkt verknüpft, sodass sich mit dem Druck die Verweildauer des Gases ändert, jedoch nicht die pro Zeit zugeführte Kohlenstoffmenge. Durch die schnelle Reaktion des Acetylenmoleküls, das aufgrund seiner dreifach-Pi-Bindung an metallischen Oberflächen sehr schnell zerfällt, ist die Verweildauer von sekundärer Bedeutung für die Aufkohlungskinetik. Bei hohen Drücken und langen Verweildauer kann jedoch ein Einfluss der homogenen Gasphasenpyrolyse auf die Kohlenstoffverfügbarkeit einsetzen. Grund hierfür ist beispielsweise die bei hohem Druck beobachtete Rußbildung, die den reaktionsfähigen Gasanteil in der Atmosphäre senkt.

Die **Mischung des Aufkohlungsgases** mit Wasserstoff oder Stickstoff hat gezeigt, dass es für Propan-Wasserstoff- und Propan-Stickstoff-Gemische deutliche Unterschiede im Einfluss auf die Aufkohlungskinetik gibt. Während bei einer Mischung mit Wasserstoff ein eindeutiger Trend für geringere Aufkohlungsgeschwindigkeit bei höherem Wasserstoffanteil und gleichem Absolutdruck gab, war der Einfluss bei einer Stickstoffbeimischung deutlich schwächer ausgeprägt und weist erhebliche Versuchsstreuungen auf. Die Ableitung einer generellen Strategie, dass durch eine Reduktion des Partialdrucks eine Regelung des Kohlenstoffmassenstroms reproduzierbar möglich ist, bleibt zunächst offen. Weitere Versuche zur Absicherung fehlen. Zunächst sollte Klarheit darüber geschaffen werden, ob die beobachteten Effekte auf eine in der Gasphasenpyrolyse eingreifende Wirkung oder auf den Partialdruck des Aufkohlungsgases zurückzuführen sind. Weiterhin ist unklar, ob sich ein Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Aufkohlung einer Charge ergeben würde.

Der **Werkstoff** konnte als ein wesentlicher Einflussfaktor festgestellt werden. In den Thermowaagenversuchen ergab sich ein deutlicher Einfluss der Legierung bzw. der jeweiligen Legierungselemente auf die Massenzunahme. Die Untersuchungen zum Aufkohlungsverhalten verschiedener legierter Einsatzstähle in der technischen Niederdruckaufkohlungsanlage bestätigten einen entsprechenden Einfluss. Es zeigte sich, dass die in der

Thermowaage gemessenen Massenzunahmeverläufe nur eine qualitative Abschätzung eines Einflusses einzelner Legierungselemente zulässt. Durch die Versuche in der technischen Vakuumaufkohlungsanlage konnten mit Hilfe der Simulation jedoch Parameter abgeleitet werden, die den Einfluss quantifizieren:

- Durch eine Zugabe von Substitutions-Legierungselementen zum Stahl (z.B. Cr, Mn, Ni etc.) wird die Kohlenstoffaktivität verändert. Die Diffusion des Kohlenstoffs folgt den Gradienten des chemischen Potentials bzw. der Aktivität des Elements. Wird ein Konzentrationsgradienten-basiertes-Berechnungsmodell zur Berechnung der Kohlenstoffdiffusion verwendet, kann die Änderung der Kohlenstoffaktivität bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden. Hierzu lassen sich die Wirkkoeffizienten, die auch in der Gasaufkohlung zur Berechnung des Legierungsfaktors herangezogen werden, verwenden.
- Weiterhin wird die Löslichkeit für Kohlenstoff im Austenit durch die Substitutionselemente beeinflusst. Entsprechende Wirk- und Gewichtungsfaktoren wurden aus Vergleichen von Simulationsergebnissen und Versuchen in der technischen Niederdruckaufkohlungsanlage abgeleitet.

Die **Flächenstoßrate** lässt eine Abschätzung der Verhältnisse zwischen auf die Oberfläche treffende Moleküle und den freien Oberflächenplätzen zur Adsorption eines Moleküls zu. Demnach treffen deutlich mehr Moleküle auf die Oberfläche als Adsorptionsplätze verfügbar sind. Entsprechende Berechnungen wurden durchgeführt und konnten zeigen, dass bei der Verwendung reiner Aufkohlungsgase nicht die Flächenstoßrate, sondern die in Form von Kohlenwasserstoffen zugeführte Kohlenstoffmenge und deren Verfügbarkeit in Form von Acetylen entscheidend ist.

Die Untersuchung des Einflusses von mehreren aufeinander folgenden Aufkohlungs- und Diffusionssequenzen zeigte in Thermowaagenuntersuchungen, dass die Charakteristik des Massenzunahmeverlaufes grundsätzlich in jedem der Aufkohlungssegmente vergleichbar ist. Einige qualitative Unterschiede ergeben sich aufgrund des vorhandenen Kohlenstoffprofils:

- Die Anfangsphase der schnellen Massenzunahme verkürzt sich, da die Sättigungsgrenze aufgrund des bereits erhöhten Randkohlenstoffgehalts schneller erreicht wird.
- Im Anschluss verläuft die Massenzunahme langsamer, da mit steigender Prozessdauer ein Kohlenstoffprofil aufgebaut wird, dessen Gradienten geringer werden und eine Reduktion der diffundierenden Kohlenstoffströme zur Folge haben. Somit sinkt auch die Kohlenstoffaufnahme, da der Abtransport des Kohlenstoffs verlangsamt ist.

Durch eine Beschreibung beider Effekte in einem funktionalen Zusammenhang könnte eine Simulation der Niederdruckaufkohlung aufgebaut werden. Der experimentelle Aufwand ist jedoch erheblich, da für eine quantitative Beschreibung der beiden zuvor geschilderten Wechselwirkungen für jeden Stahl eine entsprechende Versuchsserie notwendig würde, um die offensichtlich nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung mit den Legierungselementen zu berücksichtigen.

11.2 Ableitung von Maßnahmen für die Prozessgestaltung

Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen in der Thermowaage und technischen Aufkohlungsanlage haben gezeigt, dass die Prozessgestaltung gewisse Grenzen aufweist, die im Sinne einer hohen Effizienz und hohen Qualität eingehalten werden sollten. Im Wesentlichen muss der sehr hohe Kohlenstoffmassenstrom in der zeitlichen Abstimmung der Kohlungs- und Diffusionsphasen beachtet werden. Folgende Grenzen spielen eine wesentliche Rolle:

- Für die Gleichmäßigkeit der Aufkohlung ist eine auf die Chargenoberfläche angepasste Dosierung des Aufkohlungsgasvolumenstroms notwendig.
- Die Dosierung des Aufkohlungsgases ist im Sinne der Effizienz bei einer ausreichenden Begasungsrate im Prozess variabel zu gestalten. Zunächst sollte zum Erreichen der Sättigung der Chargenoberfläche mit Kohlenstoff eine möglichst hohe Durchflussrate angestrebt werden. Im Anschluss an diese Phase kann mit einer kontinuierlich geringer werdenden Begasungsrate dem Umstand Rechnung getragen werden, dass die Kohlenstoffaufnahme im Wesentlichen diffusionsdominiert ist und mit zunehmender Pulsdauer abnimmt.
- Es ist zweckmäßiger Aufkohlungsgase wie Acetylen zu verwenden, die direkt aufkohlungswirksam sind als z. B. Propan zu verwenden, das nur zu geringen Anteilen in Acetylen zerfällt, welches schließlich aufkohlungswirksam ist.
- Die Schaltzeiten der Anlagen lassen im Sinne der Reproduzierbarkeit des Gaswechsels nur eine gewisse minimale Pulsdauer zu, die nicht unterschritten werden sollte. Anderenfalls ist mit starken Schwankungen des Aufkohlungsergebnisses zu rechnen. Die Erfahrungen im Betrieb der technischen Vakuumanlage des IWT Bremen zeigten bei der Unterschreitung von Pulsdauern von 45 Sekunden Abweichungen der Ergebnisse vom Soll und untereinander.
- Grundsätzlich konnte aufgezeigt werden, dass die Aufkohlung in möglichst kurzen Aufkohlungspulsen bei der höchsten werkstofftechnisch vertretbaren Prozesstemperatur durchgeführt werden sollte. Hierbei müssen selbstverständlich die Grenzen der Anlagentechnik und des Werkstoffs beachtet werden.
 - Die Dauer der Aufkohlung sollte möglichst kurz gewählt werden, da die Effizienz der Kohlenstoffübertragung in kurzen Pulsen größer ist.
 - Durch kurze Aufkohlungssegmente kann vermieden werden, dass die gebildeten Carbide nicht wieder aufgelöst werden können.
 - Hohe Temperaturen begünstigen die Diffusion des Kohlenstoffs und ermöglichen größere Kohlenstoffmengen im Austenit zu lösen. Die steileren Gradienten, der gesteigerte Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs bei hohen Gehalten und die beschleunigte Diffusion aufgrund des mit der Temperatur steigenden Diffusionskoeffizienten führen zu einer verzögerten Carbidbildung und einer schnelleren Auflösung. Weiterhin wird die Prozessdauer verkürzt.
- Die Aufkohlungseffizienz (Ausnutzung des Kohlenstoffangebots) steigt mit größeren Differenzen zwischen dem Ist-Randkohlenstoffgehalt und der Löslichkeitsgrenze des Austenits. Dies spricht für eine ausreichend lange Diffusionsdauer, um einen niedrigen Randkohlenstoffgehalt vor dem nächsten Aufkohlungssegment zu errei-

chen. Diese Maßgabe steht in direkter Konkurrenz zu dem Wunsch möglichst geringer Gesamtprozessdauern, die bei langen Diffusionssegmenten aufgrund der flachen Gradienten am Ende der Diffusionsphase stark steigen, zu erzielen.

Die Berücksichtigung dieser Maßgaben führt zu einem chargengrößen- und ofentechnik- bzw. aufkohlungs- temperaturabhängigen Optimum der Aufkohlungsprogrammgestaltung. Je nach Maßgabe für das Prozessergebnis bzw. die Effizienz des Prozesses kann eine Optimierung durchgeführt werden. Es kann jedoch kein universelles Prozessdesign konzipiert werden, dass alle Maßgaben gleichermaßen befriedigt.

11.3 Ergebnisse der Entwicklung einer Simulationssoftware

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen wurde eine Finite-Differenzen-**Simulation** entwickelt, die aus der Werkstoffanalyse und den Prozessparametern des Aufkohlungsprogramms ein Kohlenstofftiefenprofil in guter Übereinstimmung mit den praktisch erzielten Ergebnissen von Aufkohlungsversuchen berechnet. Die zugrundegelegten Teilmolelle umfassen folgende werkstofftechnischen und thermodynamischen Zusammenhänge:

- Verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Kohlenstoffmassenstroms an der Oberfläche
 - Annahme experimentell ermittelter konstanter Kohlenstoffmassenströme.
 - Berechnung von transienten aufkohlungs-dauerabhängigen Kohlenstoffmassenströmen, die aus Thermowaagenuntersuchungen ermittelt wurden.
 - Berechnung von Aufkohlungsgastyp und Aufkohlungsgasvolumenstrom abhängigen Kohlenstoffmassenströmen.
- Berechnung der Diffusion von Kohlenstoff in Stahl auf Basis eines Konzentrationsgradienten-Modells.
 - Berechnung der Kohlenstoffdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration und der Temperatur.
 - Berücksichtigung der Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Stahl durch die Legierungselemente.
- Berücksichtigung der möglichen Übersättigung des Austenits mit Kohlenstoff.
 - Berücksichtigung der Änderung der Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit in Abhängigkeit von den Legierungselementen.
 - Berechnung der Bildung und Wiederauflösung von Carbiden.

Die Evaluation der Ansätze zur Modellierung des Aufkohlungsverhaltens bei der Niederdruckaufkohlung erfolgte anhand von Vergleichen zwischen Ergebnissen von Berechnungen und technischen Aufkohlungsversuchen. Die detaillierte Überprüfung des Einflusses jeden Ansatzes führte zu folgenden Ergebnissen:

- Die Annahme experimentell ermittelter konstanter Kohlenstoffmassenströme stellt für die Berechnung der Kohlenstoffmassenströme ein einfaches Mittel zur Beschreibung der Massenströme dar. Die Fehler, die durch die Mittelwertbildung gegenüber dem tatsächlich transient unterschiedlichen Kohlenstoffmassenstrom entstehen waren vernachlässigbar. Der wesentliche Nachteil dieser Methode ist der experimentelle Aufwand zur Bestimmung der mittleren Massenströme.
- Der Ansatz transiente aufkohlungs-dauerabhängige Kohlenstoffmassenströmen, die aus Thermowaagenuntersuchungen ermittelt wurden, zu verwenden, stellte auf-

grund des hohen experimentellen Aufwandes ebenfalls ein nicht weiterverfolgtes Konzept dar. Die Vielzahl von Thermowaagenmessungen zur Bestimmung des grundkohlenstoffgehalt- und aufkohlungsdauerabhängigen Verlaufs der Massenzunahme ist neben der mangelnden Präzision der abgeleiteten Kohlenstoffmassenströme problematisch.

- Die Berechnung der Kohlenstoffmassenströme auf Basis des Aufkohlungsgastyps und Aufkohlungsgasvolumenstroms stellte ein zukunftsträchtiges Konzept dar, dass sich mit wenig Aufwand in die Berechnungen integrieren ließ.

Mit dem einfachen Modell zur Beschreibung des Kohlenstoffübergangs rückte jedoch die detaillierte Modellierung des Werkstoffverhaltens in den Fokus. Eine Anwendung der im Folgenden dargestellten Ansätze wird zum Teil unumgänglich, um das Vermögen der Kohlenstoffaufnahme des Stahls zutreffend wiederzugeben.

- Die Verwendung der Gleichungen von Smith [Smi69] und Wells et al. [Wel50] zur Berechnung eines temperatur- und konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff zeigte eine mäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Zumeist wurden eine zu hohe Aufkohlungstiefe und ein zu geringer Randkohlenstoffgehalt beobachtet. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass für die Versuche von Smith Reineisen eingesetzt wurde und von Wells et al. nur Stähle mit geringen Anteilen Mangan und Silizium eingesetzt wurden, sodass die Kohlenstoffaktivität nicht oder kaum durch Legierungselemente beeinflusst wurde.
- Die Berücksichtigung der **Kohlenstoffaktivitätsänderung** durch Legierungselemente und deren Einfluss auf die Aktivitätsgradienten führte zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment.
- Durch die Annahme und den experimentellen Nachweis einer **Carbidausscheidung** während des Aufkohlungsprozesses konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im Stahl überschritten wird.
- Durch die Berücksichtigung der möglichen **Übersättigung des Austenits** mit Kohlenstoff und deren Abhängigkeit von den Legierungselementen konnte eine empirische Gleichung zur Beschreibung der Sättigungsgrenze abgeleitet werden. Die Gleichung erlaubt eine Berechnung der Übersättigung des Austenits mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der chemischen Analyse des Werkstoffs. Die so erreichte genaue Beschreibung der maximalen Kohlenstofflöslichkeit eines Stahls erlaubt eine präzise Berechnung der Kohlenstoffmassenströme, die der Stahl aufnehmen kann. Die Anwendung des Sättigungsmodells erzielte die beste Übereinstimmung von Versuch und Berechnung.
- Die Berücksichtigung der Übersättigung des Austenits führte zu der Berechnung der Fe_3C -Ausscheidungsbildung und deren Wiederauflösung mittels eines linearen Zeit-Umwandlungsraten Gesetzes. Bei der Berechnung der Wiederauflösung der Carbide wurde ein weiterer Term ergänzt, der eine lineare Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Austenitisierungstemperatur berücksichtigt. Der Erkenntnisgewinn über die Bildung und Dauer zur Wiederauflösung von Carbiden überwiegt jedoch gegenüber dem Einfluss auf die Präzision der berechneten Kohlenstofftiefenprofile. Die Überprüfung der Wirksamkeit des Ansatzes erfolgte jedoch in der Regel anhand von Prozessen mit sehr kurzen Aufkohlungszyklen in denen nur wenige Carbide gebildet werden konnten. Ein Stichversuch mit deutlich gestei-

gerter Aufkohlungssegmentdauer lieferte Hinweise auf die Notwendigkeit einer Berechnung der Carbide und deren Hemmung der Kohlenstoffaufnahme in der fortgeschrittenen Aufkohlung.

Die verschiedenen Ansätze zur Beschreibung des Kohlenstoffmassenstroms vom Aufkohlungsgas auf die Oberfläche haben gezeigt, dass das größte Potenzial in der Verwendung des Sättigungsverfahrens liegt, bei dem die Kohlenstoffmassenströme durch das verwendete Gas und die zugeführte Gasmenge bestimmt wird. Die Modellierung des Werkstoffverhaltens konnte bereits erfolgreich mit den beschriebenen Konzepten durchgeführt werden.

11.4 Ausblick

In der Anwendung der Simulation hat sich gezeigt, dass besonderes Augenmerk auf den Ansatz zur Beschreibung der Löslichkeitsgrenze des Austenits für Kohlenstoff notwendig ist, da dieser im höchsten Maße die Genauigkeit des berechneten Kohlenstofftiefenprofils beeinflusst. Die empirische Gleichung, die abgeleitet wurde, ermöglicht zwar in den meisten Fällen sehr präzise Berechnungen, dennoch ergeben sich Fälle, in denen aus keinem direkten Grund unerwartete Abweichungen des Randkohlenstoffgehalts von mehr als 0,05 Masse % ergeben. Die werkstofftechnischen Hintergründe wie z. B. der Ausscheidungszustand von Sondercarbiden und der damit einhergehende Einfluss auf die tatsächlich in Lösung befindlichen Legierungselemente und deren Wirksamkeit ist beispielsweise noch unklar. Weiterhin ist die Carbidbildung und -wiederauflösung erst ansatzweise untersucht und durch einen einfachen linearen Ansatz mit Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit berücksichtigt. Weitere systematische Untersuchungen zur Belegung und Verfeinerung dieses Ansatzes sind notwendig, um eine sichere Beschreibung der Vorgänge und eine genauere Berechnung der Carbidanteile zu gewährleisten.

Die Integration der bisher aufgezeigten Ansätze in eine Online-Berechnung des Kohlenstoffprofils bei der Aufkohlung ähnlich dem Gasaufkohlen ist ein weiterer Schritt zur allgemeinen Anwendung der Ergebnisse dieser Arbeit. Ein entsprechend kommerzielles System zur Onlineverfolgung des Kohlenstoffprofils ist zurzeit noch nicht Stand der Technik.

In einem ersten Schritt würde eine solche Lösung nur das Profil aus den Sollgrößen des Prozesses bestimmen können. Abweichungen, die sich durch beispielsweise atmosphärenbedingte Störungen auf das Kohlenstoffprofil auswirken, könnten jedoch noch nicht berücksichtigt werden. Somit ist es von großem Interesse im Zuge der Integration der Berechnungen in den Prozessleitreechner, auch Überwachungssysteme in die Steuerung zu integrieren, die in der Lage sind, Fehler in der Aufkohlung zu erkennen.

Die Zielsetzung für Arbeiten der Zukunft ist somit, einen Regelkreis, ähnlich dem der Gasaufkohlung, aufzubauen, der aus der Onlineanalyse des Aufkohlungsgases, den Sollparametern und der kontinuierlichen Berechnung des Kohlenstoffprofils einen geregelten Niederdruckaufkohlungsprozess ohne Rezeptsteuerung erlaubt.

Einen weiteren Ausbau der bisherigen Ergebnisse und der Simulation stellt die Mehrstoffdiffusion dar. Zurzeit ist eine deutliche Tendenz zu einer vermehrten Anwendung des Carbonitrierens statt des Aufkohlens erkennbar. Das Carbonitrieren im Niederdruck ist jedoch noch ähnlich wie es beim Niederdruckaufkohlen der Fall war, weniger vertreten als die Gas-Carbonitrierung. Die Gründe sind die fehlende Erfahrung und die eingeschränkten Möglich-

keiten der Prozessregelung. Weiterhin stellt die Simulation dieser Prozesse eine Herausforderung dar, weil Kohlenstoff und Stickstoff eine gegenseitige Beeinflussung der Aktivitäten im Austenit bewirken. Die Folge ist, dass es bezogen auf die Konzentrationsprofile zu einer Bergaufdiffusion kommen kann, sodass eine konzentrationsgradienten-basierte Simulation keine zutreffenden Ergebnisse mehr berechnet. Weiterhin sind die Stickstoffübertragung und die in der Randschicht erreichbare Stickstoffkonzentration stark temperatur-, druck- und legierungselementgehaltabhängig. Eine Berücksichtigung aller Einflussfaktoren und damit eine zutreffende Berechnung der Stickstoffgehalte in der Randschicht ist zurzeit noch nicht realisiert. Eine Erweiterung der Simulation unter Berücksichtigung neuer Modellierungsansätze für die Löslichkeit von Stickstoff im Austenit und die Berücksichtigung der Aktivitätsänderung von Kohlenstoff und Stickstoff ist somit ein weiterer wichtiger Schritt für eine universellere Anwendbarkeit der Simulation zur Gestaltung von thermochemischen Niederdruckeinsatzhärtungsprozessen.

12 Literatur

- [Agr90] Ågren, J.: Kinetics of carbide dissolution. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 19 (1990), S. 2-8.
- [Agr84] Ågren, J.; Vassilev, G. P.: Computer Simulations of Cementite Dissolution in Austenite. *Materials, Science and Engineering* 64 (1984), S. 95-103.
- [Agr82] Ågren, J.: Computer Simulations of Diffusion-controlled Precipitation and Dissolution of Carbide Particles in Steel. *Materials, Science and Engineering* 55 (1982), S. 135-141.
- [Alt06] Altena, H.; Schrank, F.; Heineck, S.: Prozessüberwachung und Regelung von Niederdruck-Aufkohlungsprozessen. *HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung* 61 (2006) 4, S. 195-206.
- [Alt94] Alter, W.; Borgmann, D.; Stadelmann, M.: Interaction of acetylene with films of the transition metals iron, nickel, paladium. *Journal of American Chemical Society* 22 (1994) 116, S. 10041-10049.
- [Alt98] Altena, H.: Niederdruck-Aufkohlung mit Hochdruck-Gasabschreckung. *HTM Härtereitechn. Mitt.* 53 (1998) 2, S. 93-101.
- [Alr94] Alter, W.; Borgmann, M.; Stadelmann, M., Wörn, M.; Wendler, G.: Intercation of Acetylene with Films of the Transition Metals Iron, Nickel, and Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 10041-10049.
- [And02] Anderson, A. B.; Mehandru, S. P.: Acetylene adsorption to Fe(100), (110), and (111) surfaces; structures and reactions, *Surface Science* 136 (1984) 2-3, S. 398-418.
- [Ang06] Angeli, J.; Kneissl, A. C.; Fürder, E.: Ätztechniken für die Phasencharakterisierung von niedriglegierten, hochfesten Mehrphasenstählen. *Sonderbände der Praktischen Metallographie* 36 (2004), S. 231-241.
- [Atk01] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 3. Korr. Auflage, 2001.
- [Ban70] Ban-Ya, S.; Elliott, J. F.; Chipman, J.: Thermodynamics of Austenitic Fe-C Alloys. *Metallurgical Transactions* 1 (1970) 5, S. 1313-1320.
- [Bar00] Bargel, H.-J., Schulze, G. [Hrsg.]: *"Werkstoffkunde"*. 7. Auflage, Springer, 2000.
- [Bae04] Baehr, H. D. und Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage, 2004.
- [Baj02] Bajohr, S.: *Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum- / Gasaufkohlung von Stahl*. Dissertation, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, Dezember 2002.

- [Ben73] Benz, R., Elliott, J. F., Chipman, J.: Thermodynamics of the solid phases in the system Fe-Mn-C. Metallurgical and Materials Transactions B 4 (1973) 8, S. 1975-1986.
- [Ben74] Benz, R., Elliott, J. F., Chipman, J.: Thermodynamics of the carbides of the system Fe-Cr-C. Metallurgical and Materials Transactions B 5 (1974) 10, S. 2235-2240.
- [Bla00] Blanter, M. S.; Magalas, L. B.: Carbon – substitutional interaction in austenite. Scripta mater. 43 (2000) 5, S. 435-440.
- [Bot02] Botsch, T.; Goldsteinas, A.: Unterdruckaufkohlung – Modellierung und Simulation der Eindringtiefe verschiedener Aufkohlungsgase in Sacklochbohrungen. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 57 (2002) 5, S. 327-334.
- [Bor86] Borgmann, D.; Behner, H.; Pirner, M.; Wendler, G.: Adsorption, Decomposition, and Reaction of Acetylene on Evaporated Iron Films. Langmuir Vol. 2 No. 3 (1986), S. 261-266.
- [Buc70] Buckley, D. H.: Adsorption of ethylene oxide and vinyl chloride on an iron (011) surface and effect of the films an adhesion. NASA technical Note TN-D5999, 1970.
- [Buc07] Buchholz, D.; Khan, R. U.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.: Modellierung des Pyrolyseverhaltens von Ethin unter den Bedingungen des Niederdruckaufkohlens von Stahl. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 62 (2007) 1, S. 5-12.
- [Chi72] Chipman, J.: Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C System. Metallurgical Transactions 3 (1972) 1, S. 55 - 63.
- [Cha82] Chatterjee-Fischer, R.: Verfahrenstechnische Möglichkeiten einer randoxidationsarmen (-freien) Einsatzhärtung. Abschlussbericht des Forschungsvorhabens Nr. 14/II, FVA Forschungsheft 110, FVA, 1982.
- [Cha82-2] Chatterjee-Fischer, R.: Zur Frage des Niederdruckaufkohlens. HTM 37 (1982) 5, S. 220-226.
- [Cla01] Clausen, B.; Laumen, C.; Holm, T.; Hoffmann, F.; Mayr, P.: Einfluss des Prozessgases auf Kohlenstoffaufnahme und Rußbildung in Niederdruck- und Plasmaaufkohlungsprozessen. HTM Härterei-Techn. Mitt. 56 (2001) 1, S. 23-29.
- [Cla03] Clausen, B.; Laue, S.; Burtchen, M.; Hoffmann, F.; Mayr, P.: Randschichtschädigung infolge Niederdruckaufkohlung. HTM Härterei-Techn. Mitt. 58 (2003) 1, S. 13-19.
- [Cla04] Clausen, B.: Randschichtschädigung bei der Härtung und Einsatzhärtung von Stählen. FVA-Heft Nr. 740, Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., Frankfurt, 2004.
- [Die07] Diemar, A.: Simulation des Einsatzhärtens und Abschätzung der Dauerfestigkeit einsatzgehärteter Bauteile. Dissertation an der Bauhaus-Universität Weimar, 2007.
- [DIN08] DIN EN 10084:2008: Einsatzstähle – Technische Lieferbedingungen.

- [DIN89] DIN 17022-3:1989-04: Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen; Verfahren der Wärmebehandlung; Einsatzhärten.
- [DIN92] DIN EN 10027-2: Bezeichnungssysteme für Stähle; Teil 2: Nummernsystem; Deutsche Fassung EN 10027-2:1992.
- [DeG07] De Graef, M.; McHenry, M. E.: Structure of Materials, An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. ISBN 9780521651516, Cambridge University Press, 2007.
- [Dav07] Waldenmeier, T. u. a.: Abschlussbericht zum BMWF Forschungsvorhaben Maßgeschneiderte Wärmebehandlung von hochbeanspruchten Bauteilen durch Modellbildung und Simulation der reaktionstechnischen Vorgänge beim Vakuumaufkohlen – Durchbruch der breiten Anwendung von Vakuumverfahren beim Einsatzhärten. Förderkennzeichen des BMBF 03X2506, 2007.
- [Eck69] Eckstein, H.-J. [Hrsg.]: Wärmebehandlung von Stahl. 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969.
- [Eck87] Eckstein, H.-J. [Hrsg.]: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl. 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987.
- [Ede90] Edenhofer, B.: Verfahrens- und Anlagentechnik der Gasaufkohlung. HTM 45 (1990) 2, S. 119-128.
- [Elv95] Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W. E.; Pilkart-Muller, M.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Revised edition, Volume A1, Vch Pub, 1995.
- [Eys79] Eysell, F. W.; Heumüller, E.: Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Unterdruckaufkohlung. HTM Härterei-Techn. Mitt. 34 (1979) 2, S. 83-89.
- [Geg03] Gegner, J.; Öchsner, A.; Willbrandt, P.-J.; Kirchheim, R.; Nierlich, W.: Ein neues Simulationswerkzeug zur Berechnung von Kohlenstoff-Tiefenverläufen – Vorhersage und Analyse von Aufkohlungs- und Randentkohlungsprofilen. HTM Z. Werkst. Waermebeh. Fertigung 58 (2003) 1, S. 5-12.
- [Geg06] Gegner, J.: Komplexe Diffusionsvorgänge in Metallen. Expert Verlage, Renningen, 1. Auflage, 2006.
- [Got98] Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Springer Verlag, Heidelberg, 1. Auflage, 1998.
- [Grä01] Gräfen, W.; Edenhofer, B.: Acetylen-Unterdruckaufkohlung – eine neue und überlegene Aufkohlungstechnologie. HTM 56 (2001) 3, S. 185-190.
- [Grä02] Gräfen, W.: Untersuchungen zur Kohlenstoffübertragung bei der Niederdruckaufkohlung. Dissertation an der Universität Bremen, 2002.
- [Gra03] Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.: Pyrolyse des Aufkohlungsgases Propan bei der Vakuumaufkohlung von Stahl. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 58 (2003) 1, S. 20-23.

- [Gra06] Graf, F.; Bajohr, S.; Buchholz, D.; Reimert, R.: Thermogravimetrische Untersuchungen zur Aufkohlungswirkung verschiedener Kohlenwasserstoffe. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 61 (2006) 2, S. 85-92.
- [Gra07] Graf, F.: Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C_2H_2 bei der Vakuumaufkohlung von Stahl. Dissertation, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, 2007.
- [Gra70] Grabke, H.-J.: Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburization in CH_4-H_2 . Metallurgical and Materials Transactions B, 1 (1970) 10, S. 2972-2975.
- [Gra80] Grabke, H.-J.: Adsorption, Segregation and Reactions of Non-metal Atoms on Iron Surfaces. Materials Science and Engineering 42 (1980), S. 91 – 99.
- [Gra90] Grabke, H. J.: Kinetik des Gasaufkohlens. HTM Härterei-Techn. Mitt. 45 (1990) 2, S. 110-118.
- [Gro89] Grosch, J.; Wüning, J. [Hrsg.]: "Einsatzhärten". Berichtsband der AWT, Tagung von 1989 (Darmstadt), S. 1-33.
- [Gun67] Gunnarson, St.: Einfluß von Legierungsstoffen auf den C-Gehalt von aufgekohlten Einsatzstählen. HTM Härterei-Techn. Mitt. 22 (1967) 4, S. 293-295.
- [Hor92] Horstmann, D.: Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff. 5. Auflage, Verlag Stahl Eisen mbH, 1992.
- [Hil71] Hillert, M.; Nilsson, K.; Törndahl, L.-E.: Effect of Alloying Elements on the Formation of Austenite and Dissolution of Cementite. Journal of The Iron and Steel Institute 209 (1971), S. 49-66.
- [Hil98] Hillert, M.: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. Cambridge University Press, Cambridge UK, 1998.
- [Jak85] Jakubke, v. H.-D.; Jeschkeit, H. [Hrsg.]: Fachlexikon ABC Chemie. Band 1, Verlag Harri Deutsch, (1987).
- [Jou09] Jousten, K. (Hrsg.): Wutz Handbuch Vakuumtechnik. 10. Auflage, Vieweg + Teubner, 2010.
- [Ker93] Kerspe, J. H. u. a.: Vakuumtechnik in der industriellen Praxis. 2. Überarbeitete und erw. Auflage, expert-Verlag, 1993.
- [Khr76] Khrapov, A. Y.; Marks, G. L.; Krechman, A. F.: Concerning Cementite. Metal Science and Heat Treatment 18(1976) 9, S. 764-766.
- [Kop54] Kopietz, K. H.: Der Einfluss des Kohlungsverhaltens von Kohlungsmitteln und Stahl auf die Ausbildung der Kohlungskurve, Das Industrieblatt 54 (1954) 6, S. 223-228.
- [Kop09] Kopitz, J.; Polifke, W.: Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden. 2. Akt. Auflage, Pearson Studium, 2009.

- [Kuc03] Kucera, J.; Stransky, K.: The Dependence of Carbon Diffusion Coefficients in Austenitic Ternary Alloys on Concentration of Additive Elements. *Acta Technica CSAV (Ceskoslovensk Akademie Ved)* 48 (2003) 4, S. 353-364.
- [Kul05] Kula, P.; Pietrasik, R.; Dybowski, K.: Vacuum carburizing – process optimization. *J. of Mater. Proc. Tech.* 164-164 (2005), S. 876-881.
- [Kna51] Knacke, O.: Beiträge zur Theorie der Keimbildung. *Zeitschrift für Physik* 130 (1951), S. 259-268.
- [Lau04] Laue, S.; Bomas, H.; Hoffmann, F.; Mayr, P.: Untersuchungen zum Einfluss des Randschichtzustandes auf die Schwingfestigkeit einsatzgehärteter Proben aus dem Stahl 16MnCr5. *HTM* 59 (2004) 4, S. 199-210.
- [Ley76] Leyens, G.; Woelk, G.; Wüning, J.: Berechnung der Aufkohlung nach dem Sättigungs-Ausgleichs-Verfahren. *Arch. Eisenhüttenwes.* 47 (1976) 6, S. 385-390.
- [Lie94] Liedtke, D.; Neumann, F.: Der zum Aufkohlen legierter Stähle erforderliche Kohlenstoffpegel. *HTM Härtereitechn. Mitt.* 49 (1994) 2, S. 83-87.
- [Lim80] Limque, F.; Bless, F.: Erfahrungen mit Überdruck-Gasabschrecken sowie Aufkohlen in Vakuumöfen. *HTM Härtereitechn. Mitt.* 35 (1980) 5, S. 238-244.
- [Lui63] Luiten, C. H.: Wärmebehandlung mit neuartigen Vakuumöfen in den Vereinigten Staaten. *HTM Härtereitechn. Mitt.* 18 (1963) 3, S. 172-175.
- [Mel90] Melber, A.; Preißer, F.: Numerische Simulation der Aufkohlung von Stahl unter Berücksichtigung der Bauteilgeometrie. *HTM Härtereitechn. Mitt.* 45 (1990) 2, S. 129-132.
- [Min53] Minkewitsch, A. N.: "Chemische-Thermische Oberflächenbehandlung von Stahl". 1. Auflage, VEB Verlag Technik Berlin, 1953.
- [Miy84] Miyata, K.; Hudson, J. B.: Adsorption of acetylene on Fe(110). *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985), S. 1535-1540.
- [Mor96] Mortimer, C. E.: *Chemie – das Basiswissen der Chemie*. 6. Auflage, Georg Thieme Verlag (1996).
- [Nbr03] Neubauer, R.; Whelan, C. M.; Denecke, R.; Steinrück, H. P.: The thermal chemistry of saturated layers of acetylene and ethylene on Ni(100) studied by in situ synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 3, S.1710-1718.
- [Neu68] Neumann, F.; Person, B.: Beitrag zur Metallurgie der Gasaufkohlung. Zusammenhang zwischen dem C-Potential der Gasphase und des Werkstückes unter Berücksichtigung der Legierungselemente. *HTM Härtereitechn. Mitt.* 23 (1968) 4, S. 296-308.
- [Neu97] AWT-Fachausschuß 5 Arbeitskreis 4 (Hrsg.): „Die Prozessregelung beim Gasaufkohlen und Einsatzhärten.“, ISBN 3-8169-1454-3, Expert Verlag (1997).
- [Ozt84] Ozturk, B.; Fearing, V. L.; Ruth, J. A.: The diffusion coefficient of carbon in Cementite, Fe₃C, at 450 °C. *Solid State Ionics* 12 (1984), S. 145-151.

- [Pav79] Pavlossoglou, J.: Mathematische und Computer-Bestimmung der Gasaufkohlungsparameter – Kohlenstoffpotential, Kohlenstoffdiffusionskoeffizient und Reaktionsgeschwindigkeit. HTM Härterei-Techn. Mitt. 34 (1979) 1, S. 14-23.
- [Pet88] Petzow, G.: Metallographisches Ätzen. Materialkundlich-Technische Reihe 1, 5. Auflage, Gebrüder Borntraeger Berlin-Stuttgart, 1988, S. 35.
- [Pup91] Pupp, W. (Hrsg.); Hartmann, H. K.: „Vakuum Technik - Grundlagen und Anwendungen“. ISBN 3-446-15859-6, Carl Hanser Verlag München, 1991.
- [Ryz04] Ryzhov, N. M.; Smirnow, A. E.; Fakhurtdinov, R. S.: Special features of vacuum carburizing of heat-resistant steel in acetylene. Metal Science and Heat Treatment, 6 (2004) 5-6, S. 230-235.
- [Sau08] Sauerborn, C.: Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckaufkohlen mit Acetylen. Shaker Verlag, Aachen (2008).
- [Sau88] Sauer, K.-H.; Lucas, M.; Grabke, H. J.: Kohlenstofflöslichkeit, Legierungsfaktoren und maximale Löslichkeit in Einsatzstählen bei 950 °C. HTM Härterei-Techn. Mitt. 43 (1988) 1, S. 45.
- [Sch00] Schneider, A.; Inden, G.; Grabke, H. J.: Growth Kinetics of Iron Carbide Layers During Gas Carburization. EUROMAT99 Volume 9, Interface Controlled Materials, Wiley-VCH (2000), S. 30-37.
- [Sch06] Schneider, A.; Inden, G.: Carbon diffusion in cementite (Fe_3C) and Hägg carbide (Fe_5C_2). Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 31 (2007), S. 141–147.
- [Sch02] Schröter, W.; Spengler, A.: Über den Einfluss von Legierungselementen beim Einsatzhärten von Eisenwerkstoffen. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 57 (2002) 5, S. 342-348.
- [Sch67] Schmidt, Th.; Wüning, J.: Beitrag zur Frage der Kontrolle des Kohlenstoffpotentials von Ofenatmosphären. HTM Härterei-Techn. Mitt. 16 (1961) S. A 7-12.
- [Sei84] Seip, U.; Tsai, M.-C.; Küppers, J.: Interaction of acetylene and ethylene with a Fe(111) surface. Surface Science (1984) 147, S. 64-88.
- [Smi69] Smith, R.-P.: The Diffusivity of Carbon in Iron by the Steady-State Method. Act. Met. 1 (1953), S. 578-587.
- [Smi99] Schmidt, G.; Hägele, E.; Preißer, F.; Heilmann, P.: Getaktete Vakuum-Durchlauf Wärmebehandlungsanlage mit Hochdruck-Gasabschreckung. HTM 54 (1999) 1, S. 39-44.
- [Stb04] Steinbacher, M.: Thermogravimetrische Messungen zur Beschreibung der Kinetik der Niederdruckaufkohlung. Diplomarbeit, Universität Bremen, 2004.
- [Stb05] Steinbacher, M.; Clausen, B.; Hoffmann, F.; Mayr, P.; Zoch, H.-W.: Thermogravimetrische Messungen zur Charakterisierung der Reaktionskinetik beim Niederdruck-Aufkohlen. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 61 (2006) 4, S. 186-194.

- [Stb08] Steinbacher, M.; Clausen, B.; Hoffmann, F.; Zoch, H.-W.: Steigerung der Vorhersagegenauigkeit bei der Berechnung des Kohlenstoffprofils von Niederdruckaufkohlungsprozessen. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 63 (2008) 1, S. 33-39.
- [Stb06] Steinbacher, M.; Stenico, A.: Prozesssicheres Hochtemperaturaufkohlen feinkornbeständiger Stähle in Atmosphären und Vakuumöfen. Abschlussbericht AiF86ZN. FVA-Heft 800. Forschungsvereinigung Antriebstechnik 2006.
- [Tib80] Tibbets, G. G.: Diffusivity of carbon in austenite at high temperatures. Journal of applied Physics 51 (1980) 6, S. 4813-4816.
- [Wel50] Wells, C.; Batz, W.; Mehl, R. F.: Diffusion Coefficient of Carbon in Austenite. Trans. A.I.M.E, 188 (1950) 3, S. 533-560.
- [Wer50] Wert, C.; Zener, C.: Interference of Growing Spherical Precipitate Particles. Journal of Applied Physics 21 (1959), S. 5-8.
- [Wün68] Wüning, J.: Weiterentwicklung der Gasaufkohlungstechnik. HTM Härterei-Techn. Mitt. 23 (1968) 2, S.100-110.
- [Wün76] Wüning, J.; Leyens, G.; Woelk, G.: Gesteuerte Aufkohlung in CO-freien Atmosphären. HTM Härterei-Techn. Mitt. 31 (1976) 3, S. 132.
- [Wün84] Wüning, J.: Schichtwachstum bei den Sättigungs- und Gleichgewichtsaufkohlungsverfahren. HTM Härterei-Techn. Mitt. 39 (1984) 2, S. 50-54.
- [Wün85] Wüning, J.: Die C-Stromregelung als Ergänzung oder Ersatz für die C-Pegelregelung bei der Gasaufkohlung. HTM Härterei-Techn. Mitt. 40 (1985) 3, S. 104-106.
- [Wün88] Wüning, J.: C-Pegel- und C-Strommessung mit dem rechnergesteuerten Widerstandssensor. HTM Härterei-Techn. Mitt. 43 (1988) 5, S. 266-270.
- [Wes05] Westermann, T.: Mathematik für Ingenieure mit Maple. 4. Auflage, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [Zhu70] Zhukov, A. A.; Shalashov, V. A.; Tomas, V. K.; Ulyanova, B. Ya: Change in composition, structure, and hardness of cementite during quenching. Metal Science and Heat Treatment 12 (1970) 1, S. 16-18.