

## Carbonitriersensorsystem II

AiF-Nr.:  
18668 N

Obmann:  
Winter, K.-M., Process-Electronic GmbH

beteiligte Unternehmen  
Aichelin Holding GmbH, Air Products GmbH,  
Hanomag Lohnhärtereie GmbH, Ipsen  
International GmbH, MESA Electronic GmbH,  
Process-Electronic GmbH, ROHDE  
Schutzgasöfen GmbH, Schwäbische  
Härtetechnik Ulm GmbH & Co.KG, Stange  
Elektronik GmbH

Laufzeit:  
01.03.2015 – 31.08.2017

Erstelldatum:  
12.04.2018

Forschungsstelle:  
Stiftung Institut für Werkstofftechnik Bremen

Projektleiter:  
Klümper-Westkamp., H.

Sachbearbeiter:  
Skalecki, M. G.

Forschungsvereinigung:  
AWT

Projektbegleitender Fachausschuss  
FA 20 (Sensorik in der Wärmebehandlung)

### Zielsetzung und Lösungsweg

Das Thema des durchgeführten Forschungsvorhabens Carbonitriersensorsystem II ist die Entwicklung des geregeltes Carbonitrierens mit Online-Simulation der werkstoffabhängigen Diffusions- und Ausscheidungsvorgänge zur prozesssicheren Einstellung definierter Kohlenstoff und Stickstofftiefenprofile. Das Carbonitrieren dient der Steigerung von Festigkeits- und Verschleißeigenschaften von Stahlbauteilen. Dabei bedingen die Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration sowie deren Tiefenverteilung maßgeblich die erzielten Eigenschaften. Optimale Profile bewirken eine ideale Mikrostruktur aus Martensit, Restaustenit, fein verteilten Nitriden, Carbonitriden und Druckeigenstressungen am Rand. Der prozesssichere Einsatz des Verfahrens hängt stark von den Regelmöglichkeiten ab. Gegenstand von vorangegangenen Untersuchungen war bereits die Regelung der Stickstoffaufnahme durch die Messung des Stickstoffpotentials der Atmosphäre mit einem  $\text{NH}_3$ -Sensor im Abgas sowie einem C-Stromsensor. Die Regelung der

Kohlenstoffaktivität erfolgt konventionell mittels Sauerstoffsonde. Um die Prozesssicherheit des Carbonitrierens weiter zu verbessern, ist die Simulation der Kohlenstoff- und Stickstoffprofile sowie des Ausscheidungszustandes notwendig. Hierzu ist die Ermittlung von wechselseitigen Legierungseinflüssen und Legierungsfaktoren auf die Kohlenstoff- und Stickstoffaufnahme nötig. Der Atmosphärenpegel und die jeweilige Aktivität in der Legierung stehen beim Carbonitrieren im Gleichgewicht. Hier können werkstoffabhängig deutlich unterschiedliche Wirkungen beschrieben werden, deren Einfluss betrachtet werden muss. Neben dem sich einstellenden Gleichgewichtsgehalt sind ebenso die Diffusion, die Lage der Phasengrenzen und die Ausscheidungsbildung unter gegenseitiger Beeinflussung von Kohlenstoff und Stickstoff sowie Wechselwirkungen mit anderen Legierungselementen zu erarbeiten, um das geregelte Carbonitrieren zur prozesssicheren Einstellung des Wärmebehandlungsergebnisses weiterzuentwickeln.

Die sichere Beherrschung des an die Legierung angepassten Carbonitrierprozesses kann dazu führen, dass die Vorteile des zusätzlichen Stickstoffeintrags für die Bauteiloptimierung besser ausgeschöpft werden.

Die Simulation der Carbonitrierprozesse führt dazu, Prozesse reproduzierbar und sicher einstellen zu können. Durch diese Prozessunterstützung kann die Streuung der Behandlungsergebnisse reduziert werden und die Genauigkeit erhöht werden. Der für die Streuung verantwortliche Legierungseinfluss der Einsatzstähle auf das Carbonitrierergebnis soll zum einen auf Basis der neuesten thermodynamischen und kinetischen Datenbanken berechnet werden.

Zum anderen soll der Legierungseinfluss in Abhängigkeit der Behandlungsparameter Temperatur, Stickstoff- und Kohlenstoffpegel experimentell untersucht werden, um somit die entsprechenden thermodynamischen Berechnungen zu verifizieren. Um einen optimalen experimentellen und praxisnahen Vergleich des Legierungseinflusses der Einsatzstähle zu gewährleisten, sollen mehrere Standardwerkstoffe in einer industriellen Anlage gleichzeitig carbonitriert und anschließend untersucht werden.

Das Carbonitrieren wird bei unterschiedlichen Temperaturen und Kohlenstoffpegeln durchgeführt. Das Stickstoffangebot wird zunächst mit der Restammoniakmethode im Abgas gesteuert. Später kann dies Rückschlüsse auf den Stickstoffpegel zulassen. In Abhängigkeit unterschiedlicher Behandlungsparameter und

der Diffusionsgeschwindigkeit stellen sich Tiefenprofile ein, durch die der Legierungseinfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit untersucht werden kann. Die erreichten Randgehalte geben Aufschluss über die Gleichgewichtsgehalte für Stickstoff und Kohlenstoff. Der Einsatz geeigneter Simulations- und Softwareprogramme (Matlab, Thermo-Calc, Dictra) dient einerseits dazu, den Versuchsumfang auf die industriell besonders relevanten Behandlungsparameter zu reduzieren und andererseits dazu, durch die Verknüpfung mit den kinetischen und thermodynamischen Grundlagen eine Inter- oder Extrapolation des ermittelten Legierungseinflusses zu erzielen.

Durch die thermodynamischen Berechnungen können sowohl gegenseitige Einflüsse zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ermittelt als auch die Wechselwirkungen mit Legierungselementen beschrieben werden. Zur detaillierten Berechnung von Carbonitrierprozessen ist eine genaue Kenntnis über die Löslichkeiten im Austenit und das Auftreten von Ausscheidungen mit anderen Legierungselementen und deren Zusammensetzung bei Überschreiten der Löslichkeit nötig.

Schlussendliches Ziel ist eine sichere Simulation von Carbonitrierbehandlungen, die die wichtigen Bereiche der Stoffflüsse vom Übergang aus der Atmosphäre in das Werkstück, der Diffusion in die Tiefe bis zur Ausscheidungsbildung mit Legierungselementen berücksichtigt. Soweit möglich, sollen abgesicherte Literaturergebnisse zur weiteren Verifizierung der Simulationen und der thermodynamischen Berechnungen hinzugezogen werden.

## Ergebnisse

Als Forschungsprojekt, in dem sowohl die praktische Anwendung des geregelten Carbonitierens als auch die theoretische Beschreibung und Simulation der ablaufenden Mechanismen untersucht werden sollen, gliedern sich die Arbeiten in die drei Abschnitte der experimentellen Durchführung, der thermodynamischen Berechnungen und der Simulation.

### Experimentelles Versuchsprogramm

Im Arbeitspaket des experimentellen Versuchsprogramms sind alle Arbeiten zusammen-

gefasst, die die Wärmebehandlung und messtechnische Erfassung der ablaufenden Prozesse betreffen. Da das Projektziel die Erarbeitung werkstoffbezogener Daten zur prozesssicheren Einstellung carbonitrierter Profile umfasst, ist insbesondere die definierte Wärmebehandlung mit dem Einstellen gezielter Zustände im ersten Arbeitspaket die Grundlage für den späteren Transfer der Ergebnisse in thermodynamische Datenbanken und Simulationsprogramme.

Zur Untersuchung der Legierungseinflüsse auf die Carbonitrierbehandlung werden insgesamt die neun Werkstoffe Armco, 16MnCrB5, C15E,

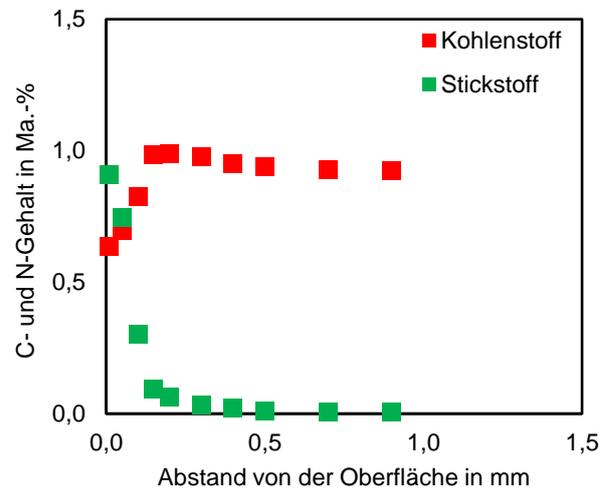
9S20, 18CrNiMo7-6, 20MnCr5, 14NiCrMo13-4, 100Cr6 und 100CrMnSi6-4 ausgewählt. Zur statistischen Absicherung des Legierungseinflusses einzelner Legierungselemente sind explizit diejenigen Einsatzstähle ausgewählt, die jeweils den maximalen Gehalt eines oder mehrerer Legierungselemente aufweisen.

Als variable Behandlungsparameter werden die Temperatur, der Kohlenstoffpegel und der Restammoniakgehalt im Abgas ausgewählt. Dabei liegen die zu variierende Temperatur zwischen 800 °C und 950 °C und der Kohlenstoffpegel zwischen 0,6 % und 1,4 %. Das Stickstoffangebot wird über die Restammoniakregelung mit variablen Gehalten zwischen 500 ppm und 3500 ppm eingestellt. Insgesamt werden 32 Versuche durchgeführt. Alle Versuche werden einstufig unter den genannten Parametern für jeweils 8 Stunden durchgeführt und anschließend durch ein Abschrecken im Ölbad auf 60 °C beendet.

Während der Behandlungen werden online alle relevanten Behandlungsdaten erfasst und dokumentiert. Dies sind insbesondere die konstant gehaltenen Parameter Temperatur, Kohlenstoffpegel und Restammoniakgehalt, nach denen die Behandlung geregelt wird, sowie weitere verfügbare Angaben, zum Beispiel die korrespondierende Ammoniakzufuhr oder der Wasserstoffgehalt im Abgas, woraus die Aktivitäten und Kohlenstoff- beziehungsweise Stickstoffpegel berechnet werden können.

Zum Vergleich der Carbonitrierergebnisse mit der im späteren Verlauf aufgebauten Simulation von Carbonitrierprozessen, dienen in erster Linie die Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofile sowie die legierungsabhängigen Randgehalte, die in den Carbonitrierversuchen erzielt werden. Diese können begleitend zu allen durchgeführten Versuchen für jeweils alle Werkstoffe funktionspektroskopisch (SOES) gemessen werden.

Abbildung 1 zeigt exemplarisch einen spektroskopisch gemessenen Kohlenstoff- und Stickstoffverlauf an einer Probe aus 100CrMnSi6-4 mit den Behandlungsparametern  $T = 800\text{ °C}$ ,  $C_P = 0,6\%$ ,  $N_P = 0,2\%$  und  $NH_3 = 500\text{ ppm}$ .



**Abbildung 1: Mit SOES gemessener Kohlenstoff- und Stickstoffverlauf an einer Probe aus 100CrMnSi6-4,  $T = 800\text{ °C}$ ,  $C_P = 0,6\%$ ,  $N_P = 0,2\%$ , Rest- $NH_3 = 500\text{ ppm}$ .**

### Thermodynamische Betrachtungen

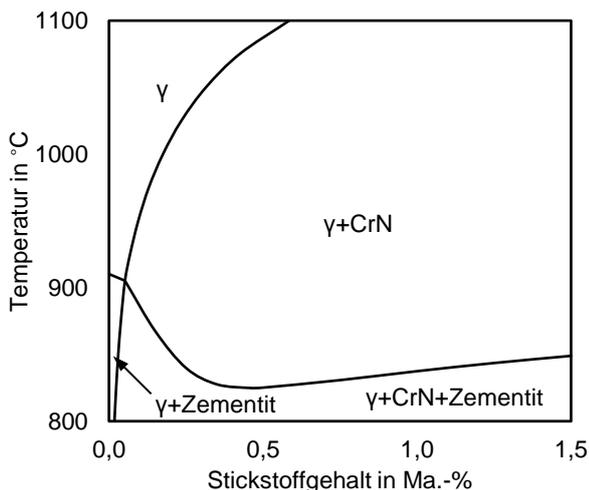
Im Arbeitspaket der thermodynamischen Betrachtungen werden Berechnungen zum Legierungseinfluss beim Carbonitrieren durchgeführt. So können auftretenden Phasen in speziellen Legierungssystemen berechnet werden. Die hier durchgeführten Untersuchungen beruhen auf Gleichgewichtszuständen, die sich in einem Legierungssystem bei ausreichend langer Dauer aufgrund des Strebens des thermodynamischen Systems nach einem Minimum der freien Enthalpie einstellen. So kann es unter Anwesenheit eines Elementes, beispielsweise Kohlenstoff oder Stickstoff, in einer Eisenmatrix aufgrund der freien Enthalpie zur Bildung einer weiteren Phase und somit zur Ausscheidung aus der Matrix kommen. Kohlenstoff oder Stickstoff können im Ausgangslegierungszustand vorliegen oder durch ein Aktivitätsgefälle zwischen der Gasphase der Behandlungsatmosphäre und der Werkstückrandschicht eindiffundieren.

Durch die Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff in der Werkstückrandschicht können Carbid-, Nitrid- und Carbonitridausscheidungen gebildet werden. Die Neigung zur Bildung von Ausscheidungen ist abhängig von der Werkstoffzusammensetzung. Durch die Anwendung der thermodynamischen Berechnungsmethoden ist es möglich, vorab die Grenzen der Ausscheidungsbildung zu berechnen.

Die Berechnungen beziehen sich zum einen auf die maximale Kohlenstofflöslichkeit im Austenit für die verwendeten Werkstoffe, um eine Aussage darüber zu erhalten, ab welchem Kohlenstoffgehalt die Ausscheidung von Carbiden beginnen wird. Zum anderen werden Löslichkeitsgrenzen für Stickstoff ermittelt, um den Ausscheidungsbeginn von Nitriden mit nitridbildenden Legierungselementen berechnen zu können. Durch das systematische Betrachten der untersuchten Legierungen unter variablen Bedingungen können Phasengrenzen für die Bildung von Zementit beziehungsweise Eisen-Chrom-Carbiden  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ , Chromnitrid  $\text{CrN}$  und Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ermittelt werden.

Abbildung 2 zeigt exemplarisch ein mit ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für das Legierungssystem Fe-C-N-Cr mit 1,0 Ma.-% Kohlenstoff und 1,5 Ma.-% Chrom. Darin sind mit steigendem Stickstoffgehalt die Bildung von Chromnitrid und die gleichzeitige Abnahme von Zementit durch die Umwandlung der Eisen-Chrom-Carbide in Chromnitride erkennbar.

Die Auswertung bildet die theoretische Basis zur Entwicklung von geeigneten Simulationsalgorithmen zur Simulation der Ausscheidungsprozesse, die während der Wärmebehandlung ablaufen.



**Abbildung 2: Phasendiagramm für das Legierungssystem Fe-C-N-Cr mit 1,0 Ma.-% Kohlenstoff und 1,5 Ma.-% Chrom mit steigendem Stickstoffgehalt.**

## Simulation der Carbonitrierprozesse

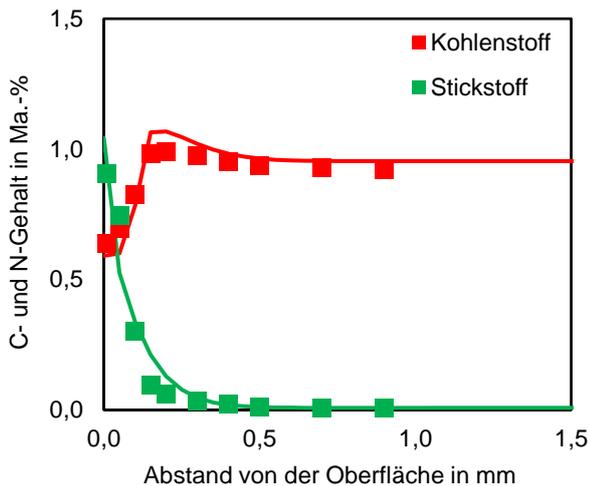
Das Zusammenfassen der Berechnung von Carbonitrierbehandlungen in einem ausführbaren Algorithmus erfolgt stufenweise. Der Aufbau einer Diffusionssimulation steht dabei an erster Stelle. Durch die erarbeiteten Ergebnisse aus thermodynamischen Berechnungen wird die Simulation anschließend in Bereichen der Ausscheidungsbildung verfeinert, wodurch exaktere Vorhersagen von Carbonitrierergebnissen ermöglicht werden.

Zum Aufbau der Simulation sind die Übertragung von aus der Literatur bekannten Daten, wie der Übergangs- und Diffusionskoeffizienten und die Erweiterung um die Ausscheidungsberechnung in einen ausführbaren Algorithmus nötig. Der Stofffluss von Kohlenstoff und Stickstoff unterteilt sich dann in drei Segmente.

Im ersten Segment wird der Stoffübergang aus der Atmosphäre in die Werkstückrandschicht berechnet. Dieser ist in erster Linie abhängig vom Pegel und dem Legierungsfaktor, darüber hinaus sind der aktuelle Randgehalt und ein atmosphärenabhängiger Übergangskoeffizient von Bedeutung.

Im zweiten Segment erfolgt der Stofffluss durch Diffusion vom Werkstückrand in die Tiefe. Dafür ist das Aktivitätsgefälle als treibende Kraft ursächlich. Die Aktivität des Kohlenstoffs und Stickstoffs wird für den Stofffluss kontinuierlich neu berechnet. Dabei wird jede lokal wirksame Legierungszusammensetzung und eine gegenseitige Beeinflussung des Kohlenstoffs und Stickstoffs berücksichtigt. Änderungen der Zusammensetzung treten zum Beispiel durch Ausscheidungsbildung auf.

Anhand der berechneten Phasengrenzen wird im dritten Segment ein Stofffluss von Kohlenstoff oder Stickstoff aus der Matrix hinein in die jeweilige Ausscheidung berechnet, sobald der gelöste Gehalt die maximale Löslichkeit überschreitet. Durch die Ausscheidungsbildung werden Legierungselemente abgebunden und die lokal wirksame Zusammensetzung verändert.



**Abbildung 3: Vergleich gemessener Kohlenstoff und Stickstoffverläufe mit der Simulation an einer Probe aus 100CrMnSi6-4, T = 800 °C, C<sub>P</sub> = 0,6 %, N<sub>P</sub> = 0,2 %, Rest-NH<sub>3</sub> = 500 ppm.**

Abbildung 3 zeigt exemplarisch den Vergleich einer simulierten Variante mit den spektroskopisch gemessenen Kohlenstoff- und Stickstoffprofilen. Die aufgebaute Simulation liefert gute Übereinstimmungen der Ergebnisse für alle durchgeführten Versuche.

## Zusammenfassung

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es durch die konsequente Betrachtung aller ablaufenden Mechanismen des Stoffübergangs aus der Atmosphäre unter Berücksichtigung der Legierungsfaktoren, der Diffusion mittels Aktivitätsdifferenzen, der Ausscheidungsbildung von Chromnitriden, Siliziumnitriden und Eisen-Chrom-Carbiden sowie der Carbidauflösung möglich ist, auch komplexe Tiefenprofile genau zu simulieren und vorherzusagen.

Die Auswertungen bezüglich der Atmosphärenzusammensetzungen und die Berechnung der Kohlenstoff- und Stickstoffpegel trägt dazu bei, geeignete Regelparameter beim Carbonitrieren zu verwenden. Die Berechnungen können dazu beitragen, in der Klasse der Einsatz- und Wälzlagerstähle korrekte und detaillierte Simulationsergebnisse zu generieren, durch die die prozesssichere und geregelte Einstellung definierter Carbonitrierergebnisse ermöglicht wird.

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben (18668 N) der Forschungsvereinigung Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e. V. (AWT) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens. Das Projekt wurde vom Fachausschuss 20 (Sensorik in der Wärmebehandlung) der AWT betreut.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Kontakt

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien  
Badgasteiner Straße 3  
28359 Bremen

M.Sc. Marian Georg Skalecki  
skalecki@iwt-bremen.de  
+49 421 218-51405

Dr.-Ing. Heinrich Klümper-Westkamp  
hkw@iwt-bremen.de  
+49 421 218-51315