

László Hagymási

MODELLIERUNG DER STOFFÜBERTRAGUNG
BEIM NIEDERDRUCKCARBONITRIEREN MIT
AMMONIAK UND ACETYLEN

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 63



Scientific
Publishing

László Hagymási

**Modellierung der Stoffübertragung
beim Niederdruckcarbonitrieren mit
Ammoniak und Acetylen**

Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
Band 63

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen

von
László Hagymási

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Maschinenbau
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2016

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2016

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-0568-6

DOI 10.5445/KSP/1000057840

Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. László Hagymási

aus Eisenhüttenstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2016

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze

Für meine liebe Frau Ines und meine Söhne Friedrich und Ferdinand.

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss Sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.“

Johann Wolfgang von Goethe

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand im Zentralbereich für Forschung und Vorausbildung in der Abteilung Werkstoff-, Prozess- und Bearbeitungstechnik Metalle der Robert Bosch GmbH.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert, Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie danke ich recht herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen und der steten Förderung des Fortgangs dieser Arbeit. Vielen Dank für die fruchtbaren Diskussionen, der kritischen Durchsicht des Manuskripts und der Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze, Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde, Karlsruher Institut für Technologie danke ich für seine stetige Begleitung der Entwicklung dieser Arbeit, die fachlichen Diskussionen, die detaillierte Durchsicht des Manuskripts und der Übernahme des Korreferats. Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Geimer danke ich für das Übernehmen des Prüfungsvorsitzes.

Meinem Mentor Herrn Dr. Thomas Waldenmaier danke ich recht herzlich für seine uneingeschränkte Unterstützung und sein beständiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Durch seine konstruktiven Hinweise und die wertvollen und inspirierenden Diskussionen sowie die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskripts hat er maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Meinem ehemaligem Abteilungsleiter Herrn Dr. Gerald Eckstein sowie meinen beiden Gruppenleitern Herrn Dr. Jochen Schwarzer und Herrn Dr. Thomas Krug möchte ich für die stetige Förderung dieser Arbeit danken. Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung CR/APM für die kontinuierliche Unterstützung der Arbeit und die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre bedanken. Mein besonderer Dank gilt hier Herrn Marcus

Hansel, Herrn Gerhard Riffert, Herrn Dipl.-Ing. (FH) Lothar Förster, Herrn Dipl.-Ing. (FH) Werner Schwan und Frau Dr. Tatjana Miokovic.

Den Kollegen vom Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie, möchte für die Durchführung der Thermowaageuntersuchungen und den wertvollen Diskussionen danken. Hervorheben möchte ich vor allem Herrn M.Sc. David Koch und Herr Dr. Dominic Buchholz. Bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für angewandte Materialien - Werkstoffkunde möchte ich mich für die durchgeführten TEM-Untersuchungen, Eigenspannungs- und Restaustenitmessungen und den fachlichen Diskussionen bedanken.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. Holger Selg und Frau Dr. Silke Kurz (ehemals Max-Planck-Institut Intelligente Systeme, Stuttgart) für die Unterstützung bei den durchgeführten Phasenanalysen und für die anregenden Diskussionen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die Förderung dieser Forschungsarbeiten im Rahmen des Projektes „Entwicklung und Untersuchung des Niederdruck-Carbonitrierens zur Großserienreife – CarboNit“.

Bei der Durchführung einer Dissertation ist ein starker Rückhalt in der Familie von zentraler Bedeutung. Meinem Bruder Marcel danke ich, dass er mir mit Rat und Tat während der Arbeit zur Seite stand. Meinen Schwiegereltern Uwe und Petra danke ich für Ihre moralische Unterstützung. Meinen Eltern möchte ich für Ihre außerordentliche Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung und die mir dadurch geschaffenen Möglichkeiten danken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner lieben Frau Ines für das entgegen gebrachte Verständnis bedanken. Ohne Ihre Geduld und Ihre Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Gerlingen, im Juli 2016

László Hagymási

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xix
Symbolverzeichnis	xxi
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik.....	5
2.1 Carbonitrieren	6
2.1.1 Modifikationen des allotropen Werkstoffs Eisen	7
2.1.2 Eisen-Stickstoff Zustandsdiagramm	9
2.1.3 Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl	11
2.1.4 Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl	19
2.1.5 Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Austenit.....	21
2.2 Carbonitrieren	22
2.2.1 Gascarbonitrieren	23
2.2.2 Niederdruckcarbonitrieren.....	27
2.3 Ammoniak als Nitriermedium	31
3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	35
3.1 Aufbau der Versuchsanlagen	35
3.1.1 Thermowaage	36
3.1.2 Industrieller Einkammer-Vakuumofen	39
3.2 Werkstoffe und Probekörper.....	41
3.2.1 Werkstoffe	41
3.2.2 Probekörper	43
3.3 Versuchsdurchführung.....	45
3.3.1 Versuchsdurchführung Thermowaage.....	45
3.3.2 Versuchsdurchführung industrieller Einkammer-Vakuumofen	47
3.4 Versuchsauswertung	52
3.4.1 Versuchsauswertung Thermowaage	52

3.4.2	Versuchsauswertung industrieller Einkammer-Vakuumofen	53
3.5	Probencharakterisierung	53
3.5.1	Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)	53
3.5.2	Lichtmikroskopie (LM)	54
3.5.3	Phasenanalyse.....	54
3.5.4	Restaustenitmessung	55
3.5.5	Eigenspannungsmessung.....	55
3.5.6	Schwingfestigkeitsuntersuchung	56
3.5.7	Härtemessung	57
4	Ausgewählte Ergebnisse	59
4.1	Adsorptionsplätze für Kohlenstoff und Stickstoff	59
4.2	Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Diffusion	64
4.3	Kritische Stickstoffkonzentration für das Einsetzen der Effusion ..	65
4.4	Reproduzierbarkeit der Thermowagenversuche beim Aufsticken ..	66
4.5	Ausscheidungsbildung beim Niederdruckcarbonitrieren	68
5	Modellierung und Simulation	73
5.1	Aufsticken.....	75
5.1.1	Zerfall von Ammoniak in der Gasphase	76
5.1.2	Stoffübergang von Ammoniak	76
5.1.3	Adsorption und Zerfall von Ammoniak auf Stahl	77
5.1.4	Lösung von Stickstoff in Stahl	79
5.1.5	Desorption von adsorbiertem Stickstoff.....	80
5.1.6	Stickstoff-Effusion	81
5.1.7	Berechnung der Stickstoffdiffusion im Stahl	82
5.1.8	Bilanzierung an der Oberfläche.....	83
5.2	Pyrolysereaktion in der Gasphase.....	85
5.3	Randbedingungen für Simulation.....	86
6	Ermittlung der Parameterwerte des Modells	89
6.1	Aufkohlen im Niederdruckbereich mit Acetylen.....	90
6.2	Aufsticken im Niederdruckbereich mit Ammoniak.....	90
6.2.1	Aufsticken mit Ammoniak bei 850 °C	91
6.2.2	Aufsticken mit Ammoniak bei 900 °C	95

6.3	Validierung des Modells für die Aufstickungstemperatur 950 °C..	99
6.4	Übertragung des Modells auf 20MnCrS5 für 850 °C	104
7	Anwendung des mathematischen Modells auf das Niederdruckcarbonitrieren.....	109
7.1	Niederdruckcarbonitrieren	109
7.2	Einfluss von Prozessparameter auf das Niederdruckcarbonitrieren.....	114
7.2.1	Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufsticken und Aufkohlen	115
7.2.2	Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlen und Aufsticken	117
7.2.3	Einfluss der Prozesstemperatur	119
7.2.4	Einfluss des Ammoniakpartialdrucks	120
8	Einfluss des Niederdruckcarbonitrierens auf die Materialeigenschaften	123
8.1	Metallographische Untersuchungen	123
8.2	Materialkennwerte	127
8.3	Schwingfestigkeitsuntersuchungen.....	128
8.4	Bruchflächenuntersuchungen.....	130
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	137
	Literaturverzeichnis	143
	Anhang	155

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Bosch CRS3-25 bestehend aus Hochdruckpumpe CP4-25/1 (links) und Common-Rail-Injektor CRI3-25 (rechts) [1].	1
Abb. 1.2:	Common-Rail-Injektor CRI3-22 geschlossen und geschnitten [12].	4
Abb. 2.1:	Einteilung der Wärmebehandlungsverfahren nach Eckstein [14] mit den Verfahrensvarianten des Carbonitrierens.	5
Abb. 2.2:	Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm, unterbrochene Linien zeigen das stabile Fe-C System und durchgehende Linien das metastabile System Fe-Fe ₃ C mit den allotropen Gitterstrukturen des Eisens (Ferrit, Austenit und Delta-Ferrit) [15].	7
Abb. 2.3:	Eisen-Stickstoff-Zustandsdiagramm mit einer maximalen Stickstoffkonzentration von 14 Ma.-% nach Wriedt [20].	10
Abb. 2.4:	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Stickstoff in Austenit für eine Kohlenstoffkonzentration von 0,2 Ma.-% und eine Stickstoffkonzentration von 0,5 Ma.-% [8].	13
Abb. 2.5:	Einfluss von Legierungselementen auf die SE-Linie im Fe-C-Diagramm und somit auf die Kohlenstofflöslichkeit nach Sauer u.a. [25].	14
Abb. 2.6:	Temperaturabhängigkeit der Stickstoffkonzentration bei einem konstanten Stickstoffdruck von 1,01325 bar für α -Eisen, γ -Eisen und δ -Eisen [47].	19
Abb. 2.7:	Einfluss der Prozesstemperatur und der Ammoniak-Zugabe beim Carbonitrieren auf die resultierende Stickstoffkonzentration, ermittelt an Folienproben mit einem Kohlenstoffmassenanteil von 0,7 Ma.-% [70].	23
Abb. 2.8:	Einfluss der Stickstoffkonzentration auf das Austenitgebiet und die Lage der GOS- und SE-Linien im Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm [74].	24

Abb. 2.9:	Einfluss der Ammoniakzugabe auf die resultierende Stickstoffkonzentration und die Bildung von Poren in Folienproben [72].	25
Abb. 2.10:	Randoxidation eines Probekörpers bei einer Wärmebehandlung unter Atmosphärendruck; innere Oxidation entlang der Korngrenzen.	26
Abb. 2.11:	Schematische Darstellung des Niederdruckcarbonitrierens [8].	27
Abb. 2.12:	Querschliff eines Probekörpers aus dem Werkstoff 20MnCrS5 niederdruck-carbonitriert bei 940 °C. Rundprobe carbonitriert mit einer martensitischen Mikrostruktur, Restaustenit und feinen Carbonitridausscheidungen [90].	29
Abb. 2.13:	Mikrosondenmessung der chemischen Zusammensetzung einer niederdruckcarbonitrierten Probenoberfläche zur Ermittlung der Elementverteilung von Stickstoff (links) und Chrom (rechts) [91].	30
Abb. 2.14:	Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile, sowie die berechnete Kohlenstoffaktivität eines niederdruckcarbonitrierten Einsatzstahls [23].	31
Abb. 2.15:	Einfluss der Prozesstemperatur und des Werkstoffs auf den Ammoniakzerfall beim Gascarbonitrieren bei einer Ammoniakzugabe von 0,8 % zum Aufkohlungsgas bestehend aus 31 % H ₂ , 24 % CO ₂ und 45 % N ₂ [92].	32
Abb. 3.1:	Schematischer Aufbau der Thermowaage mit dazugehöriger Gaszufuhr und Gasanalytik, bestehend aus Gaschromatograph (GC) und Massenspektrometer (MS).	36
Abb. 3.2:	Schematischer Aufbau des Reaktors der Thermowaage (links) bestehend aus den Hauptkomponenten äußerer (1) und innerer Gaseintritt (2), Hitzeschilde (3), Probenalterung (4) mit Probekörper (5), und Gasaustritt (6) und Temperaturprofile entlang des Reaktors der Thermowaage (rechts) für die Temperaturen 850, 900 und 950 °C bei einem Argondurchfluss von 9 l/h (NTP).	38

Abb. 3.3:	Schematischer Aufbau des Einkammer-Vakuumofens [100], Typ VUTK, mit Hochdruckgasabschreckung, bestehend aus Heizung (A), Chargenträger (B), Isolierung, Heizkammertür (D) und Einspeisungsvorrichtung der Prozessgase (links) sowie die Anlage der Versuchshärterei der Robert Bosch GmbH in Schwieberdingen (rechts).....	40
Abb. 3.4:	Mittels XRD an den beiden Ausgangsmaterialien, 18CrNi8 (links) und 20MnCrS5 (rechts) gemessene Intensitäten, die in 211 Polfiguren dargestellt sind, weisen keine Vorzugsorientierung und somit keine Textur auf.	42
Abb. 3.5:	Ferritisch-perlitisches Ausgangsgefüge sowohl beim Einsatzstahl 18CrNi8 (links) als auch beim 20MnCrS5 (rechts).	42
Abb. 3.6:	Abmessungen der Probekörper für die Untersuchungen in der Thermowaage.	43
Abb. 3.7:	Abmessungen der Probekörper für die Wärmebehandlungsversuche im Einkammer-Vakuumofen. Der Probekörper weist eine zusätzliche Thermolementbohrung zur Messung der Temperatur der Probe während der thermochemischen Wärmebehandlung auf.	44
Abb. 3.8:	Abmessungen der Probekörper für die Schwingfestigkeitsuntersuchungen.	44
Abb. 3.9:	Abmessungen der Probekörper aus dem Werkstoff 18CrNi8 für die Wärmebehandlungsversuche im Einkammer-Vakuumofen.	45
Abb. 3.10:	Zeit-Temperatur-Verlauf für einen Aufstickungsversuch in der TGA, bestehend aus Erwärmungs-, Halte-, Nitrier- und Abkühlphasen, exemplarisch für einen Ammoniakpartialdruck von 20 mbar.	47
Abb. 3.11:	Zeit-Temperatur Verlauf der Niederdruckcarbonitrierversuche mit Gaswechsel von Ammoniak und Acetylen und umgekehrt, durchgeführt bei einer Temperatur von 850 °C. ...	48
Abb. 3.12:	Versuchsaufbau für den Niederdruckcarbonitrierversuch an zylindrischen Probekörpern mit Bohrungsgeometrien.	

	Darstellung des Chargenaufbaus und der Positionierung der Probekörper mit Bohrungsgeometrie sowie der Gas-eintrittsöffnungen und des Gasauslasses im Einkammer-Vakuumofen.	50
Abb. 3.13:	Zeit-Temperatur-Führung von Versuch 3 mit den dazugehörigen Prozessgaswechseln des Kohlenstoff- und Stickstoffdonators Acetylen und Ammoniak zur Einstellung eines carbonitrierten Zustandes an den Einsatzstählen 18CrNi8 und 20MnCr5.	50
Abb. 3.14:	Zeit-Temperatur-Führung von Versuch 4 mit den dazugehörigen Diffusionsphasen zwischen Prozessgaspulsen des Kohlenstoffdonators Acetylen zur Einstellung eines einsatzgehärteten Zustandes des Einsatzstahls 18CrNi8.	51
Abb. 3.15:	Versuchsaufbau der Schwingfestigkeitsversuche inklusive Einspannvorrichtung für die Probekörper [102].	57
Abb. 4.1:	Prozessführung zur Untersuchung des Einflusses der Reihenfolge von Aufkohlen und Aufsticken auf die Fremdatomaufnahme für den Werkstoff 18CrNi8 ($T= 800\text{ °C}$, $p_{\text{NH}_3} = 20\text{ mbar}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 10\text{ mbar}$).	60
Abb. 4.2:	Vergleich der Massenzunahme von Carbonitrierversuchen mit Diffusionsphase zwischen Aufkohlen und Aufsticken (kompakte Linie) und ohne eine Diffusionsphase zwischen dem Aufkohlen und Aufsticken (strichpunktierte Linie) für den Werkstoff 18CrNi8 ($T= 800\text{ °C}$, $p_{\text{NH}_3} = 20\text{ mbar}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 10\text{ mbar}$).	61
Abb. 4.3:	Unverbrauchtes Ammoniak im Abgas während der Aufstickungsdauer von 1200 s für die Versuche mit Diffusionsphase (kompakte Linie) und ohne Diffusionsphase (strichpunktierte Linie) zwischen Aufkohlen und Aufsticken für den Werkstoff 18CrNi8 bei einer Prozesstemperatur von 800 °C und einem Ammoniakpartialdruck von 20 mbar.	62

- Abb. 4.4: Vergleich der Stickstoffaufnahme für das Aufsticken bei Carbonitrierversuchen mit Diffusionsphase zwischen Aufkohlen und Aufsticken (schwarze kompakte Linie) und ohne Diffusionsphase zwischen dem Aufkohlen und Aufsticken (schwarze strichpunktierte Linie) mit einem reinen Aufstickungsversuch (graue Linie) für den Werkstoff 18CrNi8 bei einer Prozesstemperatur von 800 °C und einem Ammoniakpartialdruck von 20 mbar. 63
- Abb. 4.5: Stickstoffkonzentrationsprofil Gegenüberstellung der Simulations- und experimentellen Ergebnisse bei $T = 800\text{ °C}$ und $p_{\text{NH}_3} = 20\text{ mbar}$ für die Werkstoffe 18CrNi8 und 20MnCrS5.64
- Abb. 4.6: Einfluss des Ammoniakpartialdrucks während des Aufstickens beim Einsatzstahl 18CrNi8 auf die nachfolgende Stickstoffeffusion dargestellt durch die Beeinflussung der Massenzunahme in der abschließenden Diffusionsphase bei einer Aufstickungstemperatur von 850 °C. 65
- Abb. 4.7: Einfluss des Ammoniakpartialdrucks während des Aufstickens beim Einsatzstahl 18CrNi8 auf die nachfolgende Stickstoffeffusion dargestellt durch die Beeinflussung der Massenzunahme in der abschließenden Diffusionsphase bei einer Aufstickungstemperatur von 850 °C. Massenzunahmen wiederholter Nitrierversuche an der Thermowaage zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Aufstickens mit Ammoniak an Probekörpern des Einsatzstahls 18CrNi8. 67
- Abb. 4.8: Röntgenbeugungsanalyse eines Probekörpers aus dem Werkstoff 18CrNi8, 3600 s im Einkammer-Vakuuofen aufgestickt bei 800 °C und 20 mbar Ammoniakdruck. 68
- Abb. 4.9: Gefüge der Randschicht (links) und Aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) (rechts) vom 18CrNi8 Probekörper nach 1 h Aufsticken bei 800 °C, $p_{\text{NH}_3} = 20\text{ mbar}$.69
- Abb. 4.10: Aufnahme vom Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eines 18CrNi8 Probekörpers wärmebehandelt bei 800 °C

	und 20 mbar Ammoniakpartialdruck (links) sowie die dazugehörige Stickstoff-Verteilungsmap grün dargestellt (rechts) . . .	70
Abb. 4.11:	Röntgenbeugungsanalyse eines Probekörpers aus dem Werkstoff 18CrNi8, 1200 s in der Thermowaage aufgestickt bei 900 °C und 30 mbar Ammoniakdruck.....	71
Abb. 4.12:	Röntgenbeugungsanalyse eines Probekörpers aus dem Werkstoff 18CrNi8, 1200 s in der Thermowaage aufgestickt bei 950 °C und 30 mbar Ammoniakdruck.....	72
Abb. 5.1:	Modell zur Stoffübertragung von Kohlenstoff in Stahl beim Niederdruckaufkohlen mit Acetylen bestehend aus den Prozessschritten: Adsorption auf Belegungsplätzen σ und Zerfall von Acetylen, Lösen auf Lösungsplätzen λ und Diffusion des atomaren Kohlenstoffs.	74
Abb. 5.2:	Modell zur Stoffübertragung von Stickstoff in Stahl beim Niederdruckaufsticken mit Ammoniak bestehend aus den Prozessschritten: Adsorption auf Belegungsplätzen σ und Zerfall von Ammoniak, Desorption von Stickstoff, Lösen auf Lösungsplätzen λ und Diffusion des atomaren Stickstoffs, Effusion von gelösten Stickstoff sowie der kritischen Stickstoffkonzentration für das Einsetzen der Stickstoffeffusion.	75
Abb. 5.3:	Schematische Darstellung des Stofftransports von Ammoniak aus der Gasphase über die Grenzschicht hin zur Stahloberfläche mit anschließender Diffusion von gelöstem Stickstoff im Stahl.	77
Abb. 5.4:	Schematische Darstellung des Ammoniakzerfalls nach Gleichung (5. 4) und des dabei entstehenden adsorbierten Stickstoffs auf den Adsorptionsplätzen σ der Stahloberfläche.	78
Abb. 5.5:	Schematische Darstellung des Lösungsvorgangs von adsorbiertem Stickstoff auf die Zwischengitterplätze λ der Eisenmatrix.	79
Abb. 5.6:	Darstellung der Desorption von adsorbiertem Stickstoff zu molekularem Stickstoff und Übergang in die Gasphase. . .	81

Abb. 5.7:	Schematische Darstellung der Effusion von gelöstem Stickstoff unter freierwerden von Zwischengitterplätzen bei gleichzeitiger Bildung von molekularem Stickstoff.	81
Abb. 5.8:	Bilanzierung der Belegung der Adsorptionsplätze durch adsorbierten Stickstoff, Desorption von adsorbiertem Stickstoff und Übergang von adsorbiertem Stickstoff auf einen Zwischengitterplatz im Stahl.	84
Abb. 5.9:	Temperaturprofil entlang des Reaktors der Thermowaage für eine Prozesstemperatur von $T_P = 850\text{ °C}$ und einem Argondurchfluss von 9 l/h (NTP).	86
Abb. 5.10:	Ammoniak Eingangskonzentration und die ermittelte Abgaskonzentration in der homogenen Pyrolyse (links) sowie die mit Hilfe der Ammoniakabgaskonzentration, aus den Untersuchungen der homogenen Pyrolyse berechnete, reduzierte Eingangskonzentration als Randbedingung für die Simulationen (rechts).	87
Abb. 5.11:	Schematische Darstellung der für die Simulation notwendigen Eingangsgrößen, Berechnungsgleichungen und des Berechnungsschemas.	88
Abb. 6.1:	Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 18CrNi8 bei einer Aufstickungstemperatur von 850 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10-30 mbar. ...	92
Abb. 6.2:	Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C, Werkstoff 18CrNi8.	94
Abb. 6.3:	Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 18CrNi8 bei einer Aufstickungstemperatur von 900 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10-30 mbar. ...	96

- Abb. 6.4: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 900 °C, Werkstoff 18CrNi8. 98
- Abb. 6.5: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 18CrNi8 bei einer Aufstickungstemperatur von 950 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10–30 mbar. 100
- Abb. 6.6: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 950 °C, Werkstoff 18CrNi8. 102
- Abb. 6.7: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 20MnCrS5 bei einer Aufstickungstemperatur von 850 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10–30 mbar. . 105
- Abb. 6.8: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C, Werkstoff 20MnCrS5. 107
- Abb. 7.1: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Tiefenprofile der Kohlenstoff- und Stickstoffmassenanteile für Stirnseite (a) und Bohrungsgrund (b) des Probekörpers nach einem Carbonitrieren eines zylindrischen Probekörpers aus 18CrNi8, bestehend aus einem Aufstickungs- ($t_{\text{NH}_3} = 1800 \text{ s}$, $p_{\text{NH}_3} = 20 \text{ mbar}$), Diffusions- und anschließendem Aufkohlungssegment ($t_{\text{C}_2\text{H}_2} = 300 \text{ s}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 6 \text{ mbar}$) bei 850 °C. 110
- Abb. 7.2: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Tiefenprofile der Kohlenstoff- und Stickstoffmassen-

	anteile für Stirnseite (a)) und Bohrungsgrund (b)) des Probekörpers nach einem Carbonitrieren eines zylindrischen Probekörpers aus 18CrNi8, bestehend aus einem Aufkohlungs- ($t_{C_2H_2} = 300$ s, $p_{C_2H_2} = 6$ mbar), Diffusions- und anschließendem Aufstickungssegment ($t_{NH_3} = 1800$ s, $p_{NH_3} = 20$ mbar) bei 850 °C.....	112
Abb. 7.3:	Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufstickungs- und Aufkohlungssegment auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper für eine Behandlungstemperatur von 850 °C. ...	116
Abb. 7.4:	Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufsticken und Aufkohlen auf die aufgenommenen Mengen an Stickstoff und Kohlenstoff für ein Carbonitrieren bei 850 °C.....	116
Abb. 7.5:	Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlungs- und Aufstickungssegment auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper für eine Behandlungstemperatur von 850 °C (Kurve für 15 min Diffusion liegt hinter der Kurve für 30 min Diffusion).....	117
Abb. 7.6:	Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlen und Aufsticken auf die aufgenommenen Mengen an Kohlenstoff und Stickstoff für ein Carbonitrieren bei 850 °C.....	118
Abb. 7.7:	Einfluss der Prozesstemperatur beim Carbonitrieren auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper.	119
Abb. 7.8:	Zeitlicher Verlauf der berechneten Abgasvolumenanteile für unterschiedliche Carbonitriertemperaturen.	120
Abb. 7.9:	Einfluss des Ammoniakpartialdrucks auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper für eine Behandlungstemperatur von 850 °C und einen konstanten Acetylenpartialdruck von 6 mbar.	121

Abb. 7.10:	Summenkonzentration für Kohlenstoff und Stickstoff in Abhängigkeit des Ammoniakpartialdrucks.....	122
Abb. 8.1:	Querschliff einer 18CrNi8 Rundprobe, aufgekohlt und bei 250 °C angelassen (Prozess 1), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO ₃) [116].....	125
Abb. 8.2:	Querschliff einer 18CrNi8 Rundprobe, carbonitriert und bei 280 °C angelassen (Prozess 2), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO ₃) [116].....	125
Abb. 8.3:	Querschliff einer 18CrNi8 Rundprobe, carbonitriert und bei 300 °C angelassen (Prozess 3), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO ₃) [116].....	126
Abb. 8.4:	Querschliff einer 20MnCr5 Rundprobe, carbonitriert und bei 300 °C angelassen (Prozess 4), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO ₃) [116].....	127
Abb. 8.5:	Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an wärmebehandelten Kerbproben, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen, der Einsatzstähle 18CrNi8 und 20MnCr5.....	129
Abb. 8.6:	Analyse der Rissausgangsorte der beiden in der Wöhlerlinie schwarz dargestellten Proben 67 (rechts) und 93 (links) des einsatzgehärteten Referenzzustands 1 des Einsatzstahls 18CrNi8.....	131
Abb. 8.7:	Übersicht über den Schwingbruch der Probe 67 ausgehend von der Oberfläche.....	132
Abb. 8.8:	Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 67 mit Oberflächenversagen; $\sigma_a = 370$ MPa; $N_B = 9,3 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 1.....	132
Abb. 8.9:	Übersicht über den Schwingbruch der Probe 93 ausgehend von der Oberfläche.....	133
Abb. 8.10:	Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 93 mit Oberflächenversagen; $\sigma_a = 365$ MPa; $N_B = 1,5 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 1.....	133

Abb. 8.11:	Analyse der Rissausgangsorte der beiden in der Wöhlerlinie schwarz dargestellten Proben 50 (rechts) und 56 (links) für zwei Proben des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 2 des Einsatzstahls 18CrNi8.	134
Abb. 8.12:	Übersicht über den Schwingbruch der Probe 50 ausgehend von einem dicht unter der Oberfläche sitzenden Aluminium-Oxid-Einschluss.....	135
Abb. 8.13:	Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 50 mit Oberflächenversagen ausgehend von einem dicht unter der Oberfläche sitzenden Aluminium-Oxid-Einschluss; $\sigma_a = 350$ MPa; $N_B = 2,2 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 3.	135
Abb. 8.14:	Übersicht über den Schwingbruch der Probe 56 ausgehend von der Oberfläche.....	136
Abb. 8.15:	Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 56 mit Oberflächenversagen; $\sigma_a = 355$ MPa; $N_B = 4,6 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 2.	136
Anhang 8.1:	Einsatzhärtungstiefenprofil des aufgekohlten Referenzzustands 18CrNi8, angelassen bei 250 °C.	155
Anhang 8.2:	Einsatzhärtungstiefenprofil des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 18CrNi8, angelassen bei 280 °C.	156
Anhang 8.3:	Einsatzhärtungstiefenprofil des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 18CrNi8, angelassen bei 300 °C.	156
Anhang 8.4:	Einsatzhärtungstiefenprofil des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 20MnCrS5, angelassen bei 300 °C.....	157
Anhang 8.5:	Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckaufgekohlten, bei -80 °C tiefgekühlten und bei 250 °C angelassenen Kerbproben aus 18CrNi8, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.	158
Anhang 8.6:	Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckcarbonitrierten, bei -80 °C tiefgekühlten	

	und bei 280 °C angelassenen Kerbproben aus 18CrNi8, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.	158
Anhang 8.7:	Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckcarbonitrierten, bei -80 °C tiefgekühlten und bei 300 °C angelassenen Kerbproben aus 18CrNi8, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.	159
Anhang 8.8:	Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckcarbonitrierten, bei -80 °C tiefgekühlten und bei 300 °C angelassenen Kerbproben aus 20MnCrS5, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.	159

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Einfluss der Legierungselemente auf das Gebiet des Austenit-Mischkristalls.	8
Tab. 2.2:	Die allotropen Modifikationen des Eisens, Ferrit, Austenit und Delta-Ferrit und deren wesentliche Merkmale im Eisen-Kohlenstoff-Zweistoffsystem.	9
Tab. 2.3:	Größe der interstitiellen Plätze im Eisengitter für Austenit und Ferrit.	11
Tab. 2.4:	Übersicht zu Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit.	16
Tab. 2.5:	Übersicht zu Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Austenit.	17
Tab. 2.6:	Übersicht zum Einfluss von Legierungselementen auf die Löslichkeit von Stickstoff in Austenit.	21
Tab. 3.1:	Reinheit der verwendeten Gase [96, 97].	37
Tab. 3.2:	Reinheit der verwendeten Gase [96].	40
Tab. 3.3:	Chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials der niedriglegierten Stähle 18CrNi8 und 20MnCrS5 nach DIN EN10025 Spezifikation sowie die dazugehörigen Schmelzanalysen.	41
Tab. 3.4:	Versuchsmatrix der Aufstickungsversuche der Einsatzstähle 18CrNi8 und 20MnCrS5.	46
Tab. 3.5:	Versuchsmatrix der Niederdruckcarbonitrierversuche mit den dazugehörigen Aufkohlungs-, Aufstickungs- und Diffusionssegmenten.	49
Tab. 3.6:	Messgenauigkeit für die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff bei der Analyse der Konzentrationen für Kohlenstoff und Stickstoff.	54

Tab. 6.1: Geschwindigkeitskonstanten für Einsatzstahl für die Reaktionschritte der Stoffübertragung von Kohlenstoff beim Aufkohlen, d.h. für die Adsorption k_{R1} von Acetylen auf der Stahloberfläche und das Lösen k_{R2} von Kohlenstoff im Werkstoff..... 90

Tab. 6.2: Geschwindigkeitskoeffizienten k_{R3} bis k_{R6} sowie die kritische Stickstoffkonzentration der Effusion $c_{N, krit}$ für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C und 900 °C für Ammoniakpartialdrücke von 10-30 mbar. 91

Tab. 6.3: Koeffizienten $A_{0,i}$ und $E_{A,i}$ für die Vorgänge Adsorption, Lösen, Desorption, Effusion und den Grenzwert der Effusion beim Aufsticken im Niederdruck und den daraus ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten und die kritische Stickstoffkonzentration für die Effusion nach Extrapolation auf eine Aufstickungstemperatur von 950 °C, Werkstoff 18CrNi8..... 99

Tab. 6.4: Geschwindigkeitskoeffizienten k_{R3} bis k_{R6} sowie die kritische Stickstoffkonzentration der Effusion $c_{N, krit}$ für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C für Ammoniakpartialdrücke von 10-30 mbar, Werkstoff 20MnCrS5. ... 104

Tab. 7.1: Matrix der Simulationsrechnungen für den Werkstoff 18CrNi8 zur Ermittlung der resultierenden Konzentrationsprofile und der Abgaszusammensetzungen..... 114

Tab. 8.1: An mit Niederdruckaufkohlen (NDA) und Niederdruckcarbonitrieren (NDCN) wärmebehandelten Rundproben, siehe Kapitel 3.3.2, ermittelte Einsatzhärtungstiefe (CHD) und dazugehörige Oberflächenhärte gemessen nach HV1.... 124

Tab. 8.2: Materialkennwerte: Oberflächeneigenspannungswerte und Restaustenitgehalte, der drei carbonitrierten Zustände und des aufgekohlten Referenzzustands. 128

Tab. 8.3: Übersicht der Ergebnisse der ermittelten Kenngrößen der Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung..... 130

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
a	Gitterkonstante	L	m
a_i	Aktivität der Komponente i	$\frac{p_i}{p_i^D}$	-
A	Fläche	L ²	m ²
$A_{0,3}$	präexponentieller Faktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k_{R3}(T)$	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmols}}$
$A_{0,4}$	präexponentieller Faktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k_{R4}(T)$	
$A_{0,5}$	präexponentieller Faktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k_{R5}(T)$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
$A_{0,6}$	präexponentieller Faktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k_{R6}(T)$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
A_{C3}	Austenitisierungstemperatur	-	°C
c_i	Stoffmengenkonzentration der Komponente i	$\frac{n_i}{V}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$
$c_{N,\text{krit}}$	kritische Stickstoffkonzentration für Effusion		$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$
d	Durchmesser	L	m
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i	$\frac{j_i}{(dc_i/dx)}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
D_0	präexponentieller Faktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} D(T)$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

E_A	Aktivierungsenergie	$R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{d \ln k}{dT} \right)_{V=\text{konst}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
F	Kraft	$m \cdot \frac{d v}{d t}$	N
j_i	Stoffmengenstromdichte der Komponente i	$\frac{d n_i}{A d t}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
k	Neigung der Wöhlerlinie	-	-
k_{R1}	temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{r_1^A}{c_{\text{C}_2\text{H}_2} (\xi = 0) \cdot (1 - \Theta)^2}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
k_{R2}	temperaturunabhängige Lösungsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{r_2^A}{\Theta \cdot (1 - \Phi)}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
k_{R3}	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	$\frac{r_3^A}{c_{\text{NH}_3}^2 (\xi = 0) \cdot (1 - \Theta)^2}$	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmol s}}$
k_{R4}	Lösungsgeschwindigkeitskoeffizient	$\frac{r_4^A}{\Theta^2 \cdot (1 - \Phi)^2}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
k_{R5}	Desorptionsgeschwindigkeitskoeffizient	$\frac{r_5^A}{\Theta^2}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
k_{R6}	Effusionsgeschwindigkeitskoeffizient	$\frac{r_6^A}{\Phi^2}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
L	Länge	Basisgröße	m
N_B	Bruchlastspielzahl	-	-
N_D	Ecklastspielzahl	-	-
n	Stoffmenge	Basisgröße	kmol
p	Druck	$\frac{F}{A}$	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

Q	Aktivierungsenergie für Diffusion	$R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{d \ln D}{dT} \right)_{V=\text{konst}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
r^A	flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{dn_i}{A \cdot dt}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
R	Universelle Gaskonstante	$\frac{p \cdot V}{n \cdot T}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
t	Zeit	Basisgröße	s
T	Temperatur	Basisgröße	K
v	Geschwindigkeit	$\frac{\Delta L}{\Delta t}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
V	Volumen	L^3	m^3
x	Raumkoordinate in x-Richtung	L	m
\bar{x}_i	Massenanteil der Komponente i	$\frac{m_i}{m_{\text{ges}}}$	-
y	Raumkoordinate in y-Richtung	L	m
\bar{y}_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	$\frac{n_i}{n_{\text{ges}}}$	-

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
β	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{n \cdot \Phi}{A \cdot \Delta c}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
δ	Grenzschichtdicke	$\xi(0,99 \cdot c_{\text{NH}_3} (\xi \rightarrow \infty))$	m
ζ	kart. Koordinate	L	m
Θ	Stickstoff- und Kohlenstoffbelegungsgrad	$\frac{n_{[\text{N}-\sigma]} + n_{[\text{C}-\sigma]}}{n_{\sigma, \text{max}}}$	$\frac{\text{mol}_{\text{N}}}{\text{mol}_{\sigma, \text{max}}}$

μ_i	Chemische Potenzial der Komponente i	$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{\neq i}}$	$\frac{J}{\text{mol}}$
ξ	kart. Koordinate	L	m
ρ	Kerbradius	L	mm
σ_{AN}	Nennspannungsamplitude	$\frac{F_a}{A}$	MPa
ϕ	Lösungsgrad	$\frac{c_{N,\text{gel}}(x=0)}{c_{N,S}}$	$\frac{(\text{mol}/\text{m}^3)_N}{(\text{mol}/\text{m}^3)_{N,S}}$

Indizes

Index	Bedeutung
A	Fläche
Abg.	Abgas
A	Amplitude
ads.	adsorbiert
B	Bruch
ber.	berechnet
C	Kohlenstoff
C_2H_2	Acetylen
Cr	Chrom
Diff	Diffusion
E	Eintritt
Eing.	Eingang
gel	gelöst

krit	kritisch
max	maximal
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
P	Prozess
R	Rand
s	Start
S	Sättigung
V	Volumen
γ	Austenit

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
α -Eisen	Ferrit
γ -Eisen	Austenit
δ -Eisen	Delta-Ferrit
λ	Lösungsplatz
σ	Belegungsplatz
C- σ	adsorbierter Kohlenstoff
CHD	Einsatzhärtungstiefe

CRS	Common-Rail-System
Fe-C	Eisen-Kohlenstoff
Fe-N	Eisen-Stickstoff
FIC	Massendurchflussregler
GC	Gaschromatograph
GDOES	Glimmentladungsspektrometrie
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
LM	Lichtmikroskopie
M_s	Martensitstarttemperatur
MS	Massenspektrometer
N- σ	adsorbierter Stickstoff
NDA	Niederdruckaufkohlen
NDCN	Niederdruckcarbonitrieren
NTP	Normalbedingungen
OED	ortsempfindlicher Detektor
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	Thermowaage
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
WBH	Wärmebehandlung
XRD	Röntgenbeugung

Chemische Substanzen und Elemente

Symbol	Bedeutung
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Korund
Ar	Argon
C	Kohlenstoff
C ₂ H ₂	Acetylen
CH ₄	Methan
Co	Kobalt
CO	Kohlenstoffmonooxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
CrN	Chromnitrid
Cu	Kupfer
Fe ₃ C	Eisencarbid
Fe ₂ N	ζ-Nitrid
Fe ₄ N	γ'-Nitrid
H ₂	Wasserstoff
HCN	Cyanwasserstoff
HNO ₃	Salpetersäure
Mn	Mangan
Mo	Molybdän

N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff
NH	NH-Radikal
NH ₂	NH ₂ -Radikal
NH ₃	Ammoniak
Ni	Nickel
P	Phosphor
S	Schwefel
Si	Silizium
Ti	Titan
V	Vanadium
W	Wolfram
Zn	Zink

1 Einleitung

Im Rahmen der kontinuierlichen Weiterentwicklung von Diesel-Einspritzsystemen, wie z. B. dem Bosch Common-Rail-System CRS3-25 mit einem Einspritzdruck von 2500 bar, siehe Abb. 1.1 werden ein geringerer Kraftstoffverbrauch und reduzierte CO₂-Emissionen bei gleichzeitig steigender Leistungsfähigkeit der Systeme angestrebt. Dies wird mit Downsizing und -speeding umgesetzt. Das heißt, es wird eine Miniaturisierung der Komponenten und somit eine Verringerung von deren Gewicht angestrebt. Diese Aspekte haben eine höhere thermische, aber auch mechanische Belastung der Komponenten der Einspritzsysteme zur Folge.



Abb. 1.1: Bosch CRS3-25 bestehend aus Hochdruckpumpe CP4-25/1 (links) und Common-Rail-Injektor CRI3-25 (rechts) [1].

Den steigenden Anforderungen kann mit werkstofftechnischen Lösungsansätzen, z. B. durch den Einsatz von temperaturbeständigen Warmarbeitsstählen, begegnet werden. Ein alternativer Ansatz ist die Anwendung von gut bearbeitbaren und kostengünstigen Einsatzstählen in Kombination mit einem geeigneten thermochemischen Wärmebehandlungsverfahren. Dabei kann eine unerwünschte Oberflächenschädigung der Komponenten durch Randoxidation bei klassischen Wärmebehandlungsverfahren, wie z. B. Gasaufkohlen, durch den Einsatz eines Verfahrens im Niederdruck, wie z. B. dem Niederdruckaufkohlen, unterbunden werden. Das Niederdruckcarbonitrieren bietet gegenüber dem bereits in der Industrie etablierten Niederdruckaufkohlen die Möglichkeit, den erhöhten Beanspruchungen gerecht zu werden, indem neben dem Kohlenstoff zusätzlich Stickstoff eingesetzt wird. Dadurch kann eine höhere Verschleiß- und Temperaturbeständigkeit erzielt werden [2-4].

Für das Niederdruckaufkohlen wurden die einzelnen Reaktionen und Transportprozesse von verschiedenen Autoren analysiert und vorgestellt [5-7]. Für eine effektive Prozessauslegung von Wärmebehandlungsprozessen, d.h. für die Vorausberechnung von Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofilen, werden ein mathematisches Modell und die dazugehörigen Parameter für die ablaufenden Reaktionen und Transportprozesse benötigt [8]. Für das Aufsticken von Stahl mit Ammoniak im Austenitgebiet und bei Prozessdrücken im Niederdruckbereich sind die einzelnen Prozessschritte hingegen unzureichend bekannt [9-11].

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wird ein Modell entwickelt, das die thermochemischen Transportvorgänge beim Niederdruckcarbonitrieren von Stahl beschreibt. Zu diesem Zweck werden die Transportvorgänge in mathematisch berechenbare Teilschritte unterteilt. Durch experimentelle Untersuchungen an einer Thermowaage (TGA) werden Daten, wie z. B. die Massenzunahme von Probekörpern mit der Prozessdauer, bestimmt, mit deren Hilfe die Geschwindigkeitskoeffizienten für einzelne Teilschritte ermittelt werden können. Das Modell wird im Anschluss anhand von experimentellen Ergebnissen validiert.

Darüber hinaus werden abschließend Simulationsberechnungen mit dem Modell durchgeführt, um für Niederdruckcarbonitrierprozesse Empfehlungen hinsichtlich der zu verwendenden Prozessparameter geben zu können. Dabei werden die Prozessparameter Temperatur, Ammoniakdruck und die Länge der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlungs- und Aufstickungssegment untersucht.

Des Weiteren werden an in einem industriellen Einkammer-Vakuumofen carbonitrierten Probekörpern die Konzentrationsprofile für Stickstoff und Kohlenstoff bestimmt und den berechneten Ergebnissen gegenübergestellt. Die randnahen Konzentrationsprofile der wärmebehandelten Probekörper werden mittels Glimmentladungsspektrometrie (GDOES) gemessen. Ferner wird der Einfluss des durch den beim Carbonitrieren zusätzlich in die Rand-schicht eingebrachten Stickstoffs auf die resultierenden Materialeigenschaften wie z. B. den Restaustenitgehalt, die Eigenspannungen und die Schwingfestigkeit untersucht und mit aufgekohlten Referenzzuständen verglichen.

Ziel der Arbeit ist es, ein Modell zur Unterstützung der Prozessauslegung von Wärmebehandlungsprozessen zu erstellen, um somit Prozesse zum Einstellen der gewünschten Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bereich der Bauteiloberfläche rechnergestützt auslegen zu können.

Eine mögliche Übertragung der erarbeiteten Ansätze und Prozessführungen auf Bauteilanwendungen, wie z. B. Düsenkörper von Common-Rail-Injektoren siehe Abb. 1.2, soll im Anschluss an die Arbeit geprüft werden.



Abb. 1.2: Common-Rail-Injektor CRI3-22 geschlossen und geschnitten [12].

2 Stand der Technik

Die Wärmebehandlung spielt eine nicht zu vernachlässigende Rolle in der Fertigungskette eines Stahlbauteils. Nach DIN EN 10052 wird die Wärmebehandlung als Folge von Wärmebehandlungsschritten (Erwärmen, Halten, Abkühlen) definiert, in deren Verlauf ein metallisches Werkstück ganz oder teilweise Zeit-Temperatur-Folgen unterworfen wird, um eine Änderung seines Gefüges und/oder seiner Eigenschaften herbeizuführen [13]. Durch eine Wärmebehandlung sollen somit bestimmte Eigenschaften an einem Bauteil durch die Erzeugung definierter Gefügestände eingestellt werden.

Die Wärmebehandlungsverfahren werden nach Abb. 2.1 in drei Hauptgruppen unterteilt.

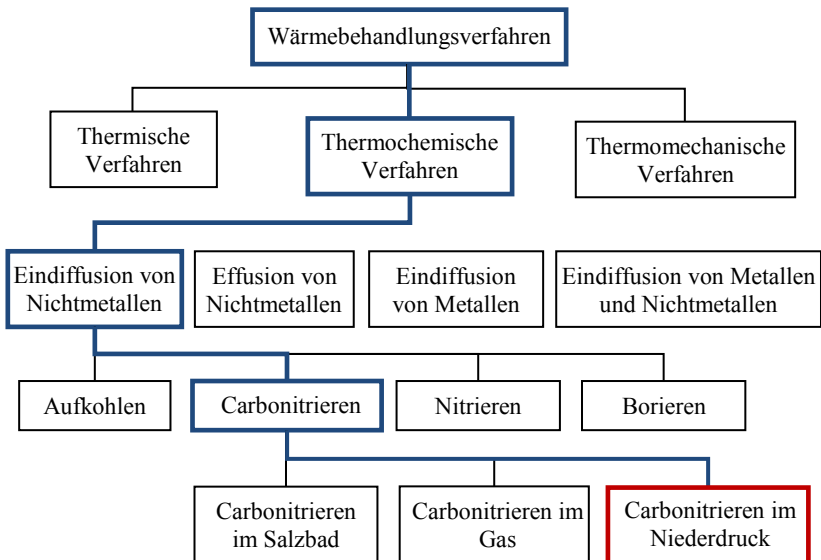


Abb. 2.1: Einteilung der Wärmebehandlungsverfahren nach Eckstein [14] mit den Verfahrensvarianten des Carbonitrierens.

Bei der Gruppe der thermischen Verfahren werden durch eine thermische Einwirkung gezielt bestimmte Verarbeitungs- und/oder Bauteileigenschaften eingestellt. Die thermomechanischen Verfahren, zu denen die Warm- und Kaltumformung zählen, stellen eine Kombination aus einer gezielten Temperaturführung und einem mechanischen Umformungsprozess dar. Die thermochemischen Verfahren stellen eine Wärmebehandlung in einem geeigneten Medium dar, um eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Grundwerkstoffes durch Stoffaustausch mit dem Medium zu erreichen [13]. Dabei wird die Randschicht eines Metalls mit nichtmetallischen Elementen wie z. B. Kohlenstoff, Stickstoff oder Bor angereichert, um die Eigenschaften des Werkstoffs gezielt zu beeinflussen. Das Carbonitrieren wird in verschiedene Varianten unterteilt. Diese unterscheiden sich in der Art der Bereitstellung sowie der Übertragung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs. Auf dieses thermochemische Verfahren soll im folgenden Abschnitt im Detail eingegangen werden.

2.1 Carbonitrieren

Bei dem thermochemischen Wärmebehandlungsverfahren Carbonitrieren wird die Randschicht neben Kohlenstoff zusätzlich mit Stickstoff angereichert. Dadurch wird die chemische Zusammensetzung lokal verändert, um gewisse Eigenschaften erzielen zu können. Das Einsetzen von beiden Elementen wird oftmals an un- und niedriglegierten Stählen durchgeführt. Die Kombination des Carbonitrierens mit einem anschließenden Härten stellt eine Variante des Einsatzhärtens dar. Im Anschluss an diesen Wärmebehandlungsprozess wird in der Regel noch ein Anlassen durchgeführt. Zunächst sollen die binären Eisen-Kohlenstoff- (Fe-C) und Eisen-Stickstoff-Phasendiagramme (Fe-N) vorgestellt werden. Anschließend wird auf die Wechselwirkung des Dreistoffsystems Fe-C-N eingegangen.

2.1.1 Modifikationen des allotropen Werkstoffs Eisen

In vielen technischen Anwendungen werden Eisenlegierungen eingesetzt. Dabei wird bei diesen Stählen, denen eine Eisenkohlenstofflegierung zu Grunde liegt, eine wichtige Eigenschaft genutzt. Die Einlagerung des Kohlenstoffs, der einen Atomradius von 0,154 nm aufweist, erfolgt im Eisen auf den Zwischengitterplätzen. Mit Hilfe des Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramms, siehe Abb. 2.2, soll erklärt werden welcher Effekt bei der Wärmebehandlung ausgenutzt wird. Die Abszisse zeigt den Kohlenstoffmassenanteil x_C des Eisens. Eisen-Kohlenstoff-Legierungssysteme bis zu einer maximalen Kohlenstoffkonzentration von 2,06 Ma.-% werden als Stahl bezeichnet. Legierungen mit höheren Kohlenstoffkonzentrationen werden Gusseisen genannt. Die Ordinate zeigt die Temperatur in Grad Celsius. Das Element Eisen als Hauptbestandteil von Stahl ist ein allotroper Werkstoff. Das heißt, dieser ändert seine Gitterstruktur in Abhängigkeit der Temperatur.

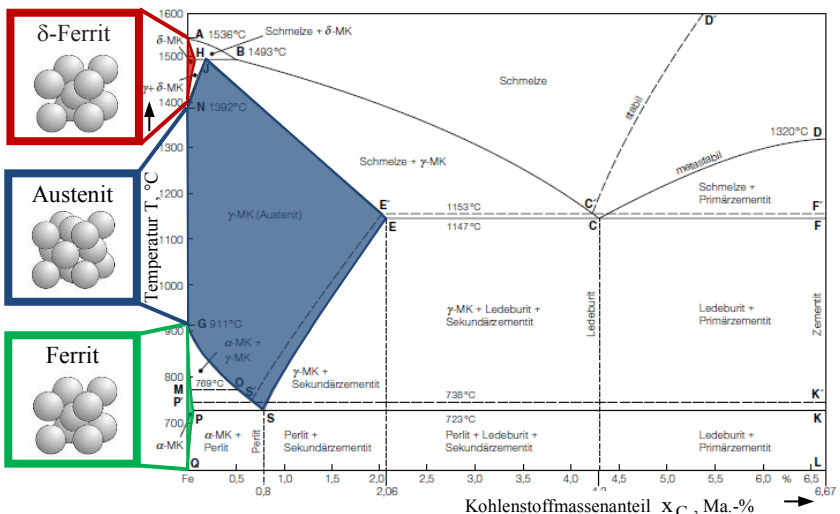


Abb. 2.2: Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm, unterbrochene Linien zeigen das stabile Fe-C System und durchgehende Linien das metastabile System Fe-Fe₃C mit den allotropen Gitterstrukturen des Eisens (Ferrit, Austenit und Delta-Ferrit) [15].

Bei Raumtemperatur liegt eine kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur (krz), der sogenannte Ferrit (α -Eisen), vor. In α -Eisen können maximal 0,02 Ma.-% Kohlenstoff gelöst werden. Es weist eine Packungsdichte von 68 % auf. Für Reineisen liegt die Austenitisierungstemperatur bei 911 °C. Bei dieser Temperatur wandelt Ferrit sich in eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur (kfz), den sogenannten Austenit (γ -Eisen), um. Diese Gitterstruktur hat eine Packungsdichte von 74 %. Die maximale Kohlenstoffkonzentration wird im Austenit bei 2,06 Ma.-% erreicht. Der Kohlenstoffmassenanteil, bis zu dem keine Carbidausscheidungen gebildet werden, wird Kohlenstofflöslichkeit genannt.

Damit weist Austenit trotz seiner höheren Packungsdichte eine 100-fach höhere Kohlenstofflöslichkeit auf. Dem gegenüber steht ein wesentlich größerer Diffusionskoeffizient D_i für Kohlenstoff und Stickstoff im weniger dichtgepackten α -Eisen. Für eine Temperatur von 910 °C ist der Diffusionskoeffizient im α -Eisen um den Faktor 40 größer als im γ -Eisen [16]. Das Austenitgebiet umfasst den Temperaturbereich der für die Teilschritte des Carbonitrierens, also des Aufkohlens und Aufstickens von Bedeutung ist. Durch die Legierungselemente des Stahls wird die Lage des Austenitgebiets beeinflusst. Dabei wird zwischen Austenit- und Ferritbildner unterschieden. Die Legierungselemente, die das Austenitgebiet erweitern und somit die Austenitisierungstemperatur senken, werden als Austenitbildner bezeichnet. Die Ferritbildner engen hingegen das Austenitgebiet ein, siehe Tab. 2.1 [15, 17].

Tab. 2.1: Einfluss der Legierungselemente auf das Gebiet des Austenit-Mischkristalls.

Einfluss auf das γ -Gebiet	Legierungselement
Erweiterung γ -Gebiet	Ni, Mn, Co, C, N, Cu, Zn
Einengung γ -Gebiet	Al, Si, Cr, V, Mo, W, Ti

Wird eine Temperatur von 1392 °C überschritten, liegt wiederum eine kubisch raumzentrierte Gitterstruktur, der sogenannte Delta-Ferrit vor. Dieser kann maximal 0,10 Ma.-% Kohlenstoff lösen. Die wichtigsten Daten der allotropen Modifikationen des Eisens sind in Tab. 2.2 zusammengefasst.

Der Effekt, dass Eisen eine hohe Löslichkeit für Kohlenstoff im Austenit aufweist, wird z. B. beim Einsatzhärten ausgenutzt, um vermehrt Kohlenstoff aufzunehmen und die Festigkeit von Stählen durch den Härtevorgang zu steigern. Nach Eckstein [14] lässt sich die resultierende Härte nach einem martensitischen Härten bis zu einer Kohlenstoffkonzentration von ca. 0,70 Ma.-% stetig erhöhen.

Tab. 2.2: Die allotropen Modifikationen des Eisens, Ferrit, Austenit und Delta-Ferrit und deren wesentliche Merkmale im Eisen-Kohlenstoff-Zweistoffsystem.

Metallographische Bezeichnung	Bezeichnung	Packungsdichte	Gittertyp	Temperaturbereich, °C	Gitterkonstante a
Ferrit	α -Fe	68 %	krz	0-911	0,286 nm
Austenit	γ -Fe	74 %	kfz	911-1392	0,364 nm
δ -Ferrit	δ -Fe	68 %	krz	1392-1536	0,293 nm

2.1.2 Eisen-Stickstoff Zustandsdiagramm

Neben Kohlenstoff wird beim Carbonitrieren die Randschicht auch mit Stickstoff angereichert. In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick zum Zweistoffsystem Eisen-Stickstoff gegeben werden. Das Eisen-Stickstoff-Zustandsdiagramm ist in Abb. 2.3 dargestellt. Stickstoffatome weisen einen Durchmesser von 0,148 nm auf und lagern sich ebenfalls wie Kohlenstoffatome auf den Zwischengitterplätzen des Eisengitters ein. Der Radius des Stickstoffatoms ist kleiner als der des Kohlenstoffatoms. Jedoch haben

Untersuchungen von Köthe und Schlät [18] ergeben, dass durch die interstitielle Lösung des Stickstoffs in γ -Eisen größere Volumenänderungen hervorgerufen werden als durch interstitiell gelösten Kohlenstoff.

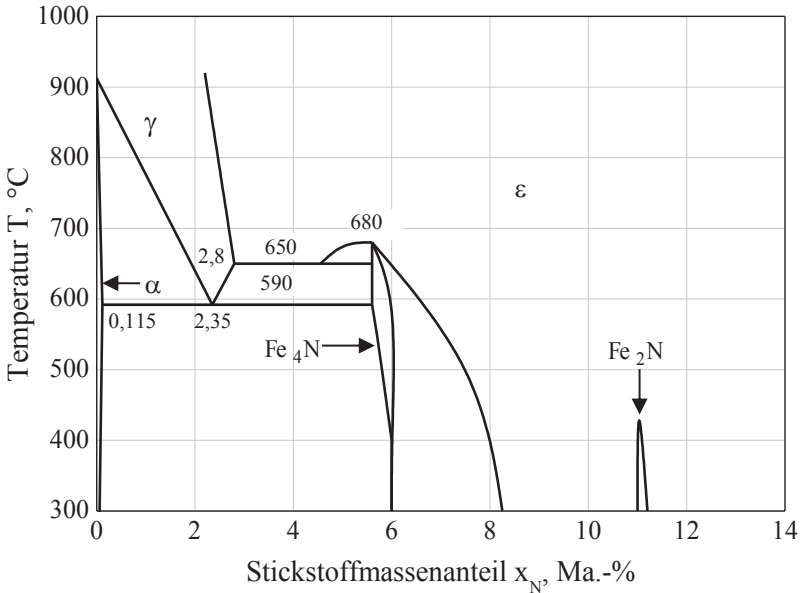


Abb. 2.3: Eisen-Stickstoff-Zustandsdiagramm mit einer maximalen Stickstoffkonzentration von 14 Ma.-% nach Wriedt [20].

Die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen ist wie bei Kohlenstoff von der Gitterstruktur abhängig. So kann krz α -Eisen maximal 0,115 Ma.-% Stickstoff aufnehmen. Der Stickstoff wird im krz-Gitter nicht auf den größeren Tetraederlücken sondern auf den kleineren Oktaederlücken gelöst. Dies verursacht geringere Gitterverspannungen. Im kfz-Gitter besetzen die Stickstoffatome die großen Oktaederlücken. Dies führt zu einer höheren Löslichkeit des Stickstoffs im Austenit gegenüber dem Ferrit [19]. Im Austenit liegt die Löslichkeit bei maximal 2,80 Ma.-% Stickstoff bei einer Temperatur von

650 °C. Für Stickstoff liegt aufgrund des gerade beschriebenen Effekts eine größere Aufnahmefähigkeit im Austenit gegenüber dem Ferrit vor.

Eine Übersicht zur Größe der Zwischengitterplätze, der Tetraeder- und Oktaederlücken, im Austenit und Ferrit ist in Tab. 2.3 dargestellt.

Tab. 2.3: Größe der interstitiellen Plätze im Eisengitter für Austenit und Ferrit.

Metallographische Bezeichnung	Gitterplatz	Größe, nm
Ferrit	Tetraederlücke	0,037
	Oktaederlücke	0,019
Austenit	Tetraederlücke	0,028
	Oktaederlücke	0,051

2.1.3 Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl

Ein wesentlicher Vorgang beim Carbonitrieren ist die Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff. In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der Diffusion im Eisengitter näher beschrieben werden.

Die beim Carbonitrieren auf Zwischengitterplätzen eingelagerten Kohlenstoff- und Stickstoffatome diffundieren jeweils aufgrund eines Gefälles des chemischen Potentials μ_i der jeweiligen Komponente. Die Triebkraft für die Diffusion basiert somit auf Gleichung (2. 1) für das chemische Potential:

$$\mu_i = R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (2. 1)$$

In Gleichung 2. 1 ist neben der Aktivität a_i , die universelle Gaskonstante R in $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ und die Temperatur T in K einzusetzen [21].

Die Stoffmengenstromdichte j_i gibt die Zahl der Teilchen Δn_i an, die aufgrund eines örtlichen Aktivitätsgefälles pro Zeit Δt durch die Querschnittsfläche A diffundieren, Gleichung (2. 2):

$$j_i = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta n_i}{\Delta t} = -D_i \cdot \frac{\partial a_i}{\partial x} \cong -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2. 2)$$

Dabei kann die Aktivität in den meisten Fällen durch die Konzentration c_i ersetzt werden [21]. Somit erhält die Gleichung (2. 2) die als erstes Fick'sches Gesetz bekannte Form, mit der die Diffusion beschrieben wird. Für die instationäre Diffusion ergibt eine Stoffmengenbilanz unter Verwendung von Gleichung (2. 2) das sogenannte zweite Fick'sche Gesetz, das zur mathematischen Beschreibung des Konzentrationsverlaufs verwendet wird, Gleichung (2. 3) [16]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2. 3)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist abhängig von der Prozesstemperatur. Der Temperatureinfluss auf den Diffusionskoeffizienten wird mit einer Arrhenius-Funktion beschrieben:

$$D = D_0 \cdot \exp \left[\frac{-Q}{R \cdot T} \right]. \quad (2. 4)$$

Dabei ist Q die Aktivierungsenergie. Der präexponentielle Faktor D_0 ist eine temperaturunabhängige Konstante [16]. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Diffusionskoeffizient entsprechend. Dies ist beispielhaft in Abb. 2.4 für den Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Austenit dargestellt.

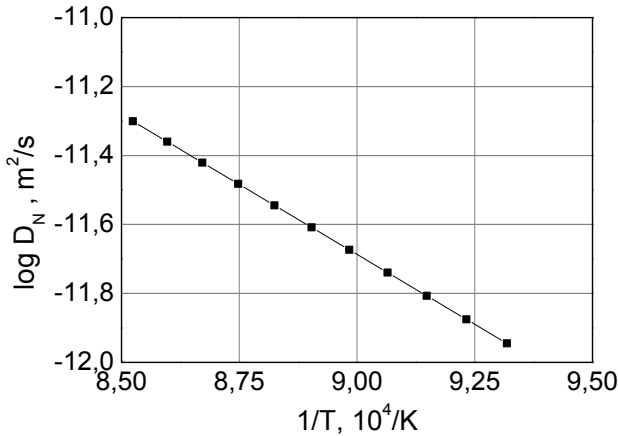


Abb. 2.4: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Stickstoff in Austenit für eine Kohlenstoffkonzentration von 0,2 Ma.-% und eine Stickstoffkonzentration von 0,5 Ma.-% [8].

Die mit steigender Temperatur zunehmende Kohlenstofflöslichkeit im Stahl kann mit folgender Funktion nach Montevecchi [22] berücksichtigt werden:

$$x_{C, S} = -0,70597 + \frac{7,21098 \cdot 10^{-4} \cdot T}{K} + \frac{6,1345 \cdot T^2}{K^2} + \frac{1,6667 \cdot 10^{-10} \cdot T^3}{K^3} \quad (2.5)$$

Wird in Gleichung (2.5) die Temperatur in K eingesetzt, dann kann der Sättigungsmassenanteil $x_{C, S}$ ermittelt werden. Wird vorausgesetzt, dass sich keine Ausscheidungen bilden, liegt für Kohlenstoff und Stickstoff in Summe eine maximale Löslichkeit vor. Diese Summenkonzentration kann nicht gesteigert werden [23, 24]. Aus diesem Grund wird für die Summenlöslichkeit von Kohlenstoff und Stickstoff das für Kohlenstoff bekannte Diagramm der Kohlenstofflöslichkeit nach Sauer u.a. [25] angewendet, siehe Abb. 2.5. Khoroshailov und Gyulikhandanov [24] haben in ihren Untersuchungen für eine Prozesstemperatur von 870 °C eine Summenlöslichkeit für Kohlenstoff

$$\log \frac{x_N}{x_N^c} = -0,10 \cdot x_{Mn} - 0,15 \cdot x_{Cr} - 0,10 \cdot x_{Mo} \quad (2.6)$$

Wobei x_N^c die Stickstoffkonzentration des unlegierten Stahls ist.

Die Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff erfolgt im Allgemeinen durch ein Konzentrationsgefälle des jeweiligen Elements in das Bauteilinnere hinein. Nach Eckstein [16] kann darüber hinaus auch eine Bewegung von Atomen hin zu einer höheren Konzentration erfolgen, die sogenannte Berg-auf-Diffusion, wenn die Aktivität z. B. von Kohlenstoff durch ein anderes Legierungselement erhöht wird. Diese Bewegung der Atome entgegen des Konzentrationsgefälles erfolgt bis zum Ausgleich der Aktivitätsunterschiede, die die Triebkraft dafür sind.

Der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff wurde von verschiedenen Autoren [34-36] experimentell ermittelt. Auf Basis dieser Messungen wurde unter anderem von Leyens [37] und Collin u.a. [38] die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Kohlenstoffkonzentration bestimmt. Für das Gasaufkohlen ist der Diffusionskoeffizient nach Leyens sehr gut zur Berechnung der Kohlenstoffdiffusion anwendbar, weil dort Konzentrationen deutlich unterhalb der Sättigungsgrenze auftreten [39]. Weitere Ansätze zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten sind in der Literatur zu finden [16, 17, 40].

Untersuchungen von Liu und Chen [41] zeigten, dass für die Berechnung der Kohlenstoffdiffusion beim Niederdruckaufkohlen, bei Kohlenstoffkonzentrationen bis kurz unterhalb der Sättigungsgrenze, der Diffusionskoeffizient nach Collin u.a. [38] gut geeignet ist. Eine Übersicht verschiedener Berechnungsansätze für Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit enthält Tab. 2.4.

Tab. 2.4: Übersicht zu Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit.

Grundmetall	Funktion der Temperaturabhängigkeit	Ref.
γ -Eisen	$D_C^\gamma = 4,84 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp \left[\frac{-155000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot T} \right]$ $\cdot \exp \left(\frac{570000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 320 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot T}{R \cdot T} \cdot x_C \right) \cdot \frac{1}{1 - 5 \cdot x_C}$	[9]
γ -Eisen	$D_C^\gamma = \frac{1,43 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp \left[\frac{-19900 \cdot \text{K}}{T} \right] \left[2,42 \cdot 10^{-1} \cdot x_C \cdot \exp \left(\frac{6790 \cdot \text{K}}{T} \right) \right]}{(1 - 23,2 \cdot x_C)}$	[38]
γ -Eisen	$D_C^\gamma = 1,00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} (0,07 + 0,06 \cdot x_C) \cdot \exp \left[\frac{-32000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot T} \right]$	[42]
γ -Eisen	$D_C^\gamma = 1,00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp \left[\frac{-18900 \cdot \text{K}}{T} + 0,38 \right]$ $\cdot \exp \left(\frac{4300 \cdot \text{K}}{T} - 2,63 \right) \cdot x_C^{1,5}$	[37]

Zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Austenit finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze [9, 10, 43-45]. Gylikhandanov und Shapochkin [42] haben Carbonitrierversuche mit dem niedriglegierten Stahl 25KhGt bei 870 °C durchgeführt. Die an den Proben ermittelten Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Ergebnissen für ein Carbonitrieren mit einem geringen Ammoniakpotential. Die Ergebnisse der Versuche mit hohem Ammoniakpotential wiesen größere Abweichungen auf. Diese Unterschiede wurden auf die getroffenen Annahmen zurückgeführt, wie die Vernachlässigung des Einflusses der Legierungselemente. Durch die Bildung

von Carbonitriden wird z. B. elementares Chrom aus der Eisenmatrix entfernt und somit der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff erhöht. Die von Gylkhandanov zur Berechnung der Konzentrationsprofile verwendeten Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoff und Stickstoff sind in Tab. 2.4 und Tab. 2.5 dargestellt.

Buslovich und Makhtinger [45] führten Carbonitrierversuche an zylindrischen Probekörpern, hergestellt aus einem niedriglegierten Stahl (0,20 Ma.-% C; 0,95 Ma.-% Cr; 0,45 Ma.-% Mn; 3,25 Ma.-% Ni; 0,25 Ma.-% Mo; 0,28 Ma.-% Si), durch. Die experimentell ermittelten Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile zeigen eine gute bis befriedigende Übereinstimmung mit berechneten Profilen für einen Temperaturbereich von 800 bis 950 °C auf. Eine Übersicht der Diffusionskoeffizienten, die die Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration und der Temperatur berücksichtigen, enthält Tab. 2.5.

Tab. 2.5: Übersicht zu Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Austenit.

Grundmetall	Funktion der Temperaturabhängigkeit	Ref.
γ -Eisen	$D_N^\gamma = 1,44 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left[\frac{-116610 \text{ K}}{T}\right] \cdot (1 + 0,5 \cdot x_N)$	[45]
γ -Eisen	$D_N^\gamma = 4,50 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(\frac{-18900 \text{ K}}{T} + 0,38\right) \cdot \exp\left(0,62 \cdot \left(\frac{4300 \cdot \text{K}}{T} - 2,63 \cdot (x_C + 0,62 \cdot x_N)\right)^{1,5}\right)$	[46]
γ -Eisen	$D_N^\gamma = 1,00 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot (0,022 + 0,06 \cdot x_N)$	[42]

Die Untersuchungen von Khoroshailov u.a. [24] an einem niedriglegierten Stahl zeigten für ein Carbonitrieren bei 870 °C eine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Konzentrationsprofilen für Kohlenstoff und Stickstoff. Die Autoren zeigten, dass für die genannte Prozesstemperatur eine maximale Löslichkeit für Kohlenstoff und Stickstoff von in Summe 1,15 Ma.-% vorliegt.

Slycke [10] entwickelt einen Ansatz zur Berechnung von Stickstoff- und Kohlenstoffkonzentrationsprofilen. In diesem werden sowohl der Einfluss von Stickstoff als auch von Kohlenstoff auf den Diffusionskoeffizienten berücksichtigt, Gleichung (2. 7). Des Weiteren wird das Verhältnis der beiden Atomradien durch den Faktor 0,72, der den geringeren Atomradius von Stickstoff gegenüber Kohlenstoff wiedergibt, berücksichtigt [10]:

$$D_{N}^{\vee} = D_{0, N} \cdot \exp \left[\frac{570000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 320 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot T}{R \cdot T} \cdot (x_C + 0,72x_N) \right] \cdot \left(\frac{1 - 5 \cdot x_C}{1 - 5(x_C + x_N)} \right). \quad (2. 7)$$

Der präexponentielle Faktor $D_{0, N}$ für Stickstoff in Austenit wird nach Grievson und Turkdogan [43] berechnet, Gleichung (2. 8). Dieser bezieht sich auf Untersuchungen für Reineisen [43].

$$D_{0, N} = 9,10 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp \left(- \frac{168600 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot T} \right). \quad (2. 8)$$

Die damit berechneten Konzentrationsprofile für Kohlenstoff und Stickstoff für das Carbonitrieren unter Atmosphärendruck zeigten eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für Prozesstemperaturen von 870 und 900 °C für den Werkstoff SAE1016 [9, 10].

2.1.4 Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff im Stahl

Die Löslichkeit von Stickstoff in γ -Eisen wurde von verschiedenen Autoren untersucht [47, 48]. Deren Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 2.6 dargestellt. Für das Austenitgebiet nimmt die Gleichgewichts-Löslichkeit von Stickstoff bei 1 bar Stickstoffdruck mit steigender Temperatur ab [47]. In den krz-Phasen Ferrit und δ -Ferrit nimmt die Gleichgewichtslöslichkeit mit steigender Temperatur zu.

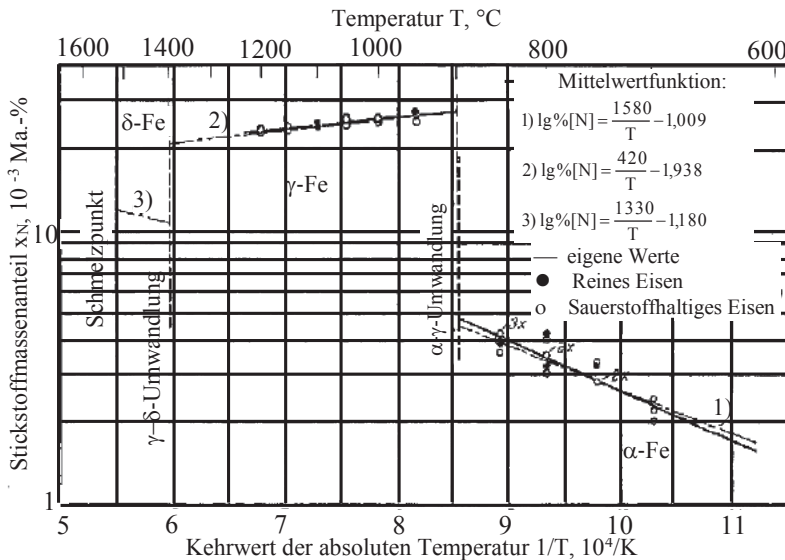


Abb. 2.6: Temperaturabhängigkeit der Stickstoffkonzentration bei einem konstanten Stickstoffdruck von 1,01325 bar für α -Eisen, γ -Eisen und δ -Eisen [47].

Untersuchungen von verschiedenen Autoren am Dreistoffsystem Eisen-Nickel-Stickstoff zeigten eine Abnahme der Stickstoffkonzentration mit steigender Nickelkonzentration [47, 49-53]. Die Legierungselemente Silizium [47, 54] sowie Kobalt [47, 55] erniedrigen ebenfalls die Stickstoffkonzentration [56, 57].

Gegenüber Nickel, Silizium und Kobalt, die eine verdrängende Wirkung aufweisen, haben die Elemente Chrom [47, 48, 50, 57, 58], Mangan [47, 59] und Molybdän [60] im Eisen eine Erhöhung der Stickstoffkonzentration zur Folge. Die löslichkeitserhöhende Wirkung nimmt von Mangan über Molybdän bis Chrom zu [47].

Milinskaya und Tomilin [50] haben an Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen den Einfluss der Legierungselemente und der Prozesstemperatur auf die Stickstofflöslichkeit und die Bildung von Chromnitriden CrN untersucht. Dabei wurde eine Gleichung zur Berechnung des Sättigungsmassenanteils von Stickstoff $x_{N, S}$, bevor die Bildung von CrN-Ausscheidungen erfolgt, als Funktion der Chrom- und Nickelkonzentration sowie der Temperatur postuliert, Gleichung (2. 9):

$$\lg x_{N, S} = -\frac{5000 \cdot K}{T} + 1,34 - \left(-\frac{26400 \cdot K}{T} + 9,5 \right) x_{Cr} - \frac{3000 \cdot K}{T} x_{Ni} - \lg x_{Cr}. \quad (2. 9)$$

Legierungselemente beeinflussen nicht nur die Löslichkeit von Stickstoff in Austenit sondern darüber hinaus auch die Diffusion von Stickstoff. Nach Solodkin und Kogan [61] führen Legierungselemente mit einer hohen Affinität zu Kohlenstoff bzw. Stickstoff zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Zum Beispiel führt bei gleicher Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration die Anwesenheit von 1 Ma.-% Chrom im Austenit zu einer Verringerung des Diffusionskoeffizienten von Stickstoff um den Faktor 2,17. Dahingegen führt die Zugabe von 1 Ma.-% Mangan, das eine geringere Affinität zu Stickstoff gegenüber Chrom aufweist, nur zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten von Stickstoff um den Faktor 1,02. Die Zugabe von 1 Ma.-% Nickel, das die Stickstoffaktivität in Austenit erhöht, steigert unter den gleichen Bedingungen den Stickstoffdiffusionskoeffizienten um den Faktor 1,14. Zusammenfassend ist der Einfluss einiger wichtiger Elemente auf die Löslichkeit von Stickstoff in Tab. 2.6 dargestellt.

Tab. 2.6: Übersicht zum Einfluss von Legierungselementen auf die Löslichkeit von Stickstoff in Austenit.

System	Temperaturbereich, °C	Löslichkeit	Quelle
Fe-Si-N	980-1200	↓	[54]
Fe-Ni-N	600-1200	↓	[51]
Fe-Co-N	1075-1250	↓	[55]
Fe-V-N	1000-1250	↑	[62]
Fe-Mo-N	1000-1250	↑	[60]
Fe-Cr-N	1000	↑	[58]
Fe-Mn-N	900-1100	↑	[59]

2.1.5 Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Austenit

Die Wechselwirkung zwischen den beim Carbonitrieren im γ -Eisen eingesetzten Legierungselementen Kohlenstoff und Stickstoff wurde schon früh in der Literatur behandelt [28, 47, 63]. Dabei wurden Eisenkohlenstoffprobekörper mit molekularem Stickstoff aufgestickt. Darüber hinaus haben Chatterjee-Fischer und Schaaber [64] und Slycke [65] Untersuchungen an carbonitrierten Probekörpern durchgeführt. Die durch Kohlenstoff verursachte Änderung der Löslichkeit von Stickstoff wurde zuerst von Schenk u.a. [47] für Kohlenstoffkonzentrationen von 0 bis 0,9 Ma.-% und Prozesstemperaturen von 1050 bis 1200 °C untersucht. Mit steigender Kohlenstoffkonzentration wird die Stickstoffkonzentration reduziert. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen von Milinskaya und Tomilin [63, 66] bestätigt.

Sowohl Milinskaya und Tomilin [63] als auch Schenk u.a. [47] zeigten, dass mit steigender Behandlungstemperatur die Wechselwirkung steigt. Diese experimentellen Ergebnisse führten zur Postulation eines temperaturunabhängigen Aktivitätskoeffizienten für Stickstoff [66, 67], Gleichung (2. 10):

$$a_N^C = \frac{1}{1 - 5(x_C + x_N)}. \quad (2. 10)$$

Nach Bodsworth [68] wird durch die Aufnahme eines interstitiell gelösten Stickstoff- oder Kohlenstoffatoms das Gitter so verspannt, dass die nächsten 4 anliegenden Zwischengitterplätze keine Stickstoff- oder Kohlenstoffatome mehr aufnehmen können. Dieser Ansatz wurde von Slycke [10] aufgegriffen und in seinem Diffusionsansatz integriert, siehe Gleichung (2. 7).

Khoroshailov und Gyulikhandanov [69] haben in ihren Untersuchungen gezeigt, dass das Einsetzen von Stickstoff in die Randschicht die Kohlenstoffaktivität erhöht. Diese Erhöhung der Kohlenstoffaktivität führt dazu, dass der Kohlenstoff in das Bauteil hinein diffundiert. Damit kann durch das Einsetzen von Stickstoff in die Randschicht der bereits enthaltene Kohlenstoff weiter in das Bauteil diffundieren. Dieser Effekt wurde ebenfalls von Slycke u.a. [4] in deren Untersuchungen an Wälzlagerstählen festgestellt.

Der eindiffundierte Stickstoff reduziert die Randkohlenstoffkonzentration. Dabei wird durch eine Randstickstoffkonzentration von 0,1 Ma.-% die Kohlenstoffkonzentration um 0,015 Ma.-% [69] verringert. Durch Carbidbildner wie z. B. Chrom und Mangan wird dieser Effekt verstärkt.

2.2 Carbonitrieren

In diesem Abschnitt werden die beiden Carbonitriervarianten bei Atmosphärendruck und im Niederdruck vorgestellt. Dazu werden mögliche Vor- und Nachteile diskutiert.

2.2.1 Gascarbonitrieren

Beim klassischen Prozessgas-Carbonitrieren unter Atmosphärendruck werden neben einem Kohlenstoffdonator, in der Regel CO oder CH₄, zusätzlich 1 bis 10 % Ammoniak zum Prozessgas hinzugegeben [2, 64, 70]. Die Prozesstemperaturen liegen im üblichen Bereich von 800-900 °C [71]. Diese gegenüber dem Aufkohlen geringeren Prozesstemperaturen werden gewählt, da bei Temperaturen oberhalb 900 °C durch den steigenden thermischen Zerfall von Ammoniak schon in der Gasphase weniger atomarer Stickstoff für die Bauteiloberfläche bereitgestellt werden kann [64, 70, 72].

Untersuchungen von Chatterjee-Fischer und Schaaber [70] an Folienproben zeigen den Zusammenhang der Stickstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Ammoniakzugabe und der Prozesstemperatur, Abb. 2.7. Mit steigender Temperatur wird die resultierende Stickstoffkonzentration bei gleicher Ammoniakzugabemenge reduziert. Für eine Prozesstemperatur von 850 °C wurde mit 10 % Ammoniakzugabe eine Stickstoffkonzentration von ca. 0,65 Ma.-% erzielt.

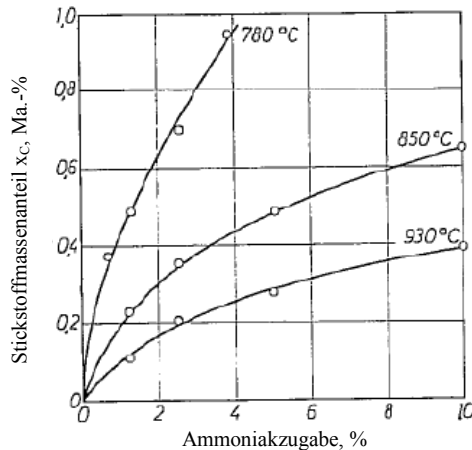


Abb. 2.7: Einfluss der Prozesstemperatur und der Ammoniak-Zugabe beim Carbonitrieren auf die resultierende Stickstoffkonzentration, ermittelt an Folienproben mit einem Kohlenstoffmassenanteil von 0,7 Ma.-% [70].

Durch den Stickstoff wird beim Carbonitrieren das Austenitgebiet erweitert. Dies wird durch Untersuchungen von Prenosil belegt, siehe Abb. 2.8. Der Stickstoff führt dazu, dass der Austenit umwandlungsträger ist [73]. Dadurch können Stähle, die carbonitriert werden, bei geringeren Härtetemperaturen abgeschreckt werden. Dieser Aspekt kann zu geringeren Maß- und Formänderungen der Komponenten führen.

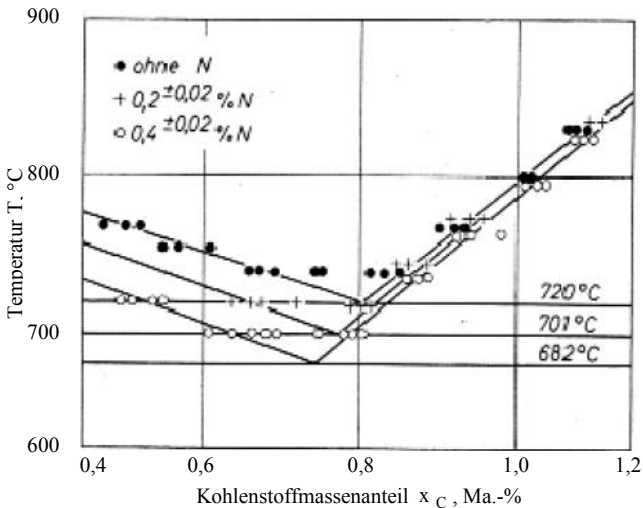


Abb. 2.8: Einfluss der Stickstoffkonzentration auf das Austenitgebiet und die Lage der GOS- und SE-Linien im Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm [74].

Bei der Anreicherung der Randschicht mit Kohlenstoff und Stickstoff während des Carbonitrierens kann es zur Ausbildung von Poren kommen. Diese sind vornehmlich auf den Korngrenzen als dunkles Netzwerk in einem mikroskopischen Querschliff zu finden. Von Prenosil [75] durchgeführte Untersuchungen an carbonitrierten Proben zeigten, dass diese dunklen Gefügebestandteile mit molekularem Stickstoff gefüllt sind. Diese bilden sich durch die Rekombination von gelöstem Stickstoff. Untersuchungen weiterer Autoren zur Kohlenstoff- und Stickstofflöslichkeit konnten ebenfalls aufzeigen, dass es bei einer nicht optimalen Prozessführung beim Carbonitrieren zu

einer Bildung von Poren kommen kann [72, 76-80]. Eine Ursache für die Porenbildung ist, dass bei der Anreicherung des Austenits mit Kohlenstoff und Stickstoff die Sättigungsgrenze überschritten wird. Darüber hinaus kann es durch eine Rekombination von gelöstem Stickstoff zur Bildung von molekularem Stickstoff N_2 an Gefügestörstellen kommen. Die Bildung von Poren führt zu einer Reduzierung der Beanspruchbarkeit der Randschicht [80] und sollte durch eine angepasste Prozessführung vermieden werden.

Davies und Smith's [72] Untersuchungen zeigen den Zusammenhang zwischen Porenbildung, dem Kohlenstoffpegel, der Ammoniakzugabemenge sowie der Prozesstemperatur, Abb. 2.9. Daraus geht hervor, dass z. B. für eine Prozesstemperatur von 925 °C und bei 5 % Ammoniakzugabe eine Stickstoffkonzentration von kleiner 0,25 Ma.-% eingestellt werden soll, um die Bildung von Poren zu vermeiden.

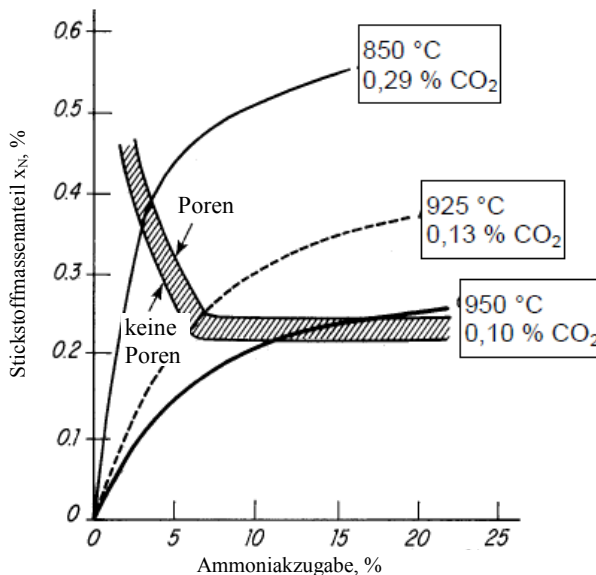


Abb. 2.9: Einfluss der Ammoniakzugabe auf die resultierende Stickstoffkonzentration und die Bildung von Poren in Folienproben [72].

Das Prozessgas-Carbonitrieren bei Atmosphärendruck ist ein seit Jahrzehnten etabliertes Wärmebehandlungsverfahren, mit dem die Härtebarkeit, Verschleißbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit der behandelten Werkstoffe verbessert wird [2]. Ausführliche Untersuchungen zum Einfluss von Kohlenstoff und Stickstoff auf die Eigenschaften carbonitrierter Bauteile wurden von Prenosil [81] durchgeführt. Darüber hinaus wird durch die Anreicherung der Randschicht mit Stickstoff die Martensitstarttemperatur M_s reduziert. Eine Stickstoffkonzentration von 0,1 Ma.-% führt zu einer Absenkung von M_s um ca. 18 °C [73].

Slycke hat den Einfluss der Prozessparameter und der Wechselwirkungen zwischen den gelösten Kohlenstoff- und Stickstoffatomen untersucht. Er hat einen Ansatz zur Berechnung von Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofilen erarbeitet, mit dem eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Profilen erzielt wurde [10, 65].

Beim klassischen Carbonitrieren unter Atmosphärendruck besteht die Gefahr der Randoxidation der Bauteiloberflächen durch Sauerstoff. Beispielhaft ist in Abb. 2.10 der oberflächennahe Bereich eines Probekörpers mit Randoxidation dargestellt. Durch diese Schädigung der Oberfläche wird die Beanspruchbarkeit der jeweiligen Bauteile reduziert.

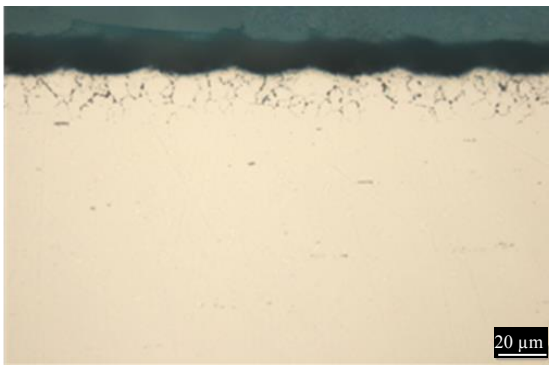


Abb. 2.10: Randoxidation eines Probekörpers bei einer Wärmebehandlung unter Atmosphärendruck; innere Oxidation entlang der Korngrenzen.

Die oxidierte Randschicht muss je nach späterer Beanspruchung der Oberfläche nachträglich entfernt werden. Bei komplexen Bauteilgeometrien, wie beispielsweise Tieflochbohrungen oder Bohrungsverschneidungen, ist eine Nachbearbeitung aufwändig oder gar nicht möglich. Eine Möglichkeit zur Vermeidung dieser unerwünschten Randoxidation ist das Carbonitrieren im Niederdruckbereich. Auf diese Verfahrensvariante soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

2.2.2 Niederdruckcarbonitrieren

Gegenüber dem Prozessgascarbonitrieren ist das Niederdruckcarbonitrieren, wie das Niederdruckaufkohlen, ein gepulstes Verfahren [5, 6, 82], und die Stickstoff- und die Kohlenstoffaufnahme erfolgen nicht notwendigerweise gleichzeitig. Charakteristisch für dieses Verfahren sind Aufkohlungs- und Aufstickungspulse mit jeweils anschließenden Diffusionsphasen, Abb. 2.11 [83-86]. Hier werden in der Regel Acetylen und Ammoniak verwendet.

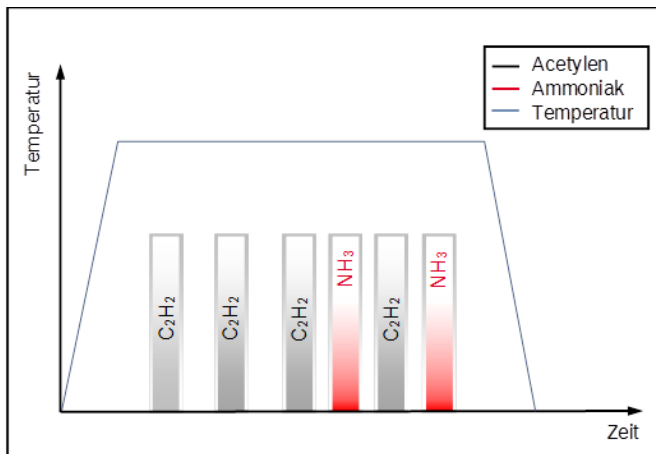


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Niederdruckcarbonitrierens [8].

Darüber hinaus bietet ein Vakuumverfahren mit Hochdruckgasabschreckung gegenüber einem Atmosphärenprozess mit Ölabschreckung die Möglichkeit, den nachfolgenden Reinigungsschritt wegfällen zu lassen. Dies ermöglicht somit eine weitere Verkürzung der Prozesskette.

Dabei unterscheiden sich die Verfahrensvarianten in der Reihenfolge der Pulsangebote von Kohlenstoff- und Stickstoffdonatoren. Zum einen werden Aufkohlungsphasen im Wechsel mit Diffusionsphasen eingestellt, und abschließend wird vor dem Abschrecken der Bauteile aufgestickt [83, 84]. In eigenen Untersuchungen werden auch Wechsel zwischen Aufkohlungs- und Aufstickungsphasen durchgeführt [8]. Goldsteinas [86] hat darüber hinaus auch Ammoniak zwischen zwei Aufkohlungspulsen angeboten.

Für steigende Prozesstemperaturen wurde eine Erniedrigung der resultierenden Randstickstoffkonzentration und für größer werdenden Ammoniakpartialdruck eine Erhöhung der Randstickstoffkonzentration gefunden [23, 83, 84]. Diese Ergebnisse konnten durch eigene Untersuchungen an den Einsatzstählen 18CrNi8 und 20MnCrS5 bestätigt werden [8]. Mit steigendem Legierungselementgehalt wird die Stickstoffkonzentration erhöht [83, 87].

Durch den im Vergleich zum Niederdruckaufkohlen zusätzlich in die Randschicht eingebrachten Stickstoff wird eine erhöhte Härbarkeit, Verschleiß- und Temperaturbeständigkeit erzielt [86, 88, 89].

Goldsteinas [86] fand bei der Untersuchung der Mikrostruktur eines carbonitrierten 29MnCr5 feine Ausscheidungen, die auf eine Festigkeitssteigerung hindeuten. An Umlaufbiegeversuchen konnten Verbesserungen von bis zu 17 % gegenüber einem im Niederdruck aufgekohlten Zustand ermittelt werden [86]. Wird die Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff und Stickstoff überschritten, kommt es zur Bildung von Ausscheidungen. Für carbonitrierte Probekörper aus 20MnCrS5 konnten diese im Querschliff in fein verteilter Form nachgewiesen werden [90], Abb. 2.12.

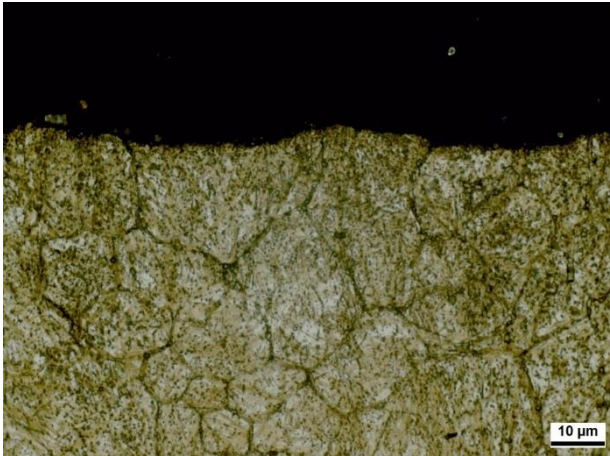


Abb. 2.12: Querschliff eines Probekörpers aus dem Werkstoff 20MnCr5S5 niederdruckcarbonitriert bei 940 °C. Rundprobe carbonitriert mit einer martensitischen Mikrostruktur, Restaustenit und feinen Carbonitridausscheidungen [90].

Franke [91] bestimmte mittels Mikrosondenmessung die chemische Zusammensetzung niederdruckcarbonitrierter Randschichten. Es zeigte sich eine vermehrte Anhäufung der Legierungselemente Chrom und Stickstoff auf den Korngrenzen, die Hinweise auf die Bildung von Chromnitridausscheidungen liefern, siehe Abb. 2.13. Durch eine nicht optimale Prozessführung kann lokal eine Bildung von chromreichen Ausscheidungen, wie z.B. Chromnitriden, an den Korngrenzen stattfinden. Infolge davon verarmt die umgebende Eisenmatrix an Chrom in diesem Bereich [90].

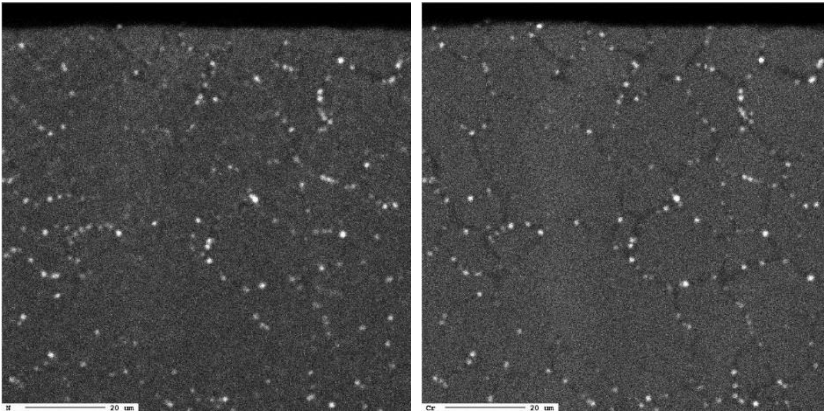


Abb. 2.13: Mikrosondenmessung der chemischen Zusammensetzung einer niederdruckcarbonitrierten Probenoberfläche zur Ermittlung der Elementverteilung von Stickstoff (links) und Chrom (rechts) [91].

Darüber hinaus wurde bei der Analyse von niederdruckcarbonitrierten Probekörpern festgestellt, dass es bei voneinander getrennten Kohlenstoff- und Stickstoffangebotsphasen zu einer Beeinflussung des Kohlenstoffkonzentrationsprofils kommt. Durch den eingebrachten Stickstoff wird die Kohlenstoffaktivität in Randnähe erhöht. Dadurch diffundiert der Kohlenstoff weiter ins Bauteil, und es bildet sich ein Kohlenstoffkonzentrationsplateau im oberflächennahen Bereich aus, siehe Abb. 2.14. Dieser Effekt wird als sogenannte Bergauf-Diffusion bezeichnet [16].

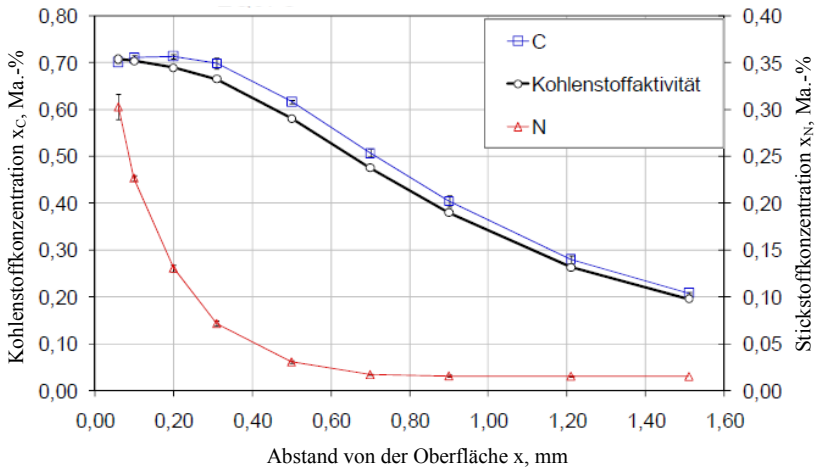


Abb. 2.14: Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile, sowie die berechnete Kohlenstoffaktivität eines niederdruckcarbonitrierten Einsatzstahls [23].

2.3 Ammoniak als Nitriermedium

Als Stickstoffdonator beim Carbonitrieren wird im allgemeinen Ammoniak verwendet. Cyanidische Bäder werden aufgrund der toxischen Wirkung heute nicht mehr verwendet. Daher wird in diesem Abschnitt auf dieses Prozessgas näher eingegangen. Kurabe [92] hat den Zerfall von Ammoniak auf oxidierten Oberflächen während des Carbonitierens untersucht. Er konnte den Nachweis führen, dass die Zerfallsrate von Ammoniak proportional zur Stickstoffaktivität der Atmosphäre ist. Mit steigender Prozesstemperatur beim Carbonitrieren wird der Ammoniakanteil reduziert, Abb. 2.15.

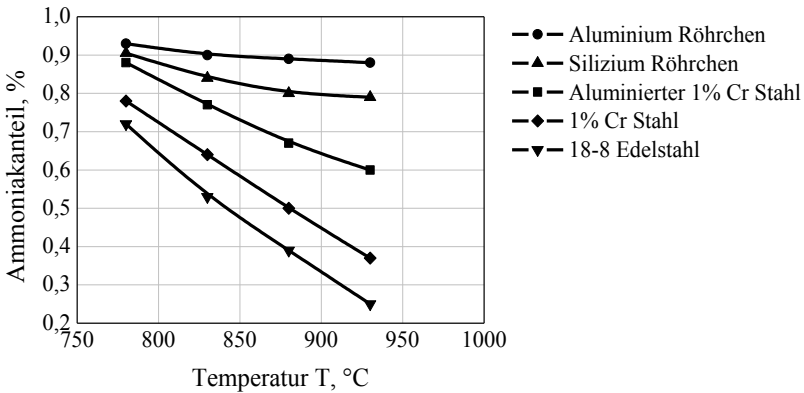


Abb. 2.15: Einfluss der Prozesstemperatur und des Werkstoffs auf den Ammoniakzerfall beim Gascarbonitrieren bei einer Ammoniakzugabe von 0,8 % zum Aufkohlungsgas bestehend aus 31 % H₂, 24 % CO₂ und 45 % N₂ [92].

Grabke [93-95] führte umfangreiche Untersuchungen zum Verhalten von Ammoniak und von Stickstoff in ferritischem und in austenitischem Eisen durch. Dabei wurde erarbeitet, die Desorption ist, siehe Gleichung (2. 11). Diese ist der am langsamsten ablaufende der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Ammoniakzerfall auf Eisen die Rekombination von Stickstoffatomen zu molekularem Stickstoff, die sogenannte Teilschritt und stellt somit den für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit entscheidenden Schritt dar.



Global zerfällt Ammoniak nach Gleichung (2. 12) zu atomarem Stickstoff und zu molekularem Wasserstoff.



Ammoniak wird als Stickstoffdonator sowohl beim Nitrieren im Temperaturbereich von 420-580 °C als auch bei Temperaturen über 780 °C verwendet.

Dabei wird Ammoniak mittels einer stufenweisen Dehydrierung katalytisch an der Bauteiloberfläche zersetzt, siehe Gleichung (2. 12 a-c) [93-95].



Im Anschluss erfolgt das Lösen des adsorbierten Stickstoffatoms auf die Zwischengitterplätze nach Gleichung (2. 13):



Für die Stickstoffdesorption nach Gleichung (2. 11) müssen 2 adsorbierte Stickstoffatome zu molekularem Stickstoff rekombinieren, wobei dieser im Anschluss wieder in die Gasphase übergeht.

3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden die Versuchsapparaturen zum Aufsticken und Carbonitrieren von Stahlprobekörpern mit den dazugehörigen Versuchsaufbauten vorgestellt. Die verwendeten Werkstoffe und die daraus hergestellten Probekörper werden in Abschnitt 3.2 beschrieben. Anschließend wird auf die Versuchsdurchführung sowie auf die Versuchsauswertung näher eingegangen. Zum Abschluss des Kapitels werden die zur Charakterisierung der wärmebehandelten Probekörper angewandten Methoden vorgestellt.

3.1 Aufbau der Versuchsanlagen

Für die experimentellen Untersuchungen wurden zwei Versuchsapparaturen eingesetzt. Die Untersuchungen zur Beschreibung der Stofftransportvorgänge von Stickstoff im Stahl wurden an zylindrischen Probekörpern in einer Thermowaage (TGA) am Engler-Bunte-Institut des KIT durchgeführt. Bei dieser Versuchsapparatur beträgt der Betriebsdruck anlagenbedingt 1 bar. Zur Realisierung der gewünschten Ammoniakpartialdrücke unterhalb des Drucks von 1 bar wurde daher ein Argon-Ammoniak-Gemisch eingesetzt.

An einem industriellen Einkammer-Vakuumofen wurden Untersuchungen zum Niederdruckcarbonitrieren unter großtechnischen Bedingungen in der Versuchshärterei der Robert Bosch GmbH in Schwieberdingen durchgeführt. Die mit Hilfe der TGA-Experimente entwickelten mathematischen Ansätze zur Beschreibung des Stofftransports sollten mit diesen Versuchen validiert und auf reale Niederdruckbedingungen übertragen werden. Die durch das Niederdruckcarbonitrieren an Probekörpern eingestellten Werkstoffzustände wurden mit den Ergebnissen der Werkstoffzustände von niederdruckaufgekohlten Probekörpern verglichen.

3.1.1 Thermowaage

Zur Untersuchung der Massenzunahme von Probekörpern aus Stahl wurde eine Thermowaage der Fa. NETZSCH GmbH & Co. Holding KG (Modell STA-409 CD) verwendet. Sie ist auf eine maximale Masse der Probekörper von 18 g limitiert, ihre Empfindlichkeit beträgt plus/minus 5 μg . Eine Gasdosiereinheit, an der bis zu 6 Gasflaschen angeschlossen werden können, ist der Thermowaage vorgeschaltet. Eine Gasanalytik komplettiert den Versuchsaufbau, der in Abb. 3.1 dargestellt ist.

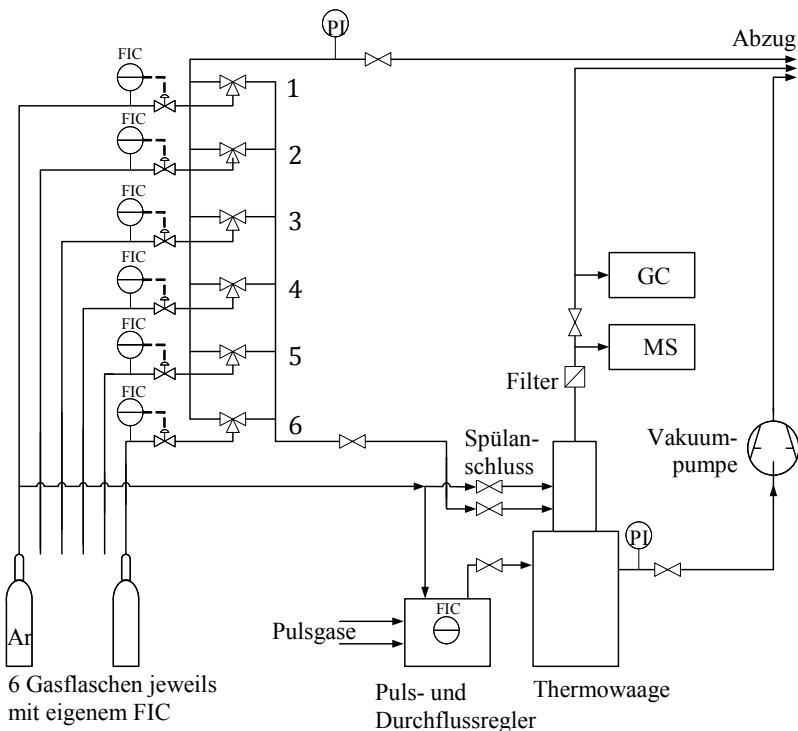


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Thermowaage mit dazugehöriger Gaszufuhr und Gasanalytik, bestehend aus Gaschromatograph (GC) und Massenspektrometer (MS).

In der Gasdosiereinheit werden alle für die Versuche benötigten Gase vorge-mischt. Das jeweilige Mischungsverhältnis der Pulsgase wird über Massen-durchflussregler (FIC) eingestellt. Die Waagenspülung mit Argon erfolgt über eine weitere Nebenleitung. Wird die Thermowaage während eines Versuchs aufgeheizt oder abgekühlt, dann wird in dieser Phase Wasserstoff dem Argon hinzugegeben. Mit einer ölfrei fördernden Vakuumpumpe des Typs BOC Edwards XDS5-S wird die Apparatur vor den Versuchen evakuiert.

Die aus Druckgasflaschen entnommenen Gase hatten die in Tab. 3.1 angege-benen Reinheiten.

Tab. 3.1: Reinheit der verwendeten Gase [96, 97].

Gas	Reinheit, %
Argon 5.0	≥ 99,999
Helium 4.6	≥ 99,996
Ammoniak 5.0	≥ 99,999
Acetylen 2.6	≥ 99,6
Wasserstoff 5,0	≥ 99,999

Der Aufbau der Thermowaage ist in Abb. 3.2 (links) abgebildet. Die haupt-sächlichen Komponenten der Thermowaage sind der Reaktor mit einem Durchmesser von 28 mm, der Probenhalter und die in der heißen Zone liegenden Hitzeschilde, die im Gaseintrittsbereich der Anlage positioniert sind. Alle diese Komponenten bestehen aus Korund (Al_2O_3).

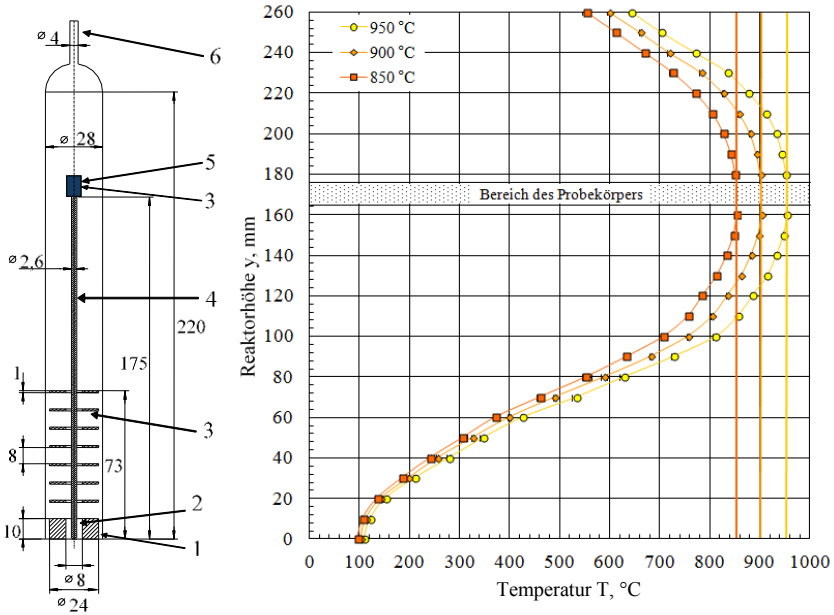


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des Reaktors der Thermowaage (links) bestehend aus den Hauptkomponenten äußerer (1) und innerer Gaseintritt (2), Hitzeschilde (3), Probenhalterung (4) mit Probekörper (5), und Gasaustritt (6) und Temperaturprofile entlang des Reaktors der Thermowaage (rechts) für die Temperaturen 850, 900 und 950 °C bei einem Argondurchfluss von 9 l/h (NTP).

Die maximale Betriebstemperatur der Anlage beträgt 1600 °C. Der Probenhalter ist mit einem Thermoelement, Typ S, für die direkte Bestimmung der Temperatur des Probekörpers ausgerüstet. Im unteren Bereich des Probenhalters sind sieben kreisförmige Hitzeschilde angebracht. Die Retorte wird von außen elektrisch beheizt, wobei die Behandlungstemperatur über die am Probenhalter gemessene Temperatur geregelt wird. Die Heizraten können von 5 bis 30 K/min variiert werden.

Über einen Ringspalt wird vom unteren Ende des Reaktors Argon als Schutzgas für die Wägeeinrichtung eingeleitet. Als Prozessgas wird ein Ammoniak-Argon-Gemisch über einen zweiten, äußeren Ringspalt, ebenfalls von unten, zugeführt.

Das Gas strömt an den Hitzeschutzschilden vorbei und erwärmt sich auf die gewünschte Behandlungstemperatur. Um die Temperaturverteilung längs der Reaktorwand für die mathematische Modellierung berücksichtigen zu können, wurden Temperaturprofile für die gewünschten Prozesstemperaturen 850, 900 und 950 °C aufgenommen. Die in der Retorte ermittelten Temperaturprofile sind in Abb. 3.2 (rechts) dargestellt. Im Bereich des Probekörpers herrscht eine annähernd konstante Temperatur.

Die Volumenströme der Prozessgase können in einem Bereich von 3 bis 9 l/h (NTP) eingestellt werden. Nach dem Passieren der Hitzeschilde erreicht das Prozessgas den Bereich des Probekörpers. Das Strömungsverhalten des Prozessgases im Reaktor kann als laminare Durchströmung mit starker Rückvermischung beschrieben werden [98, 99].

Die Gasanalytik besteht aus einem Online-Massen-Spektrometer (MS) der Fa. InProcess-Instruments (IPI), Typ GAM 40. Das MS ermöglicht eine quasikontinuierliche Analyse der Gaszusammensetzung. Darüber hinaus kann die Abgaszusammensetzung mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) des Typs CP 4900 der Fa. VARIAN Inc. diskontinuierlich analysiert werden. Die Empfindlichkeit des GC liegt im ppm-Bereich. Die Abgasleitungen werden auf eine Temperatur von 200 °C geregelt, um eine Kondensation von Pyrolyseprodukten zu vermeiden.

3.1.2 Industrieller Einkammer-Vakuumofen

In einem industriellen Einkammer-Vakuumofen der Bauart VUTK der Fa. Ipsen International GmbH, siehe Abb. 3.3, wurden Carbonitrierversuche im Niederdruckbereich durchgeführt. Mit den Versuchen in dieser Anlage wurde das mathematische Modell validiert. Des Weiteren wurde der Einfluss des zusätzlich in den Werkstoff eingebrachten Stickstoffs beim Carbonitrieren

gegenüber dem Aufkohlen im Niederdruck auf die resultierende Materialeigenschaften untersucht.

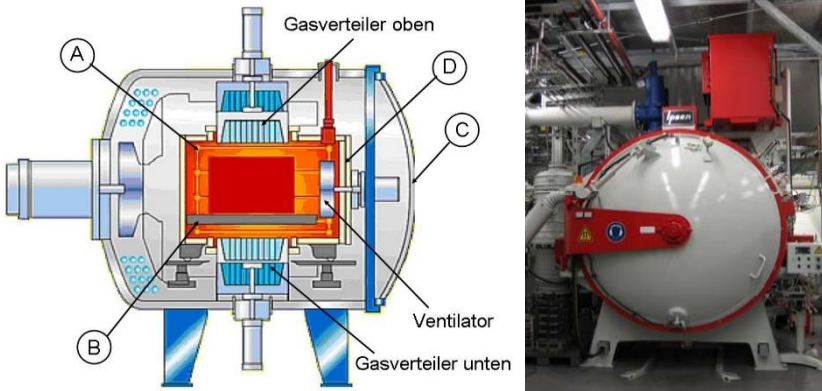


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des Einkammer-Vakuumofens [100], Typ VUTK, mit Hochdruckgasabschreckung, bestehend aus Heizung (A), Chargenträger (B), Isolierung, Heizkammertür (D) und Einspeisungsvorrichtung der Prozessgase (links) sowie die Anlage der Versuchshärterei der Robert Bosch GmbH in Schwieberdingen (rechts).

Für die Versuche wurden die aus Druckgasflaschen entnommenen Prozessgase Ammoniak, Acetylen und Wasserstoff mit den in Tab. 3.2 angegebenen Reinheiten verwendet.

Tab. 3.2: Reinheit der verwendeten Gase [96].

Gas	Reinheit, %
Ammoniak 3.8	≥ 99,98
Acetylen 2.6	≥ 99,6
Wasserstoff 5.0	≥ 99,999

3.2 Werkstoffe und Probekörper

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe vorgestellt. Danach wird auf die eingesetzten Probekörpergeometrien und deren Herstellung eingegangen.

3.2.1 Werkstoffe

Ausgangsmaterialien für die Probekörper sind die beiden niedriglegierten Einsatzstähle 18CrNi8, Materialnummer 1.5920 nach DIN EN 10025 und 20MnCrS5, Materialnummer 1.7149. Diese Einsatzstähle sind in der Industrie weit verbreitet und werden z. B. bei Diesel-Einspritz-Komponenten eingesetzt. Die chemischen Zusammensetzungen beider Einsatzstähle sind in Tab. 3.3 dargestellt.

Tab. 3.3: Chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials der niedriglegierten Stähle 18CrNi8 und 20MnCrS5 nach DIN EN10025 Spezifikation sowie die dazugehörigen Schmelzanalysen.

Material	Zusammensetzung in Ma.-%						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
18CrNi8 nach DIN	0,15- 0,20	0,15- 0,40	0,40- 0,60	< 0,035	< 0,035	1,80- 2,10	1,80- 2,10
18CrNi8 Schmelzanalyse	0,18	0,17	0,56	0,009	0,011	1,96	2,00
20MnCrS5 nach DIN	0,17- 0,22	< 0,40	1,10- 1,40	< 0,035	< 0,035	1,00- 1,30	-
20MnCrS5 Schmelzanalyse	0,20	0,15	1,27	0,009	0,011	1,26	0,14

Beide Ausgangsmaterialien sind nahezu untexturiert wie aus Abb. 3.4 zu entnehmen ist. Dies ist auf das nach der Stahlherstellung durchgeführte Normalglühen und anschließende Anlassen, zur Einstellung der Festigkeit,

zurückzuführen. Die Messungen wurden mit einem Philips X'Pert MRD mit $\text{Co-K}\alpha$ Strahlung am (211) Reflex durchgeführt. Der Winkel Phi wurde von $0\text{-}360^\circ$ in Schritten von 2° und 2 s Messzeit pro Schritt und der Winkel Psi von $0\text{-}90^\circ$ in Schritten von 1° gemessen.

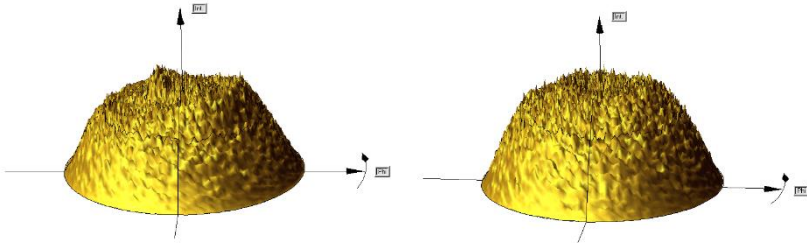


Abb. 3.4: Mittels XRD an den beiden Ausgangsmaterialien, 18CrNi8 (links) und 20MnCrS5 (rechts) gemessene Intensitäten, die in 211 Polfiguren dargestellt sind, weisen keine Vorzugsorientierung und somit keine Textur auf.

In Abb. 3.5 ist ein repräsentativer Ausschnitt des vorliegenden Gefüges der Ausgangswerkstoffe abgebildet. Beide Einsatzstähle weisen ein ferritisch-perlitisches Gefüge auf.

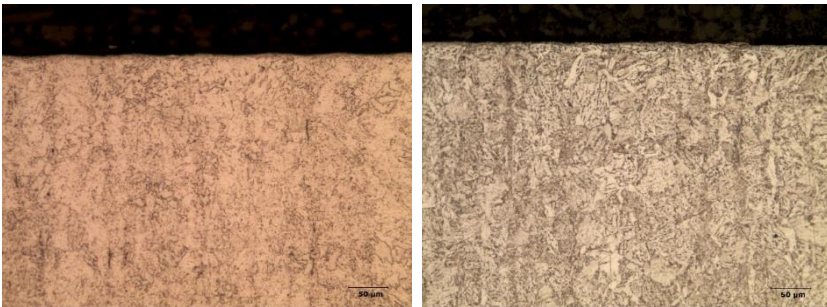


Abb. 3.5: Ferritisch-perlitisches Ausgangsgefüge sowohl beim Einsatzstahl 18CrNi8 (links) als auch beim 20MnCrS5 (rechts).

3.2.2 Probekörper

Es wurden zylindrische Probekörper für die Untersuchungen in der Thermowaage aus Stangenmaterial gefertigt, die eine Länge und einen Durchmesser von jeweils 10 mm aufweisen. Mittig ist eine Bohrung mit 2,5 mm Durchmesser für die Aufnahme auf der Probenhalterung angebracht, Abb. 3.6. Die Messposition der chemischen Analyse nach einer Wärmebehandlung mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) ist mit einem Pfeil in der Zeichnung markiert.

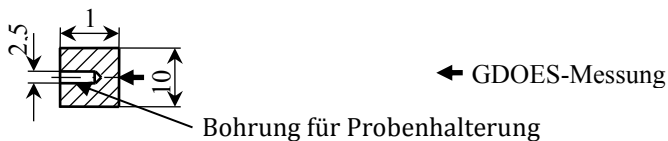


Abb. 3.6: Abmessungen der Probekörper für die Untersuchungen in der Thermowaage.

Für die Untersuchungen im Einkammer-Vakuumofen wurden aus dem gleichen Stangenmaterial zylindrische Probekörper mit einer Länge von 100 mm und einem Durchmesser von 28 mm angefertigt. Zur Untersuchung der Härtung von Bohrungen wurden die gleichen Zylinder mit je einer Bohrung von 4 mm Durchmesser und 24 mm Länge versehen, siehe Abb. 3.7, wodurch sich ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 6 ergibt.

Für die gebohrten Probekörper wurde ein Zylinder mit Durchgangsbohrung mit einem Deckel verschweißt. Dieser Aufbau soll die spätere Analyse mittels Glimmentladungsspektrometer zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile an der Stirnseite des Deckels und in der Mitte am Bohrungsgrund ermöglichen. Die Messposition der chemischen Analyse nach einer Wärmebehandlung mittels GDOES ist mit einem Pfeil in der Zeichnung markiert.

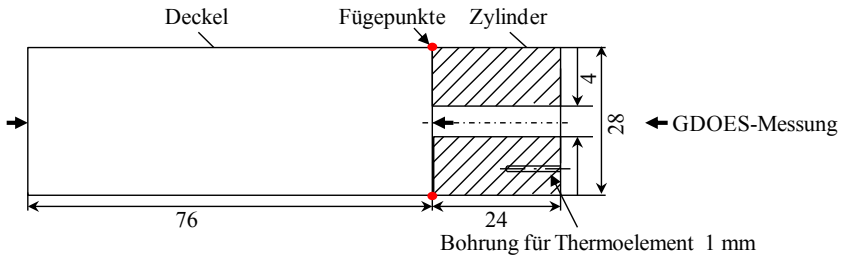


Abb. 3.7: Abmessungen der Probekörper für die Wärmebehandlungsversuche im Einkammer-Vakuumofen. Der Probekörper weist eine zusätzliche Thermoelementbohrung zur Messung der Temperatur der Probe während der thermochemischen Wärmebehandlung auf.

Für die Schwingfestigkeitsuntersuchungen wurden Schwingproben aus den beiden Einsatzstählen 18CrNi8 und 20MnCrS5 hergestellt. Es wurden Rundproben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 80 mm angefertigt. Der Kerbradius beträgt 1 mm und die Kerbe weist einen Winkel von 90° auf. Die Schwingprobe ist in Abb. 3.8 abgebildet. Nach der Wärmebehandlung wurden die Probekörper ausschließlich im Einspannbereich nachbearbeitet. Der Kerbgrund wird dem gegenüber keiner weiteren Bearbeitung unterzogen.

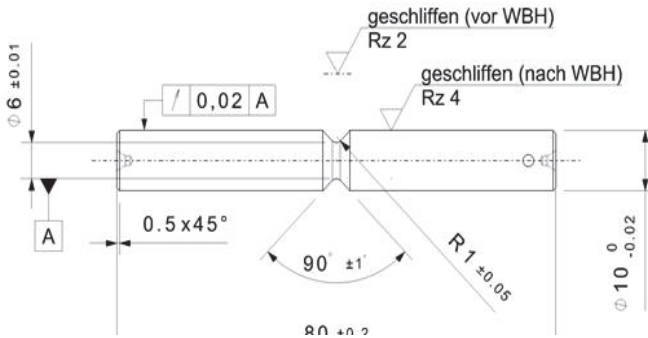


Abb. 3.8: Abmessungen der Probekörper für die Schwingfestigkeitsuntersuchungen.

Darüber hinaus wurden Ronden als Probekörper der Wärmebehandlung der Schwingfestigkeitsproben beigelegt. Diese hatten einen Durchmesser von 28 mm und eine Dicke von 3 mm, siehe Abb. 3.9. An diesen Proben wurde Werkstoffkenngrößen wie z. B. Restaustenit, Eigenspannungen sowie Härtemessungen und Gefügeanalysen durchgeführt.

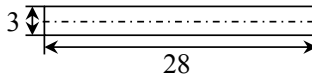


Abb. 3.9: Abmessungen der Probekörper aus dem Werkstoff 18CrNi8 für die Wärmebehandlungsversuche im Einkammer-Vakuumofen.

3.3 Versuchsdurchführung

Die Aufstickungsversuche in der Thermowaage bestehen aus Aufheiz-, Halte-, Aufstickungs- und Abkühlphase. Ein Abschrecken der Stahlproben ist dort nicht möglich. Bei den Untersuchungen im Einkammer-Vakuumofen erweitert sich die Prozessabfolge um Aufkohlungs- und Evakuierphasen und das abschließende Abschrecken der Proben mit bis zu 10 bar Stickstoff, um eine martensitische Härtung zu erreichen. Die durchgeführten Versuche werden in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

3.3.1 Versuchsdurchführung Thermowaage

Die Versuche in der Thermowaage wurden unter den in Tab. 3.4 aufgeführten Bedingungen durchgeführt. Im Temperaturbereich von 850 bis 950 °C besitzen die Stähle eine austenitische Gitterstruktur. Als Stickstoffdonator wurde für die Untersuchungen Ammoniak verwendet. Die Versuche mit dem zweiten Werkstoff, 20MnCrS5, dienen zur Überprüfung der Übertragbarkeit des aufgestellten Modells.

Tab. 3.4: Versuchsmatrix der Aufstickungsversuche der Einsatzstähle 18CrNi8 und 20MnCrS5.

Prozessparameter	18CrNi8	20MnCrS5
Temperatur T, °C	850 / 900 / 950	850
Ammoniakdruck p_{NH_3} , mbar	10 / 20 / 30	10 / 20 / 30

Vor jedem Versuch in der Thermowaage wurde die Retorte mit einem Volumenstrom von 9 l/h bestehend aus Argon mit einem Ammoniakpartialdruck von 30 mbar über eine Dauer von 3600 s konditioniert. Mit diesem Vorprozess soll der Einfluss der Reaktorwand auf den Ammoniakumsatz reduziert werden.

Die Probekörper werden vor dem Einsetzen in die Waage mit Aceton gereinigt, getrocknet und anschließend gewogen. Die Probe wird dann auf dem Probekörperhalter positioniert. Nach dem Verschließen der Anlage wird diese auf Dichtheit geprüft. Im Anschluss wird der Reaktor zusammen mit dem Probekörper auf die jeweilige Aufstickungstemperatur erhitzt. Es werden definierte Heizraten in der Abfolge 5, 10, 30 und 10 K/min eingestellt. Damit soll die gewünschte Temperatur möglichst schnell und mit minimalem Überschwingen erreicht werden. Während der Aufheizdauer wird der Reaktor mit einem Argon-Wasserstoff-Gemisch gespült. Der Wasserstoffanteil dient zur Reduzierung von Oberflächenoxid [101] und beträgt 3,4 %. Beim Erreichen von 800 °C wird die Wasserstoffzugabe abgeschaltet. Es wird weiterhin mit einem Argonspülstrom, der dem Gesamtvolumenstrom der Aufstickungsphase von 9 l/h entspricht, gespült. Durch eine Haltephase von 600 s wird eine gleichmäßige Temperatur für den kompletten Probekörper sichergestellt.

An die Haltephase schließt sich eine Nitrierphase an. Dafür wird der Ammoniakvolumenstrom an der Gasdosiereinheit zugeschaltet und gleichzeitig der Argonvolumenstrom entsprechend des Ammoniakvolumenstroms reduziert. Während der Nitrierphase wird die Zusammensetzung des Argon-Ammoniak-Gemischs konstant gehalten. Nach 1200 s Nitrierdauer wird der Ammoniakvolumenstrom abgeschaltet und der Argonvolumenstrom wieder

entsprechend erhöht. Dem schließt sich eine zweite Haltephase mit einer Dauer von 300 s an. Danach wird mit einer Rate von 15 K/min abgekühlt. Beim Erreichen einer Temperatur von 800 °C erfolgt die Zugabe von Wasserstoff, um eine Bildung von Oxiden bei weiterer Abkühlung zu vermeiden.

Die Zeit-Temperaturfolge der gesamten Wärmebehandlung ist für eine Versuchstemperatur von 850 °C über der Prozessdauer t_p in Abb. 3.10 dargestellt.

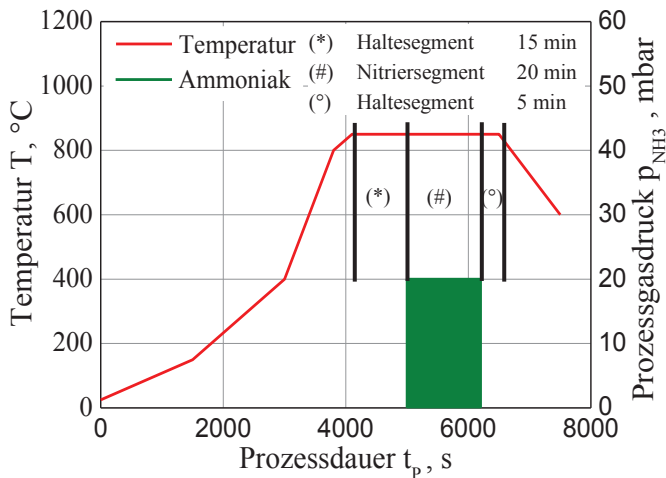


Abb. 3.10: Zeit-Temperatur-Verlauf für einen Aufstickungsversuch in der TGA, bestehend aus Erwärmungs-, Halte-, Nitrier- und Abkühlphasen, exemplarisch für einen Ammoniakpartialdruck von 20 mbar.

3.3.2 Versuchsdurchführung industrieller Einkammer-Vakuumofen

Die Untersuchungen in einem industriellen Einkammer-Vakuumofen dienen zur Verifikation des aufgestellten mathematischen Modells. Dazu werden Carbonitrierversuche im Niederdruck durchgeführt. Im Anschluss werden die berechneten und die experimentell ermittelten Konzentrationsprofile mitei-

einander verglichen. Gegenüber den Versuchen in der TGA, mit einem Gesamtdruck von 1000 mbar, werden in dieser Anlage Prozessgasdrücke kleiner 30 mbar eingestellt.

Der prinzipielle Ablauf der Wärmebehandlungsversuche setzt sich aus Aufheiz-, Halte-, Aufstickungs-, Aufkohlungs- und Abkühlphasen zusammen. Die Zeit-Temperaturfolge der Niederdruckcarbonitrierversuche ist in Abb. 3.11 abgebildet. Die Versuche wurden bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C durchgeführt. Die Chargenoberfläche betrug jeweils 1 m². Die Dauer der Aufstickungs-, Aufkohlungs- und Evakuierphasen sind in Tab. 3.5 dargestellt.

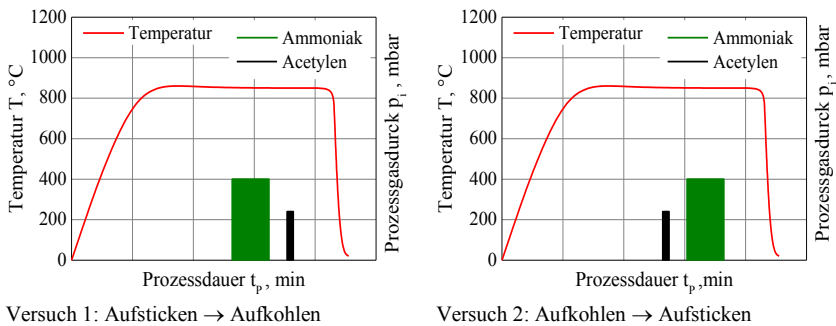


Abb. 3.11: Zeit-Temperatur Verlauf der Niederdruckcarbonitrierversuche mit Gaswechsel von Ammoniak und Acetylen und umgekehrt, durchgeführt bei einer Temperatur von 850 °C.

Bei Versuch 1 beginnt die Angebotsphase mit einem Aufstickungssegment gefolgt von einem Aufkohlungssegment. Zwischen diesen beiden Segmenten wurde die Behandlungskammer evakuiert, um die Bildung von HCN zu vermeiden. Für das Aufsticken wurde ein Ammoniakdruck von 20 mbar und ein Durchfluss von 2000 l/h verwendet. Das Aufkohlen erfolgte bei 6 mbar Acetylendruck und einem Durchfluss von 600 l/h. Vor dem Hochdruckgasabschrecken mit 10 bar Stickstoff wurde eine sogenannte Diffusionsphase eingelegt.

In Versuch 2 laufen Aufstickungs- und Aufkohlungsphasen in umgekehrter Reihenfolge ab. Es wurden die gleichen Durchflussmengen und Drücke für Ammoniak und Acetylen wie in Versuch 1 verwendet. Die beschriebenen Versuchsabläufe sind in Tab. 3.5 zusammengefasst dargestellt.

Tab. 3.5: Versuchsmatrix der Niederdruckcarbonitrierversuche mit den dazugehörigen Aufkohlungs-, Aufstickungs- und Diffusionssegmenten.

	1. Segment	2. Segment	3. Segment	4. Segment
Versuch 1	Ammoniak 30 min	Evakuieren 15 min	Acetylen 5 min	Evakuieren 30 min
Versuch 2	Acetylen 5 min	Evakuieren 15 min	Ammoniak 30 min	Evakuieren 30 min

In Versuch 3 wurde das Carbonitrierverhalten von komplexeren Geometrien, wie z. B. Sacklochbohrungen untersucht. An den carbonitrierten Probekörpern sollten Kohlenstoffkonzentrationen von ca. 0,7 Ma.-% und Stickstoffkonzentrationen von ca. 0,3 Ma.-% eingestellt werden. Die dafür vorgesehenen zylindrischen Probekörper wurden im Ofen so positioniert, dass sich die Bohrung auf der strömungsabgewandten Seite befindet. Die Anströmung der Probekörper mit Aufkohlungs- und Aufstickungsdonatoren erfolgte durch das rechte Düsenfeld der Anlage. Dieses befindet sich gegenüber dem Gasauslass, der auf der linken Seite positioniert ist. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.12 und der Versuchsablauf in Abb. 3.13 dargestellt. Die Dauern der Aufkohlungs- und Aufstickungssegmente sind nicht maßstäblich dargestellt.

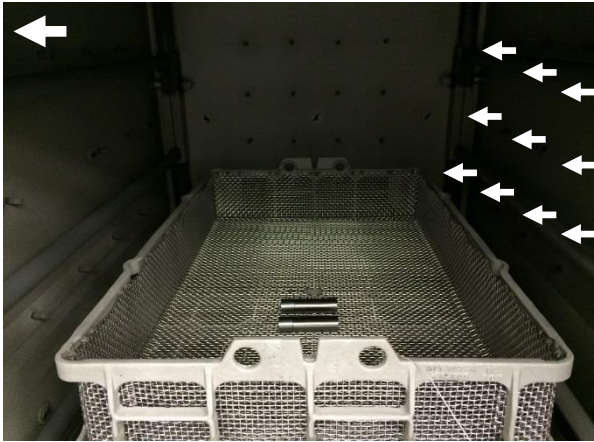


Abb. 3.12: Versuchsaufbau für den Niederdruckcarbonitrierversuch an zylindrischen Probekörpern mit Bohrungsgeometrien. Darstellung des Chargenaufbaus und der Positionierung der Probekörper mit Bohrungsgeometrie sowie der Gaseintrittsöffnungen und des Gasauslasses im Einkammer-Vakuumofen.

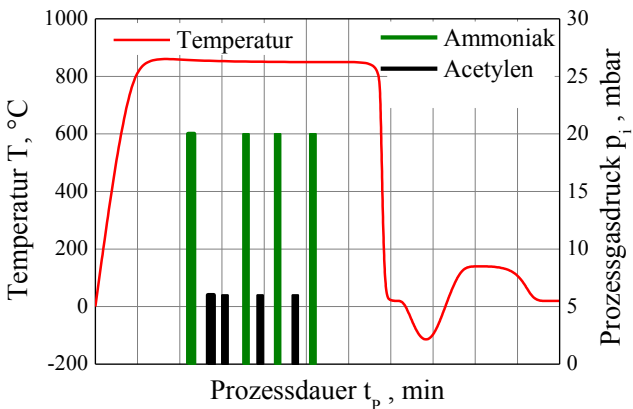


Abb. 3.13: Zeit-Temperatur-Führung von Versuch 3 mit den dazugehörigen Prozessgaswechseln des Kohlenstoff- und Stickstoffdonators Acetylen und Ammoniak zur Einstellung eines carbonitrierten Zustandes an den Einsatzstählen 18CrNi8 und 20MnCrS5.

Der Einfluss des beim Carbonitrieren im Niederdruck zusätzlich eingebrachten Stickstoffs auf die Materialeigenschaften wurde über die Messung von Restaustenitkonzentration, Einsatzhärtungstiefe und Schwingfestigkeit untersucht. Zum Vergleich dienten konventionell niederdruckaufgekohtle Proben, Versuch 4. Dazu wurden Proben der beiden Einsatzstähle 18CrNi8 und 20MnCrS5 in einem industriellen Einkammer-Vakuumofen mit dem in Abb. 3.14 gezeigten Ablauf wärmebehandelt.

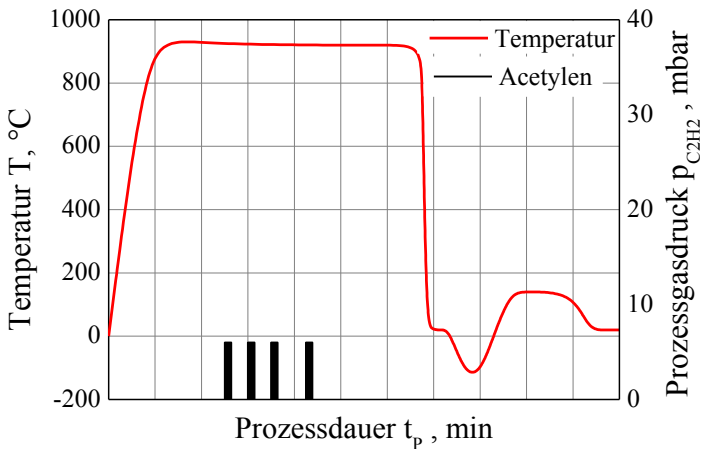


Abb. 3.14: Zeit-Temperatur-Führung von Versuch 4 mit den dazugehörigen Diffusionsphasen zwischen Prozessgaspulsen des Kohlenstoffdonators Acetylen zur Einstellung eines einsatzgehärteten Zustandes des Einsatzstahls 18CrNi8.

Die carbonitrierten Proben wurden nach dem Tiefkühlen bei Temperaturen von 280 °C und 300 °C angelassen. Dem gegenüber wurden die niederdruckaufgekohtle Vergleichsproben bei lediglich 250 °C angelassen. Mit den unterschiedlichen Anlasstemperaturen sollten vergleichbare Festigkeiten eingestellt werden. Es wurde der Einfluss untersucht, ob durch den beim Carbonitrieren zusätzlich eingebrachten Stickstoff bei höheren Anlasstemperaturen von 280 °C und 300 °C vergleichbare Materialeigenschaften gegenüber den bei 250 °C angelassenen aufgekohtle Probekörpern erzielt werden können.

3.4 Versuchsauswertung

In diesem Abschnitt werden die Auswertungen der Untersuchungsergebnisse der Thermowaage und des Einkammer-Vakuumofens vorgestellt. An der Thermowaage erfolgten Versuche ohne und mit Probekörper. Die Versuche ohne Probekörper hatten das Ziel, die homogene Pyrolyse von Ammoniak in der Gasphase zu untersuchen.

Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden die Methoden zur Charakterisierung der eingestellten Werkstoffzustände vorgestellt und erläutert.

3.4.1 Versuchsauswertung Thermowaage

Aus Untersuchungen von Sauerborn [6] ist bekannt, dass Wasserstoff keinen Einfluss auf die Entkohlung der Probekörper während Aufheiz- und Abkühlphasen hat. Ein Entsticken der Probekörper durch Wasserstoff in den Abkühlphasen kann durch eigene Voruntersuchungen ebenfalls ausgeschlossen werden. Wie bereits erwähnt, reduziert Wasserstoff Oxide wodurch der Wasserstoff beim Spülen oder der bei der Ammoniakpyrolyse entstehende Wasserstoff die Probenoberfläche von Oxiden befreit, was zu einer verbesserten Stickstoffaufnahme führen kann [101]. Dieser Vorgang kann als Aktivierung der Oberfläche bezeichnet werden.

Mit Hilfe der Versuche zur homogenen Pyrolyse wurde der thermische Zerfall von Ammoniak in der Gasphase ohne Probekörper betrachtet. Die durch den Zerfall reduzierte Ammoniakkonzentration direkt vor dem Probekörper wird in der späteren Simulation berücksichtigt, indem eine Anpassung der stationären Eingangswerte am Gaseintritt erfolgt, siehe Kapitel 5. 3.

Zur Bestimmung der Parameter der Geschwindigkeitskoeffizienten k_{R3} , k_{R4} , k_{R5} , k_{R6} der einzelnen Reaktionsschritte (siehe Gleichung (5. 5), (5. 7), (5. 10), (5. 12)) wird die bei den Versuchen über die Versuchsdauer ermittelte Massenzunahme verwendet. Das Stickstofftiefenprofil wurde an der strömungsabgewandten Flachseite der Zylinderprobe mittels GDOES bestimmt.

Die ermittelten Konzentrationsprofile werden im Anschluss den berechneten Profilen gegenüber gestellt.

3.4.2 Versuchsauswertung industrieller Einkammer-Vakuumofen

Zur Validierung des Stofftransportmodells wurden Versuche unter großtechnischen Bedingungen durchgeführt. An den wärmebehandelten Probekörpern wurden Stickstoffkonzentrationsprofile an der strömungsabgewandten Flachseite und am Bohrungsgrund, wie in Abb. 3.7 dargestellt, bestimmt. Dabei soll geprüft werden, inwiefern das erarbeitete Modell samt der in Messungen ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten in der Lage ist, die Konzentrationsprofile zu berechnen.

3.5 Probencharakterisierung

Die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften der wärmebehandelten Probekörper werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.5.1 Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)

Bei den in der TGA wärmebehandelten Proben wurden die Stickstoffkonzentrationen an der strömungsabgewandten Stirnseite der Probekörper, wie in Abb. 3.6 dargestellt, mit einem Glimmentladungsspektrometer GDA650 der Fa. Spectruma GmbH bestimmt. Das GDA650 ist mit einer hochauflösenden CCD-Optik ausgerüstet. Der Brennfleck der analysierten Probekörper hat einen Durchmesser von 2,5 mm. Für das Plasma wurden eine Spannung von 1000 V und ein elektrischer Strom von 15 mA gewählt. Zur Erstellung eines Tiefenprofils wurde zwischen den einzelnen Messungen die Oberfläche schichtweise um ca. 25 μm abgeschliffen.

Die elementbezogene Messgenauigkeit für das verwendete Glimmentladungsspektrometer ist in Tab. 3.6 dargestellt. Diese wurde mittels 10-facher

Messung einer Normalprobe mit definierten Kohlenstoff- und Stickstoffmassenanteilen ermittelt.

Tab. 3.6: Messgenauigkeit für die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff bei der Analyse der Konzentrationen für Kohlenstoff und Stickstoff.

Element	Massenprozent, Ma.-%
Kohlenstoff	$\pm 0,03$
Stickstoff	$\pm 0,06$

Mit demselben Gerät wurden an den niederdruckcarbonitrierten Probekörpern sowohl an der Stirnseite als auch an der Innenseite des Deckels die Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen gemessen. Durch mehrmaliges schichtweises Abtragen um ca. 20 μm wurden Tiefenprofile für Kohlenstoff und für Stickstoff erhalten.

3.5.2 Lichtmikroskopie (LM)

Die Probekörper wurden zur Herstellung der Querschliffe für die metallographischen Untersuchungen getrennt und warm eingebettet. Danach wurden die Querschliffe in mehreren Stufen durch Schleifen und Polieren bis zum Endpoliturstrich mit 0,06 μm Diamant-Suspension präpariert. Anschließend wurden die Schliffe mittels 1 % Nital bei Raumtemperatur für 10 s geätzt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Lichtmikroskop der Fa. Zeiss (Axioplan 2), das mit einer Digitalkamera der Fa. Leica (DFC 20), ausgestattet ist, aufgenommen.

3.5.3 Phasenanalyse

Die Phasen Ferrit, Austenit sowie gebildete Ausscheidungen wie Zementit und Chromnitrid wurden mit einem Diffraktometer vom Typ PANalytical

X'Pert MRD bestimmt. Dieses ist mit Cu-K α Strahlung, einer Euler-Wiege und quasi-Parallelstrahl-Geometrie sowie einem Graphit-Monochromator im gebeugten Strahl ausgerüstet. Der Beugungswinkelbereich lag im Bereich von 30-110 ° bzw. 130 ° mit einer Schrittweite von 0,06 °. Dabei betrug die Messzeit pro Schritt 25 s.

3.5.4 Restaustenitmessung

Der Restaustenitgehalt wurde röntgenographisch mit einem 2-Kreis-Diffraktometer der Fa. Siemens Typ F mit Zirkonium gefilterter Mo-K α Strahlung bestimmt. Es wurde dabei ein 2 mm mal 5 mm großer Bereich bestrahlt. Der Restaustenitgehalt wurde über diese Fläche gemittelt. Die Messung wurden nach dem 6-Linien-Verfahren unter Verwendung der Flächen der {200}-, {211}- und der {321}-Interferenzprofile der raumzentrierten α -Phase und der {200}, {220} und der {311}-Profile der flächenzentrierten γ -Phase ausgewertet.

3.5.5 Eigenspannungsmessung

Die röntgenographischen Eigenspannungsanalysen erfolgten nach dem $\sin^2\psi$ -Verfahren an den {211}-Gitterebenen der Ferritphase auf einem 4-Kreis-Diffraktometer der Fa. Seifert PTS mit Vanadium gefilterter Cr-K α Strahlung. Bei allen Messungen kam primärseitig eine Primärstrahlblende mit einer nominellen Öffnung von \varnothing 1,0 mm zum Einsatz. Sekundärseitig wurden die Interferenzlinien mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED) registriert. Es wurden Interferenzlinien im Bereich $147^\circ \leq 2\theta \leq 164,5^\circ$ mit $\Delta 2\theta = 0,025^\circ$ aufgenommen. Die Messungen erfolgten unter 15 verschiedenen Kippwinkeln im Bereich $-60^\circ \leq \psi \leq 60^\circ$ mit einer äquidistanten Schrittweite in $\Delta \sin^2\psi$. Die Auswertung der Spannungsanalysen erfolgte unter der Annahme elastisch isotropen Materialverhaltens mit den Materialkonstanten $E\{211\} = 219911$ MPa für den Elastizitätsmodul und $\nu\{211\} = 0,28$ für die Querkontraktionszahl. Das Anpassen der Röntgeninterferenzlinien erfolgte unter Verwendung einer Pearson VII-Doppelpeak-Funktion

unter Berücksichtigung des K_{α} -Doubles. Für die Spannungsanalyse wurde nur der Peakanteil der $K_{\alpha 1}$ -Wellenlänge berücksichtigt. Die Rohdaten der Messungen wurden vor der Anpassung um den Untergrund korrigiert. Darüber hinaus erfolgte für die sehr breiten Interferenzlinien eine PL-Korrektur (Polarisations- und Lorentzkorrektur).

3.5.6 Schwingfestigkeitsuntersuchung

Die Schwingfestigkeit wurde am Steinbeis Transferzentrum Bauteilfestigkeit und -sicherheit, Werkstoff- und Fügetechnik, der Hochschule Esslingen, an einem Universalresonanzpulsator POWERmot der Fa. SincoTec ermittelt.

Die Probekörper können auf dieser Prüfmaschine mit einer maximalen Prüfkraft von bis zu 50 kN belastet werden. Der Aufbau der für die Schwingfestigkeitsermittlung sowie die Einspannvorrichtung für die Probekörper sind in Abb. 3.15 dargestellt.

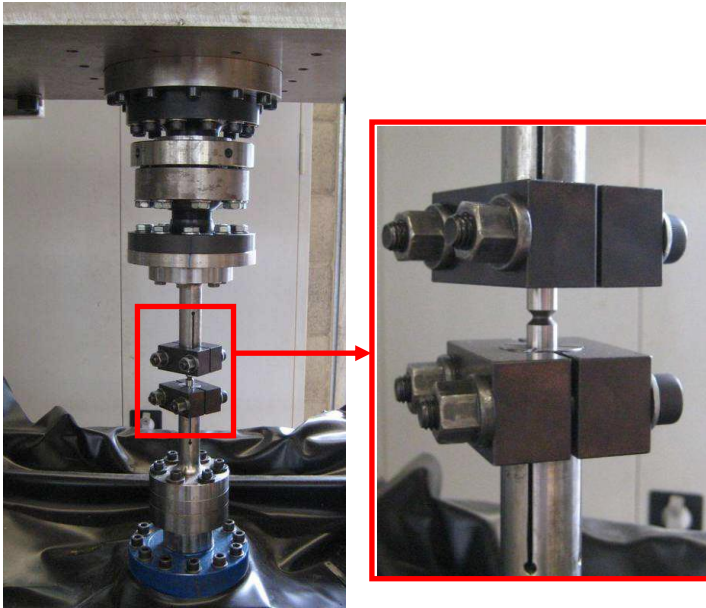


Abb. 3.15: Versuchsaufbau der Schwingfestigkeitsversuche inklusive Einspannvorrichtung für die Probekörper [102].

3.5.7 Härtemessung

Zur Verifizierung der nach der Wärmebehandlung resultierenden Härte wurden sowohl an Rundproben als auch an Schwingfestigkeitsproben die Oberflächenhärte und die Einsatzhärtungstiefe bestimmt. Die Oberflächenhärte wurde mit einem Härtemessgerät der Fa. Metkon und einer Prüfkraft von 98 N als Vickershärte HV10 ermittelt. Die Einsatzhärtungstiefe wurde mit einer Prüfkraft von 9,8 N mit einem Mikrohärtprüfer der Fa. Leco LM247AT als HV1 gemessen.

4 Ausgewählte Ergebnisse

In diesem Kapitel werden ausgewählte Ergebnisse vorgestellt, die als Grundlage für die in der Modellierung getroffenen Annahmen herangezogen wurden.

4.1 Adsorptionsplätze für Kohlenstoff und Stickstoff

Beim Aufkohlen mit Acetylen und beim Aufsticken mit Ammoniak kommt es jeweils zu einem katalytischen Zerfall der Kohlenstoff- und der Stickstoffdonatoren an der metallischen Oberfläche. Bei der sogenannten Chemisorption zerfallen Gasmoleküle (C_2H_2 und NH_3) zu Kohlenstoff und Wasserstoff bzw. Stickstoff und Wasserstoff. Dabei stellt sich die Frage, ob Kohlenstoff- und Stickstoffatome die gleichen oder verschiedene Adsorptionsplätze, die sogenannten aktiven Zentren, belegen. Um eine Aussage bezüglich des Adsorptionsverhaltens zu erhalten, wurden Carbonitrierversuche in der Thermowaage mit unterschiedlichen Abfolgen von Kohlenstoff- und Stickstoffangeboten durchgeführt. Die dazu angewandten Prozessführungen sind in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Mit den drei jeweils 1200 s dauernden Phasen Aufkohlen, Aufsticken und Diffundieren (Haltezeit unter Inertgasbedingungen) ergibt sich jeweils eine Gesamtdauer von 3600 s. Unterschiedlich ist, ob die Diffusionsphase am Ende stattfindet oder zwischen die Gaswechsel eingeschoben wird.

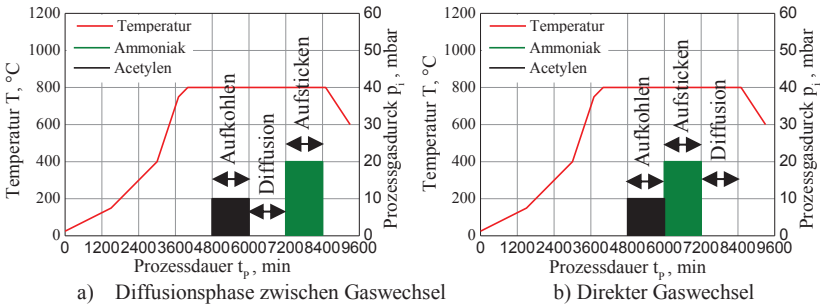


Abb. 4.1: Prozessführung zur Untersuchung des Einflusses der Reihenfolge von Aufkohlen und Aufsticken auf die Fremdatomaufnahme für den Werkstoff 18CrNi8 ($T = 800\text{ °C}$, $p_{\text{NH}_3} = 20\text{ mbar}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 10\text{ mbar}$).

Aus Abb. 4.2 ist zu erkennen, dass die Gesamtmassenzunahme mit einer Diffusionsphase zwischen den Gaswechseln wesentlich größer ist als bei einem sofortigen Gaswechsel. Wird nur das Aufkohlen betrachtet, liegt nach 1200 s noch eine sehr gute Übereinstimmung der Massenzunahmen für beide Versuchsdurchführungen vor. Beim Versuch mit direkt an das Aufkohlen anschließendem Gaswechsel ist zum Anfang der Aufstickungsphase nur eine geringe Massenzunahme zu beobachten. Im Vergleich dazu zeigt der Anstieg der Massenzunahme beim Versuch mit Diffusionsphase einen deutlich steileren Verlauf. Die Krümmung der Kurve für den Versuch ohne Diffusionsphase weist auf eine Vorbelegung der Adsorptionsplätze mit Kohlenstoffatomen durch das vorhergehende Aufkohlen hin. Untersuchungen von Neubauer u.a. [103] haben gezeigt, dass es beim Aufkohlen mit Acetylen zur Bildung einer Monolage von adsorbiertem Kohlenstoff kommt. Dies führt zu Inaktivierung der Oberfläche und somit zu einem verzögerten Zerfall von Ammoniak. Erst durch das Eindiffundieren der Kohlenstoffatome auf Zwischengitterplätze im Eisen werden die Adsorptionsplätze für Ammoniakmoleküle frei. Dadurch nimmt die Massenzunahme kontinuierlich während der Aufstickungsphase zu. Im Anschluss an die Aufstickungsphase ist eine Massenabnahme zu beobachten, die durch eine Effusion von Stickstoff erklärt werden kann.

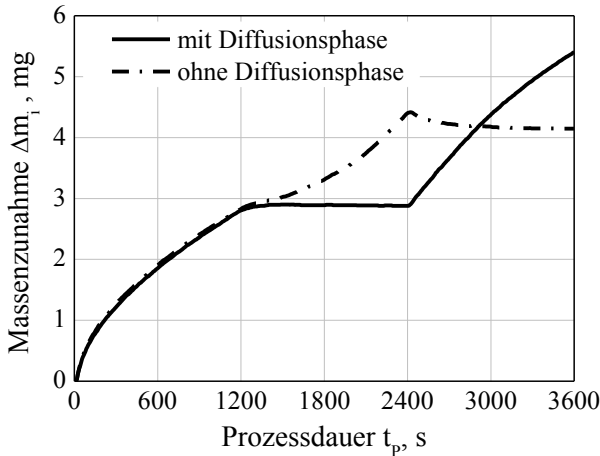


Abb. 4.2: Vergleich der Massenzunahme von Carbonitrierversuchen mit Diffusionsphase zwischen Aufkohlen und Aufsticken (kompakte Linie) und ohne eine Diffusionsphase zwischen dem Aufkohlen und Aufsticken (strichpunktierte Linie) für den Werkstoff 18CrNi8 ($T = 800 \text{ °C}$, $p_{\text{NH}_3} = 20 \text{ mbar}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 10 \text{ mbar}$).

Beim Versuch mit einer Diffusionsphase zwischen Aufkohlen und Aufsticken ist der Anstieg der Massenzunahme steiler und die Gesamtaufnahme an Stickstoff größer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die chemisorbierten Kohlenstoffatome von den Adsorptionsplätzen auf die Zwischengitterplätze im Eisen gewechselt sind und somit vorher belegte Adsorptionsplätze für die Stickstoffadsorption frei wurden. Das konstante Massensignal nach dem Aufkohlen zeigt, dass im Gegensatz zum Stickstoff der Kohlenstoff nicht effundiert.

Zur weiteren Analyse dieser Ergebnisse wird die Abgaszusammensetzung beider Versuche während der Aufsticking betrachtet, Abb. 4.3. Wie bereits beschrieben wurde, werden durch die Bildung einer Monolage beim Aufkohlen die Adsorptionsplätze belegt. Dies führt zu einem geringeren Ammoniakzerfall an der Oberfläche des Probekörpers und somit zu einem höheren Volumenanteil an nicht dissoziiertem Ammoniak im Abgas, siehe Abb. 4.3.

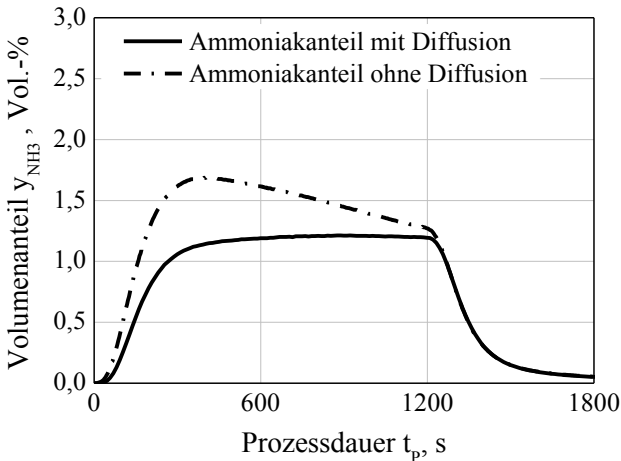


Abb. 4.3: Unverbrauchtes Ammoniak im Abgas während der Aufstickungsdauer von 1200 s für die Versuche mit Diffusionsphase (kompakte Linie) und ohne Diffusionsphase (strichpunktierte Linie) zwischen Aufkohlen und Aufsticken für den Werkstoff 18CrNi8 bei einer Prozesstemperatur von 800 °C und einem Ammoniakpartialdruck von 20 mbar.

Über die Prozessdauer werden die belegten Adsorptionsplätze durch Lösen der Kohlenstoffatome auf die Zwischengitterplätze des Stahls wieder frei und stehen für den Ammoniak zur Verfügung. Beim Versuch mit einer Diffusionsphase vor dem Aufsticken ist nach einer Anfangsphase ein konstanter Ammoniakverbrauch zu beobachten. Der Anteil an unverbrauchtem Ammoniak liegt nach der Anfangsphase bei ca. 60 % des Eingangsvolumenanteils.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass bei kürzeren Diffusionsdauern mit einer Vorbelegung der Adsorptionsplätze durch adsorbierte Kohlenstoffatome zu rechnen ist. Daher sollte zwischen Aufkohlungs- und Aufstickungsphase mindestens eine 15 min andauernde Diffusionsphase vorgesehen werden.

Durch eine Umformatierung der Kurven von Abb. 4.2 so, dass das Aufsticken jeweils auf den Prozessbeginn bei $t_p=0$ s gelegt wurde, siehe Abb. 4.4,

wurde eine Kurve wie sie aus einem reinem Aufsticken für eine Temperatur von 800 °C und 20 mbar erhalten wurde, eingezeichnet. Diese Gegenüberstellung verdeutlicht das unterschiedliche Verhalten bei der Massenzunahme beim Aufsticken je nach Belegung der Adsorptionsplätze.

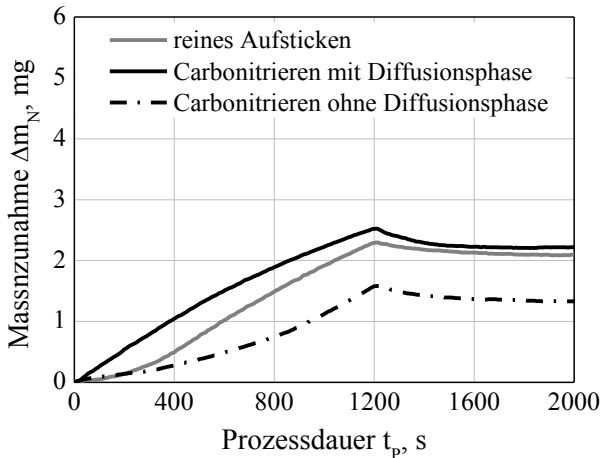


Abb.4.4: Vergleich der Stickstoffaufnahme für das Aufsticken bei Carbonitrierversuchen mit Diffusionsphase zwischen Aufkohlen und Aufsticken (schwarze kompakte Linie) und ohne Diffusionsphase zwischen dem Aufkohlen und Aufsticken (schwarze strichpunktierte Linie) mit einem reinen Aufstickungsversuch (graue Linie) für den Werkstoff 18CrNi8 bei einer Prozesstemperatur von 800 °C und einem Ammoniakpartialdruck von 20 mbar.

Bei der reinen Aufstickung ist nach einer Einlaufphase von ca. 300 s ein vergleichbarer Anstieg der Massenzunahme wie beim Carbonitrierversuch mit Diffusionsphase zwischen den Gaswechseln zu verzeichnen. Das Einlaufverhalten beim reinen Aufsticken kann durch die fehlende positive Wirkung durch ein vorheriges Aufkohlen erklärt werden. Beim Aufkohlen mit Acetylen kann z. B. die Oberflächenbelegung der Adsorptionsplätze durch Oxide wie z. B. Chromoxid durch den entstehenden Wasserstoff reduziert werden. Eine negative Beeinflussung des Stoffaustauschs durch

Oberflächenschichten wie z. B. durch Oxide bei hochchromhaltigen Stählen wird von Piazza [104] beschrieben. Durch den Einsatz von reduzierenden Gasgemischen kann die Oberfläche aktiviert werden.

4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Diffusion

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurde die Stickstofflöslichkeit für die beiden in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe 18CrNi8 und 20MnCrS5 gemessen. Mit der gemessenen Randstickstoffkonzentration als Randbedingung wurden die Stickstoffkonzentrationsprofile errechnet. Für diese Berechnung wurde der Diffusionsansatz nach Slycke [10] verwendet. Aus Abb. 4.5 geht hervor, dass das Stickstoffkonzentrationsprofil für beide Werkstoffe mit dem gewählten Diffusionsansatz gut beschrieben werden kann.

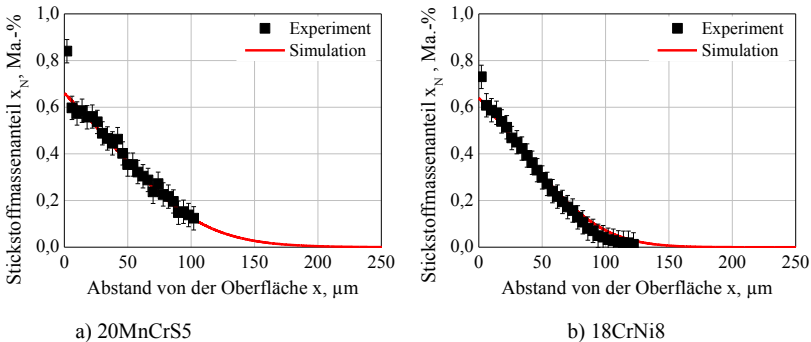


Abb. 4.5: Stickstoffkonzentrationsprofil Gegenüberstellung der Simulations- und experimentellen Ergebnisse bei $T = 800\text{ °C}$ und $p_{\text{NH}_3} = 20\text{ mbar}$ für die Werkstoffe 18CrNi8 und 20MnCrS5.

Weil in dem Ansatz für den Diffusionskoeffizient für beide Stähle dieselben Koeffizienten verwendet wurden, kann geschlossen werden, dass die Diffusion von Stickstoff weitestgehend legierungsunabhängig ist. Die Legie-

rungszusammensetzung hat jedoch einen Einfluss auf die Oberflächenkinetik. Dies soll im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

4.3 Kritische Stickstoffkonzentration für das Einsetzen der Effusion

Für das Aufsticken im Niederdruckbereich ist aus der Literatur bekannt, dass es vor allem während einer anschließenden Diffusionsphase zu einer Effusion von im Werkstoff gelöstem Stickstoff kommen kann. Dies ist aufgrund des Sievertschen Gesetzes zu erwarten [83, 105].

In Abb. 4.6 ist die Massenzunahme über der Prozessdauer für einen Aufstückerungsversuch bei 10 und bei 30 mbar Ammoniakpartialdruck dargestellt.

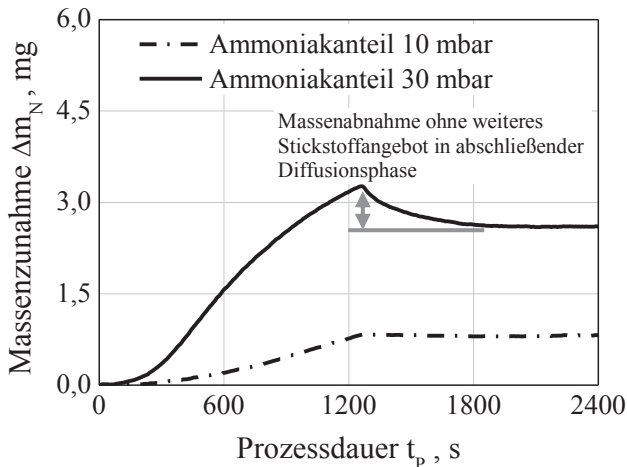


Abb. 4.6: Einfluss des Ammoniakpartialdrucks während des Aufstückerens beim Einsatzstahl 18CrNi8 auf die nachfolgende Stickstoffeffusion dargestellt durch die Beeinflussung der Massenzunahme in der abschließenden Diffusionsphase bei einer Aufstückerungstemperatur von 850 °C.

Bei einem am Eintritt der Thermowaage eingestellten Ammoniakpartialdruck von 30 mbar ist nach dem Aufsticken in der anschließenden Diffusionsphase eine Massenabnahme zu verzeichnen. Dem steht ein konstantes Massensignal nach dem Aufsticken bei 10 mbar Ammoniakpartialdruck gegenüber. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten wird geschlossen, dass es eine kritische Stickstoffkonzentration $c_{N, \text{krit.}}$ gibt, nach deren Überschreiten die Effusion des Stickstoffs einsetzt.

4.4 Reproduzierbarkeit der Thermowagenversuche beim Aufsticken

Bei den Aufkohlungsversuchen mit Acetylen in der TGA beträgt nach Sauerborn [6] die Abweichung bei der Kohlenstoffmassenzunahme lediglich bis zu $\pm 3 \%$. Daher kann von einer guten Reproduzierbarkeit ausgegangen werden. Trotz der wie beim Aufkohlen vorhergehenden Konditionierung der Retorte steht dem eine größere Streuung der Massenzunahme beim Aufsticken mit Ammoniak gegenüber. Beispielhaft ist die Streuung der Stickstoffmassenzunahme für die Versuchseinstellungen von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie 30 mbar Ammoniakpartialdruck in Abb. 4.7 dargestellt. Die Versuche wurden kontinuierlich nacheinander durchgeführt.

Zur weiteren Analyse der vorliegenden Resultate wurden die Kurvenverläufe in drei Bereiche unterteilt. Der Bereich 1 bis ca. 300 s weist eine äußerst große relative Streuung der Massenzunahme auf. Dabei traten gegenüber der geringsten Stickstoffaufnahme bis zu 110 % größere Massenzunahmen auf. Nach ca. 600-1200 s, im Bereich 2, verlaufen die Kurven der Massenzunahmen näherungsweise linear und in etwa parallel zueinander, und die relative Streuung nimmt auf ca. $\pm 12 \%$ nach einer Aufstickungsdauer von 1200 s ab. Die Effusion in der anschließenden Haltphase, Bereich 3, von 1200-1500 s ist in allen Fällen von vergleichbarer Größe.

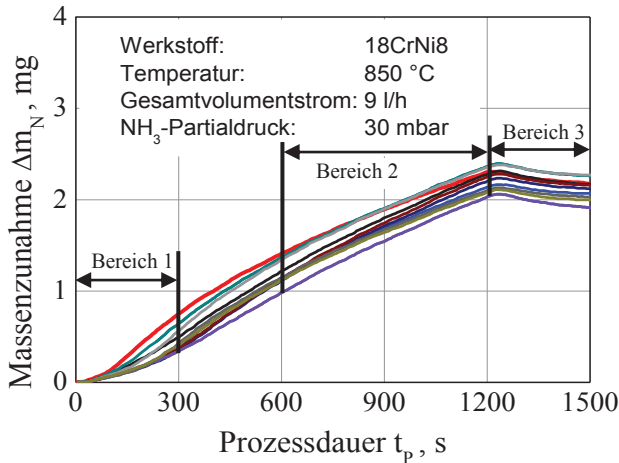


Abb.4.7: Einfluss des Ammoniakpartialdrucks während des Aufstickens beim Einsatzstahl 18CrNi8 auf die nachfolgende Stickstoffeffusion dargestellt durch die Beeinflussung der Massenzunahme in der abschließenden Diffusionsphase bei einer Aufstickungstemperatur von 850 °C. Massenzunahmen wiederholter Nitrierversuche an der Thermowaage zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Aufstickens mit Ammoniak an Probekörpern des Einsatzstahls 18CrNi8.

Das unterschiedliche Anfangsverhalten der Massenzunahme weist darauf hin, dass die Oberflächen der Probekörper trotz einer stets gleichen Vorreinigung und Konditionierung der Thermowaage eine unterschiedliche Aktivität für die Stoffübertragung haben. Die Wägekuren weisen nach ca. 400-600 s parallele Anstiege und damit weitgehend gleiche Massenstromdichten auf. Dies lässt bei den Probekörpern auf vergleichbar aktive Oberflächen schließen. Daher wurden die Parameter zur Berechnung der einzelnen Prozessschritte (Adsorption, Lösen, Desorption und Effusion), in Kapitel 6, für den Bereich von 400-1200 s nach einer Einlaufphase und unter Berücksichtigung der endgültigen Massenzunahme mit einer maximalen Abweichung von $\pm 12\%$ bestimmt.

4.5 Ausscheidungsbildung beim Niederdruckcarbonitrieren

Um festzustellen ob bei den gewählten Versuchsbedingungen Nitrid-Ausscheidungen beim Aufsticken nachgewiesen werden können, wurden an aufgestickten Probekörpern Röntgenbeugungsanalysen durchgeführt. Die Probekörper entstammten Versuchen mit unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und unterschiedlichen Ammoniakpartialdrücken.

Abb. 4.8 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum eines 18CrNi8 Probekörpers, der in einem industriellen Einkammer-Vakuumofen wärmebehandelt wurde. Es ist die Intensität über dem Beugungswinkel aufgetragen. Der Probekörper wurde 3600 s bei 800 °C und 20 mbar Ammoniakdruck aufgestickt.

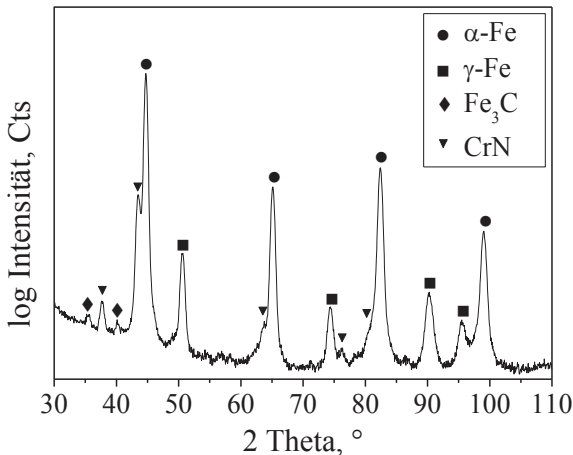


Abb. 4.8: Röntgenbeugungsanalyse eines Probekörpers aus dem Werkstoff 18CrNi8, 3600 s im Einkammer-Vakuumofen aufgestickt bei 800 °C und 20 mbar Ammoniakdruck.

Für diesen Probekörper konnten neben martensitischen Gefügebestandteilen (α -Fe) sowohl Zementit (Fe_3C), Chromnitrid-Ausscheidungen (CrN) als auch

Rest austenit (γ -Fe) identifiziert werden. Darüber hinaus wurde der aufgestickte Randbereich mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop analysiert, siehe Abb. 4.9.

Die lichtmikroskopische Aufnahme, Abb. 4.9 (links), zeigt, dass der Probekörper ein martensitisches Gefüge mit Ausscheidungen vor allem auf den Korngrenzen im randnahen Bereich aufweist. In der REM-Aufnahme, Abb. 4.9 (rechts), können innerhalb der Körner feine, kohärente Ausscheidungen beobachtet werden, die in einer Vorzugsausrichtung ausgerichtet sind. Dieser Aspekt deutet auf Nitridausscheidungen hin, wobei offen bleibt, inwiefern es sich um die mit den Röntgenbeugungsanalysen nachgewiesenen Ausscheidungen handelt. Untersuchungen von Miyamoto u.a. [106] an plasmanitrierten Eisenchromlegierungen zeigten ebenfalls stäbchenförmige feine CrN-Ausscheidungen.

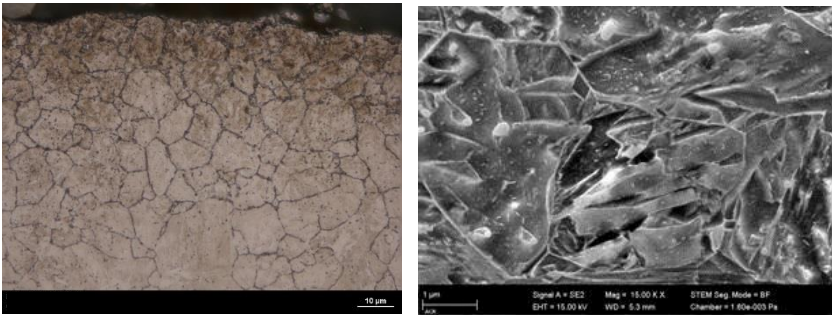


Abb. 4.9: Gefüge der Randschicht (links) und Aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) (rechts) vom 18CrNi8 Probekörper nach 1 h Aufsticken bei 800 °C, $p_{\text{NH}_3} = 20 \text{ mbar}$.

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM), Abb. 4.10 (links), sind etwa 500 nm unterhalb der Probekörperoberfläche Ausscheidungen zu erkennen. An dieser Probe wurde ein Element-Mapping für Stickstoff durchgeführt, bei dem ein elementspezifischer Elektronenenergieverlust aufgenommen wurde. Dieses Mapping wurde der TEM-Aufnahme überlagert und ist in Abb. 4.10 (rechts) mit der Farbe Grün dargestellt. Damit konnte gezeigt werden, dass sich Stickstoff in den Ausscheidungen befindet.

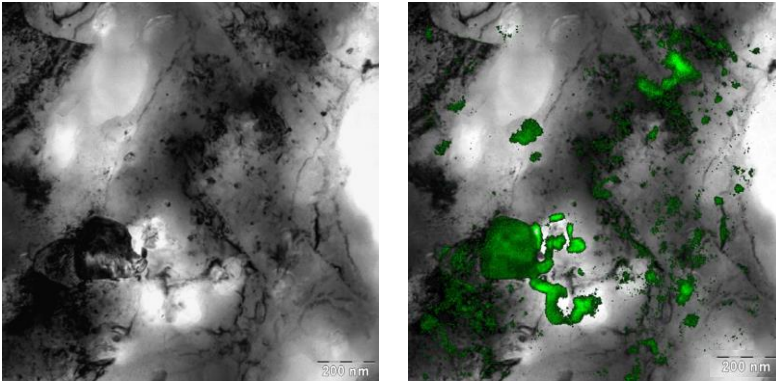


Abb. 4.10: Aufnahme vom Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eines 18CrNi8 Probekörpers Wärmebehandelt bei 800 °C und 20 mbar Ammoniakpartialdruck (links) sowie die dazugehörige Stickstoff-Verteilungsmap grün dargestellt (rechts).

In der Thermowaage aufgestickte Probekörper aus 18CrNi8 wurden ebenfalls Röntgenbeugungsanalysen unterzogen. Beispielhaft werden die Röntgenbeugungsspektren für die Versuche bei 900 und 950 °C und je 30 mbar Ammoniakpartialdruck gezeigt, Abb. 4.11 und Abb. 4.12. Die Probekörper wurden jeweils für eine Dauer von 1200 s aufgestickt.

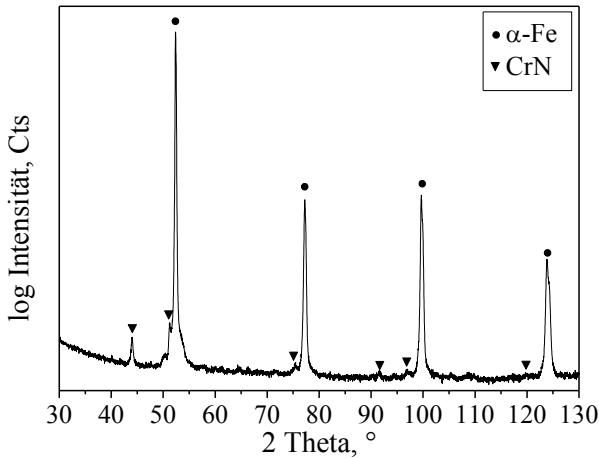


Abb. 4.11: Röntgenbeugungsanalyse eines Probekörpers aus dem Werkstoff 18CrNi8, 1200 s in der Thermowaage aufgestickt bei 900 °C und 30 mbar Ammoniakdruck.

Die für den bei 900 °C wärmebehandelten Probekörper gefundenen Reflexe konnten dem martensitischen Gefügebestandteil (α -Fe) und Chromnitrid-Ausscheidungen (CrN) zugeordnet werden. Das Röntgenbeugungsspektrum für 950 °C zeigt neben den bereits erwähnten Gefügebestandteilen auch noch Reflexe, die Restaustenit (γ -Fe) zugeordnet werden können, siehe Abb. 4.12.

Die durchgeführten Untersuchungen haben sowohl für aufgestickte als auch für carbonitrierte Probekörper Nitridausscheidungen nachgewiesen. Mit den angewandten Untersuchungsmethoden konnten nur qualitative Aussagen zu den Ausscheidungen getroffen werden. Eine Quantifizierung der Diffraktogramme hinsichtlich der Menge gebildeter Nitridausscheidungen war jedoch softwaretechnisch nicht möglich.

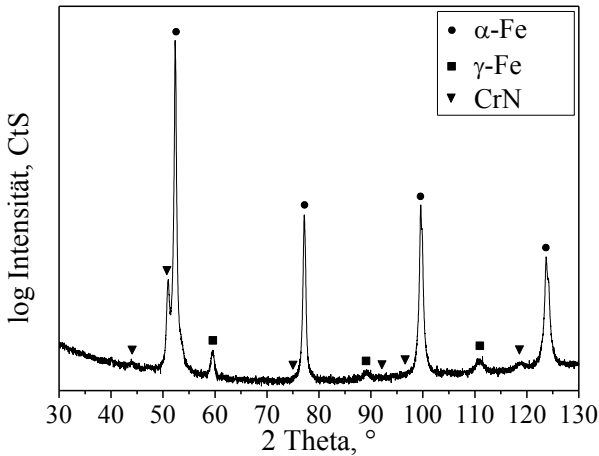


Abb. 4.12: Röntgenbeugungsanalyse eines Probekörpers aus dem Werkstoff 18CrNi8, 1200 s in der Thermowaage aufgestickt bei 950 °C und 30 mbar Ammoniakdruck.

Für die an den Probekörpern mittels GDOES ermittelten Stickstoffmassenanteile kann keine Differenzierung von in Lösung befindlichem Stickstoff und in Ausscheidungen abgebundenen Stickstoff durchgeführt werden. Somit ist mit den beiden genannten Methoden diesbezüglich keine Bestimmung quantitativer Daten für den Anteil an in Ausscheidungen abgebundenen Stickstoffs möglich. Somit konnten mit beiden verwendeten Methoden keine quantitativen Eingangsdaten für die Bildung von Nitrid- bzw. Carbonitridausscheidungen ermittelt werden. Daher wird eine Berücksichtigung der Ausscheidungen im Rahmen der Simulationsrechnungen vernachlässigt.

5 Modellierung und Simulation

Bei der Modellierung des Stofftransports für das Niederdruckcarbonitrieren kann die Stoffübertragung für Kohlenstoff und für Stickstoff getrennt voneinander modelliert werden, weil auch das Aufkohlen und das Aufsticken prozesstechnisch getrennt voneinander erfolgen. Zur mathematischen Beschreibung wird der Stofftransport von Kohlenstoff und Stickstoff in die folgenden Prozessschritte unterteilt:

- Antransport des Acetylens oder Ammoniaks zur Oberfläche,
- Phasengrenzflächenreaktionen,
- Diffusion von Kohlenstoff und/oder Stickstoff in die Eisenmatrix.

Der Antransport des Kohlenstoff- bzw. Stickstoffdonators an die Oberfläche des Stahls erfolgt über die Gasphase durch Konvektion und Diffusion. Dabei ist ein thermischer Zerfall sowohl von Acetylen als auch von Ammoniak in der Gasphase zu beobachten. Für die Reaktionen an der Oberfläche eines Stahlprobekörpers beim Aufkohlen mit Acetylen bestehend aus Adsorption und Zerfall des Acetylens bis hin zur Bildung von atomarem Kohlenstoff und dem Lösungsvorgang werden die Modellansätze von Sauerborn verwendet [6].

Zur Beschreibung der Oberflächenkinetik müssen beim Aufsticken weitere Prozessschritte berücksichtigt werden. Neben der Adsorption und dem Zerfall von Ammoniak, bei dem Stickstoff freigesetzt wird, kann bereits auf der Oberfläche adsorbierter Stickstoff desorbieren (Abschnitt 5.1.3) oder Stickstoff in den Zwischengitterplätzen des Eisens gelöst werden. Der gelöste Stickstoff diffundiert anschließend in der Eisenmatrix. Dieser Teilschritt wird in Abschnitt 5.1.4 beschrieben. Darüber hinaus hat der gelöste Stickstoff die Möglichkeit, in der Eisenmatrix zu molekularem Stickstoff zu rekombinieren und mittels Effusion aus dem Werkstoff heraus in die Gasphase überzugehen, siehe Abschnitt 5.1.7.

Durch die Kopplung der einzelnen Teilschritte werden sowohl die Acetylen- bzw. Ammoniakkonzentrationen in der Gasphase als auch die Konzentrationen

nen des gelösten Kohlenstoffs und-/oder Stickstoffs im Stahl berechenbar. Das Modell, siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.2, soll für folgende technisch relevante Temperatur- und Druckbereiche gültig sein:

- $T = 850 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$,
- $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1-10 \text{ mbar}$,
- $p_{\text{NH}_3} = 10-30 \text{ mbar}$.

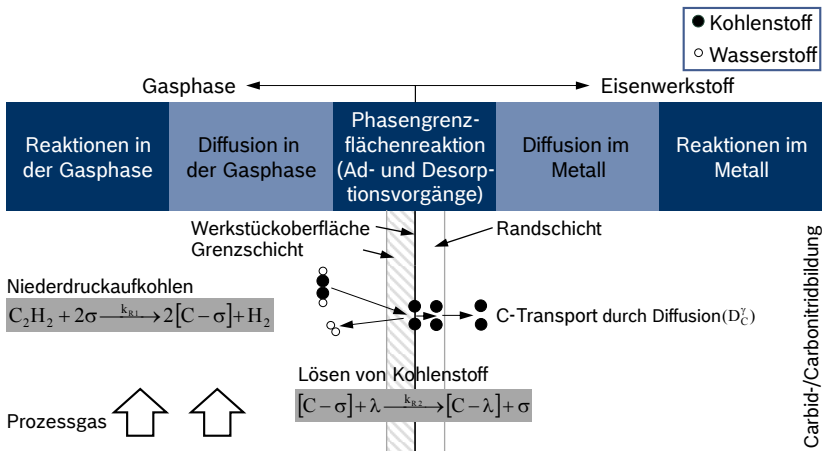


Abb. 5.1: Modell zur Stoffübertragung von Kohlenstoff in Stahl beim Niederdruckaufkohlen mit Acetylen bestehend aus den Prozessschritten: Adsorption auf Belegungsplätzen σ und Zerfall von Acetylen, Lösen auf Lösungsplätzen λ und Diffusion des atomaren Kohlenstoffs.

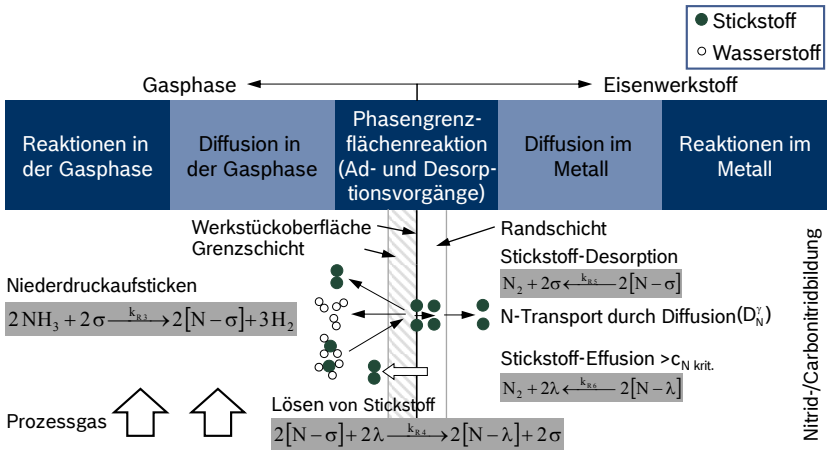


Abb. 5.2: Modell zur Stoffübertragung von Stickstoff in Stahl beim Niederdruckaufsticken mit Ammoniak bestehend aus den Prozessschritten: Adsorption auf Belegungsplätzen σ und Zerfall von Ammoniak, Desorption von Stickstoff, Lösen auf Lösungsplätzen λ und Diffusion des atomaren Stickstoffs, Effusion von gelösten Stickstoff sowie der kritischen Stickstoffkonzentration für das Einsetzen der Stickstoffeffusion.

5.1 Aufsticken

In diesem Abschnitt wird das Modell für den Stickstofftransport beim Aufsticken vorgestellt. Die einzelnen Schritte des Stofftransports können wie folgt gegliedert werden, siehe Abb. 5.2:

1. Antransport von Ammoniak in Gaststromrichtung,
2. Transport von Ammoniak zur Stahloberfläche,
3. Phasengrenzflächenreaktionen (Adsorption von Ammoniak und Zerfall zu atomarem Stickstoff, Desorption von adsorbiertem Stickstoff, Lösen von adsorbiertem Stickstoff),
4. Diffusion des Stickstoffs in den Stahl und Effusion des Stickstoffs aus dem Stahl.

Wie beim Kohlenstofftransport wird ein Temperaturbereich betrachtet, in dem der Eisenwerkstoff als Austenit vorliegt. Die Beschreibung der Einzelvorgänge lehnt sich eng an die von Sauerborn [6] für Acetylen an.

5.1.1 Zerfall von Ammoniak in der Gasphase

Ammoniak zerfällt bei den prozessrelevanten Temperaturen zu einem großen Teil bereits in der Gasphase nach dem Eintritt in den Ofen. Nur ein geringer Anteil reagiert mit der Stahloberfläche, an der ein katalytischer Umsatz stattfindet [9].

Wie in Kapitel 3 beschrieben wird bei der Thermowaage Ammoniak in Verdünnung mit Argon zugegeben, so dass eine Ammoniak Eintrittskonzentration von $\bar{y}_{\text{NH}_3, \text{E}} \leq 3\%$ vorliegt. Der Zerfall für Ammoniak in der Gasphase wird auf Basis der Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse später bei der Bestimmung der Randbedingung für $c_{\text{NH}_3}(\xi = \delta)$ berücksichtigt.

5.1.2 Stoffübergang von Ammoniak

In Anlehnung an Sauerborn [9], die den Stoffübergang für Acetylen beschrieben hat, kann der Stoffübergang von Ammoniak in die in Abb. 5.3 schematisch dargestellten Schritte unterteilt werden.

Die an der Phasengrenzfläche übertragene Stoffmengenstromdichte j_{NH_3} ist proportional der Konzentrationsdifferenz Δc_{NH_3} nach Gleichung (5. 1):

$$\Delta c_{\text{NH}_3} = c_{\text{NH}_3}(\xi = \delta) - c_{\text{NH}_3}(\xi = 0). \quad (5. 1)$$

Mit Hilfe des Stoffübergangskoeffizienten β wird dann die Stoffmengenstromdichte j_{NH_3} an der Stahloberfläche bei $\xi = 0$ berechnet [107], siehe Gleichung (5. 2):

$$j_{\text{NH}_3} = \beta \cdot (c_{\text{NH}_3}(\xi = \delta) - c_{\text{NH}_3}(\xi = 0)). \quad (5. 2)$$

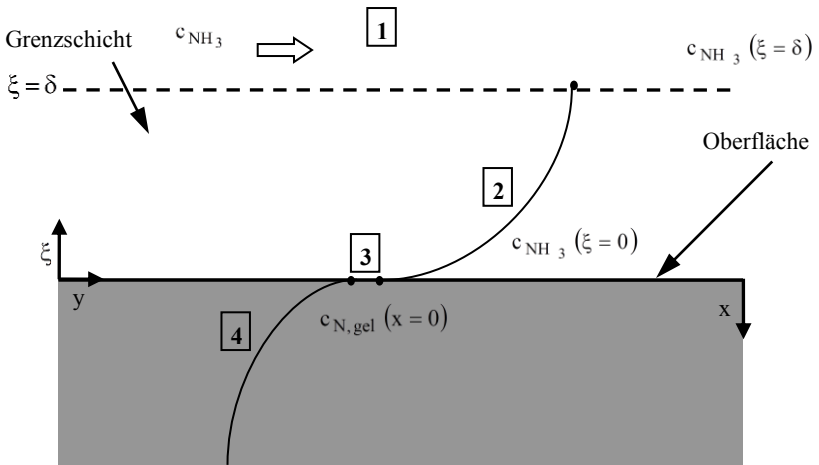
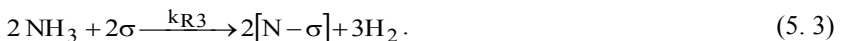


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Stofftransports von Ammoniak aus der Gasphase über die Grenzschicht hin zur Stahloberfläche mit anschließender Diffusion von gelöstem Stickstoff im Stahl.

5.1.3 Adsorption und Zerfall von Ammoniak auf Stahl

Für das Aufsticken liegt wie beim Aufkohlen im Niederdruckbereich kein Gleichgewicht vor. Zunächst adsorbiert Ammoniak an der Stahloberfläche auf einem nicht besetzten Adsorptionsplatz σ . Anschließend erfolgt der katalytische Zerfall zu adsorbiertem Stickstoff $[\text{N}-\sigma]$ und molekularem Wasserstoff, der wieder in die Gasphase übertritt [94, 95]. Die Adsorption und der Zerfall von Ammoniak auf Stahl sind in Abb. 5.4 schematisch dargestellt. Beide Reaktionsschritte werden zu einer Reaktion zusammengefasst und können mit Gleichung (5. 3) beschrieben werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Adsorption und den Zerfall von Ammoniak an der Werkstoffoberfläche wird nach Gleichung (5. 4) angesetzt:

$$r_3^A = k_{R3} \cdot c_{\text{NH}_3}^2 (\xi = 0) \cdot (1 - \Theta)^2. \quad (5.4)$$

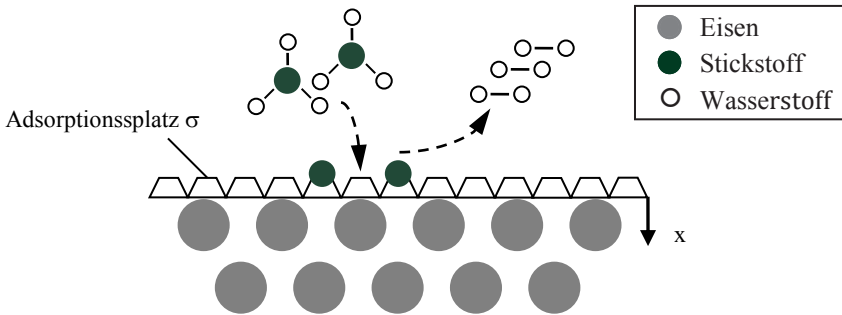


Abb. 5.4: Schematische Darstellung des Ammoniakzerfalls nach Gleichung (5. 4) und des dabei entstehenden adsorbierten Stickstoffs auf den Adsorptionsplätzen σ der Stahloberfläche.

Wie in Kapitel 4. 1 dargestellt, kann davon ausgegangen werden, dass atomarer Stickstoff und atomarer Kohlenstoff die gleichen Adsorptionsplätze an der Stahloberfläche belegen. Daher wird bei der Berechnung des Belegungsgrades die Menge an noch vorhandenem adsorbiertem Kohlenstoff ebenfalls berücksichtigt. Als Maß für die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Atome kann der Belegungsgrad Θ eingeführt werden. Dieser gibt den Anteil der Menge durch adsorbiertem Stickstoff $n_{[\text{N}-\sigma]}$ und Kohlenstoff $n_{[\text{C}-\sigma]}$ belegten Adsorptionsplätze an, der auf die maximale auf der Oberfläche vorhandene Menge $n_{[\sigma, \text{max}]}$ zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze σ bezogen wird:

$$\Theta = \frac{n_{[\text{N}-\sigma]} + n_{[\text{C}-\sigma]}}{n_{\sigma, \text{max}}}. \quad (5.5)$$

5.1.4 Lösung von Stickstoff in Stahl

Der Übergang von adsorbiertem Stickstoff auf die so genannten Zwischengitterplätze λ wird als Lösung bezeichnet. Dieser Schritt ist schematisch in Abb. 5.5 dargestellt.

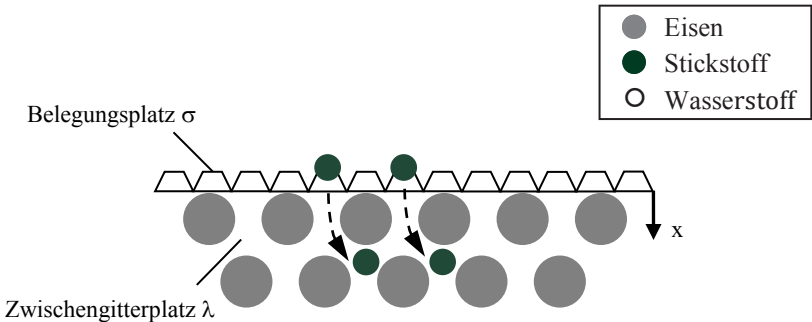
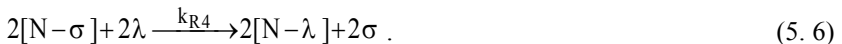


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Lösungsprozesses von adsorbiertem Stickstoff auf die Zwischengitterplätze λ der Eisenmatrix.

Der Wechsel des Stickstoffatoms vom Adsorptionsplatz der Oberfläche auf den Zwischengitterplatz in der Eisenmatrix, wobei der Adsorptionsplatz wieder freigesetzt wird, wird mit Gleichung (5. 6) beschrieben:



Die Geschwindigkeit der Lösung von Stickstoff in Abhängigkeit des Belegungsgrades Θ und des Anteils an freien Zwischengitterplätzen $[(1-\Phi) = \lambda_{\text{frei}}]$ nach Gleichung (5. 7):

$$r_4^A = k_{R4} \cdot \Theta^2 \cdot (1-\Phi)^2 \quad (5. 7)$$

Der Lösungsgrad Φ wird als Anteil der mit Stickstoff und der mit Kohlenstoff belegten Zwischengitterplätzen $c_{N, \text{gel}}$ und $c_{C, \text{gel}}$ und der maximal löslichen Stickstoffkonzentration $c_{N, S}$ errechnet, Gleichung (5. 8):

$$\Phi = \frac{c_{N, \text{gel}}(x = 0) + c_{C, \text{gel}}(x = 0)}{c_{N, S}} \quad (5. 8)$$

Die maximale Stickstofflöslichkeit stellt die Stickstoffkonzentration dar, die auf den Lösungsplätzen im Austenit gelöst werden kann, ohne dass eine Nitridbildung aufgrund einer vollständigen Belegung der Lösungsplätze eintritt. Lombardo u.A. [23] haben gezeigt, dass es eine so genannte Kohlenstoff-Stickstoff-Summenkonzentration für die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff und Stickstoff im Austenit gibt. Daher kann die Sättigungsgrenze für Kohlenstoff im Austenit ebenfalls für Stickstoff angenommen werden. Nach Montevecchi [22] wird die Gleichung (2. 5) zur Berechnung dieser in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet.

5.1.5 Desorption von adsorbiertem Stickstoff

Auf der Stahloberfläche adsorbierte Stickstoffatome können zu molekularem Stickstoff rekombinieren und desorbieren, siehe Abb. 5.6. Dabei werden die vorher belegten Adsorptionsplätze wieder frei. Die Rekombination adsorbierter Stickstoffatome kann zunehmend oberhalb einer Temperatur von 450 °C beobachtet werden [93, 108]. Die resultierenden Stickstoffmoleküle desorbieren anschließend von der Oberfläche und gehen in die Gasphase über. Der Ansatz zur Beschreibung der Desorptionsgeschwindigkeit r_5^A von adsorbiertem Stickstoff basiert auf Gleichung (5. 9):



$$r_5^A = k_{R5} \cdot \Theta^2 \quad (5. 10)$$

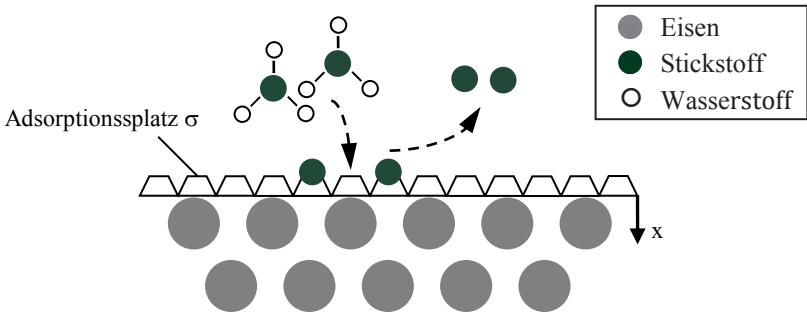


Abb. 5.6: Darstellung der Desorption von adsorbiertem Stickstoff zu molekularem Stickstoff und Übergang in die Gasphase.

5.1.6 Stickstoff-Effusion

Wie schon in Kapitel 4 festgestellt, kann der im Stahl gelöste atomare Stickstoff wieder zu molekularem Stickstoff rekombinieren und aus dem Stahl wieder heraus diffundieren. Dieser Reaktionsschritt wird als Effusion bezeichnet. In Abb. 5.7 ist die Effusion von Stickstoff schematisch dargestellt.

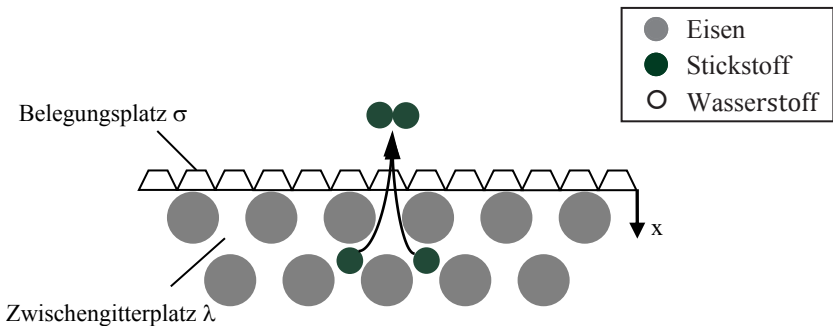


Abb. 5.7: Schematische Darstellung der Effusion von gelöstem Stickstoff unter freierwerden von Zwischengitterplätzen bei gleichzeitiger Bildung von molekularem Stickstoff.

Dieser Teilschritt wird in Gleichung (5. 11) beschrieben:



Bei diesem Reaktionsschritt werden die vorher belegten Lösungsplätze wieder frei und können somit wieder durch atomaren Stickstoff belegt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Effusion von Stickstoff wird nach Gleichung (5.12) berechnet:

$$r_6^A = k_{R6} \cdot \Phi^2. \quad (5.12)$$

Erste Untersuchungen an der Thermowaage haben gezeigt, dass die Stickstoffeffusion vom Ammoniakpartialdruck, der Legierungszusammensetzung und der Behandlungstemperatur abhängig ist. Wie in Abschnitt 4.3 bereits vorgestellt wurde, ist die Effusion des Stickstoffs erst ab einer kritischen temperaturabhängigen Stickstoffkonzentration $c_{\text{N,krit}}$ zu verzeichnen. Dieser Grenzwert wurde im Rahmen der Ermittlung der Parameterwerte des Modells bestimmt.

5.1.7 Berechnung der Stickstoffdiffusion im Stahl

Der Transport des im Stahl gelösten Stickstoffs erfolgt ebenso wie beim Kohlenstoff durch Diffusion der Atome über die Zwischengitterplätze aufgrund des vorliegenden Konzentrationsgefälles. Mit Hilfe des 2. Fick'schen Gesetzes wird das Konzentrationsprofil mathematisch beschrieben, siehe Gleichung (5.13):

$$\frac{\partial c_{\text{N, gel}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{N}} \frac{\partial c_{\text{N, gel}}}{\partial x} \right). \quad (5.13)$$

Die Annahmen zur Berechnung der Diffusion des Kohlenstoffs können auf die Berechnung der Stickstoffkonzentrationsprofile übertragen werden. Im Kern des Stahls an der Stelle $x(x_{\text{N},0})$ wird die Stickstoffkonzentration während der Aufstickungszeit nicht verändert. Somit liegt hier der Grund-

stickstoffanteil $x_{N,0}$ des Grundwerkstoffs vor. Die Randbedingung an dieser Stelle wird nach Gleichung (5. 14) aufgestellt:

$$-D_N \frac{\partial c_{N, \text{gel}}}{\partial x} \Big|_{x=x(x_{N,0})} = 0. \quad (5. 14)$$

An der Oberfläche des Stahls, das heißt an der Stelle $x = 0$, kann eine zeitlich veränderliche Randstickstoffkonzentration $c_{N,R}$ angegeben werden, dabei handelt es sich um eine Randbedingung 1. Art:

$$c_{N, \text{gel}}(x = 0) = c_{N,R}(t). \quad (5. 15)$$

Bei bekannter Reaktionsstromdichte an der Stelle $x = 0$, liegt eine Randbedingung 2. Art vor, die nach Gleichung (5. 16) wie folgt lautet:

$$-D_N \frac{\partial c_{N, \text{gel}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = r_4^A - r_6^A. \quad (5. 16)$$

Es muss berücksichtigt werden, dass die bereits auf den Lösungsplätzen befindlichen Stickstoffatome nicht nur in den Stahl diffundieren sondern mittels Effusion den Stahl in Richtung der in Fluent direkt anschließenden Elementarzelle des Gasraums wieder verlassen können. Dies wird durch die gezeigte Bilanzierung im Werkstoff beachtet.

5.1.8 Bilanzierung an der Oberfläche

Durch eine Bilanzierung der Adsorptionsplätze an der Oberfläche wird die Entstehung von adsorbiertem Stickstoff und der Verbrauch von diesem durch das Lösen des Stickstoffs im Stahl sowie durch die Desorption von wieder rekombiniertem Stickstoff mit Übergang in die Gasphase berücksichtigt, siehe Abb. 5.8:

$$\frac{n_{\sigma, \max}}{A} \cdot \frac{\partial \Theta_{N+C}}{\partial t} = r_3^A - r_4^A - r_5^A. \quad (5.17)$$

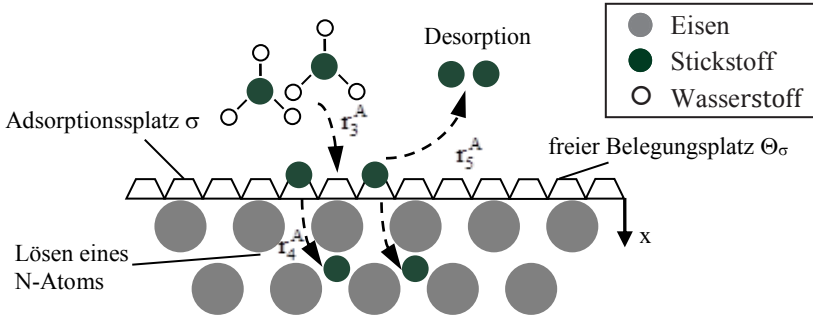


Abb. 5.8: Bilanzierung der Belegung der Adsorptionsplätze durch adsorbierten Stickstoff, Desorption von adsorbiertem Stickstoff und Übergang von adsorbiertem Stickstoff auf einen Zwischengitterplatz im Stahl.

Für den Fall, dass eine kleine zeitliche Änderung der Menge an adsorbiertem Stickstoff vorliegt, ist die Annahme der Quasistationarität erlaubt [109]. Somit wird aus Gleichung (5. 17):

$$r_3^A - r_4^A - r_5^A = 0. \quad (5.18)$$

Die Ansätze der Reaktionsgleichungen aus Gleichung (5. 4), Gleichung (5. 7) und Gleichung (5. 10) können in Gleichung (5. 18) eingesetzt werden. Wenn die Schließbedingung $\Theta + \Theta_{\sigma} = 1$ mit dem Anteil an freien Belegungsplätzen Θ_{σ} berücksichtigt wird, so kann für den Belegungsgrad an Stickstoff auf der Oberfläche Θ in Abhängigkeit vom Lösungsgrad Φ folgender Ausdruck aufgestellt werden:

$$k_{R3} \cdot c_{NH_3}^2 (\xi = 0) \cdot (1 - \Theta)^2 - k_{R4} \cdot \Theta^2 \cdot (1 - \Phi)^2 - k_{R5} \cdot \Theta^2 = 0. \quad (5.19)$$

In Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration c_{NH_3} ($\xi = 0$) kann aus Gleichung (5. 19) der Belegungsgrad an Stickstoff Θ bestimmt werden. Nach Gleichung (5. 8) lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit des Lösungsvorgangs r_4^A mit Hilfe des Belegungsgrads an Stickstoff Θ ermitteln. Für die Berechnung der Diffusion von Stickstoff im Stahl wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Lösungsvorgangs r_4^A und die Reaktionsgeschwindigkeit des Effusionsvorgangs r_6^A in Abhängigkeit vom Lösungsgrad Φ eingesetzt.

5.2 Pyrolysereaktion in der Gasphase

Untersuchungen zur homogenen Ammoniakpyrolyse am Engler-Bunte-Institut des KIT [110] haben gezeigt, dass diese als eine Reaktion 0. Ordnung beschrieben werden kann. Daher ist der Zerfall von Ammoniak druckunabhängig. Werden die axialen Temperaturprofile aus Abb. 3.2 herangezogen, so wird ersichtlich dass die Gastemperatur nach den Hitzeschilden auf eine Temperatur von 600 °C ansteigt. Im Bereich des Probekörpers liegt eine konstante Prozesstemperatur vor. Die Temperaturabnahme bis zum Gasauslass zeigt eine kontinuierliche, spiegelbildliche Abnahme auf 600 °C. Aufgrund dieser Temperaturverteilung sind die Verweilzeiten bei den jeweiligen Temperaturen vor und nach der Probe vergleichbar, so dass die bei der Pyrolyse bestimmte Verringerung des Ammoniakanteils bis zur Position des Probekörpers 50 % des ermittelten Ammoniakumsatzes beträgt. Diese Abnahme der Ammoniakkonzentration wurde als Randbedingung für die Berechnungen in der Simulation und somit als Eingangsgröße am Gaseintritt der Thermowaage berücksichtigt.

Darüber hinaus wurden die Temperaturprofile als Randbedingung für die Reaktoroberfläche der Thermowaage verwendet. Das Temperaturprofil entlang des Reaktors ist für eine Prozesstemperatur von 850 °C in Abb. 5.9 für den Längsschnitt des Reaktors der TGA dargestellt.

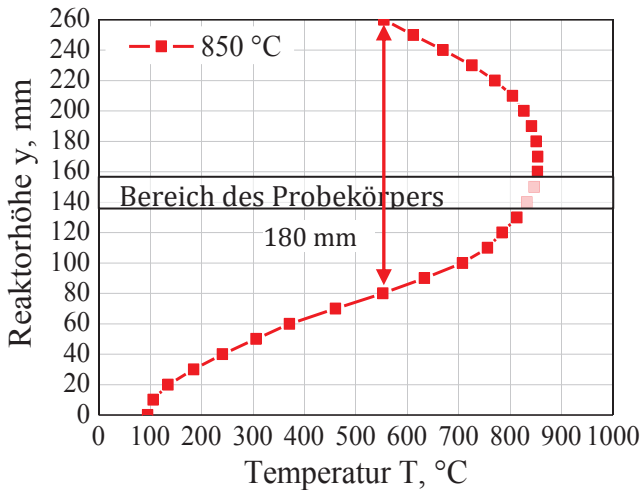


Abb. 5.9: Temperaturprofil entlang des Reaktors der Thermowaage für eine Prozesstemperatur von $T_P = 850$ °C und einem Argondurchfluss von 9 l/h (NTP).

5.3 Randbedingungen für Simulation

Zusammenfassend wurden für die Simulationsberechnungen folgende Randbedingungen getroffen:

- Der thermische Zerfall des Ammoniaks auf dem Weg vom Retorteneingang bis zur Probe wurde über Ergebnisse aus Versuchen zur homogenen Pyrolyse berücksichtigt [110]. Wird das ermittelte Temperaturprofil wie z. B. für 850 °C aus Abb. 5.9 näher betrachtet dann wird ersichtlich, dass der Temperaturanstieg im Bereich von 80 mm bis 160 mm der Reaktorhöhe symmetrisch zur Temperaturabnahme im Bereich von 180-260 mm verläuft. Da eine Reaktion 0. Ordnung vorliegt, wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, konnte daher mit Daten aus Versuchen zur homogenen Pyrolyse die reduzierten Ammoniakkonzentrationen an der Oberfläche der Probe für jede Versuchstemperatur berechnet werden, siehe Abb. 5.10.

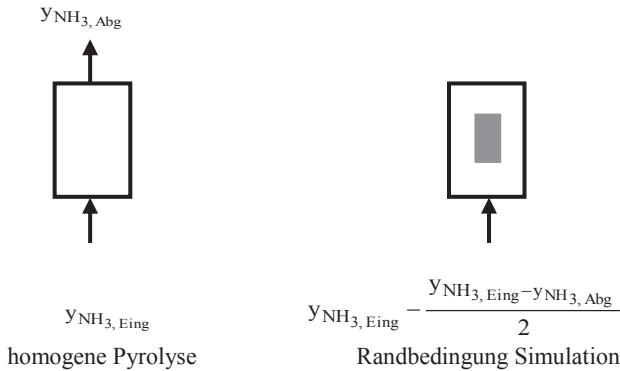


Abb. 5.10: Ammoniak Eingangskonzentration und die ermittelte Abgaskonzentration in der homogenen Pyrolyse (links) sowie die mit Hilfe der Ammoniakabgaskonzentration, aus den Untersuchungen der homogenen Pyrolyse berechnete, reduzierte Eingangskonzentration als Randbedingung für die Simulationen (rechts).

Zur Berechnung der reduzierten Ammoniak Eingangskonzentration $y_{\text{NH}_3, \text{Eing., ber.}}$ wurde Gleichung (5. 20) verwendet. Dabei wurden die jeweils im Experiment verwendeten Eingangskonzentrationen $y_{\text{NH}_3, \text{Eing.}}$ sowie die im Abgas ermittelte Ammoniakkonzentration $y_{\text{NH}_3, \text{Abg.}}$ herangezogen.

$$y_{\text{NH}_3, \text{Eing., ber.}} = y_{\text{NH}_3, \text{Eing.}} - \frac{y_{\text{NH}_3, \text{Eing.}} - y_{\text{NH}_3, \text{Abg.}}}{2} . \quad (5. 20)$$

- Die Temperaturprofile gemäß Abb. 3.2 werden als Randbedingung für die Reaktoroberfläche der Thermowaage verwendet.

Wie bereits in Kapitel 4. 5 festgestellt, konnte die Bildung von Ausscheidungen in Form von Nitriden oder Carbonitriden aus den bereits genannten Gründen nicht quantitativ bestimmt werden und wurde aus diesem Grund in den Simulationen vernachlässigt. Für die Simulationsberechnungen wurde die kommerzielle Software Fluent® verwendet. In Abb. 5.11 ist zusammenfassend eine Übersicht zu den verwendeten Berechnungsgleichungen, den eingesetzten Eingangsgrößen und ein kurzes Berechnungsschema dargestellt.

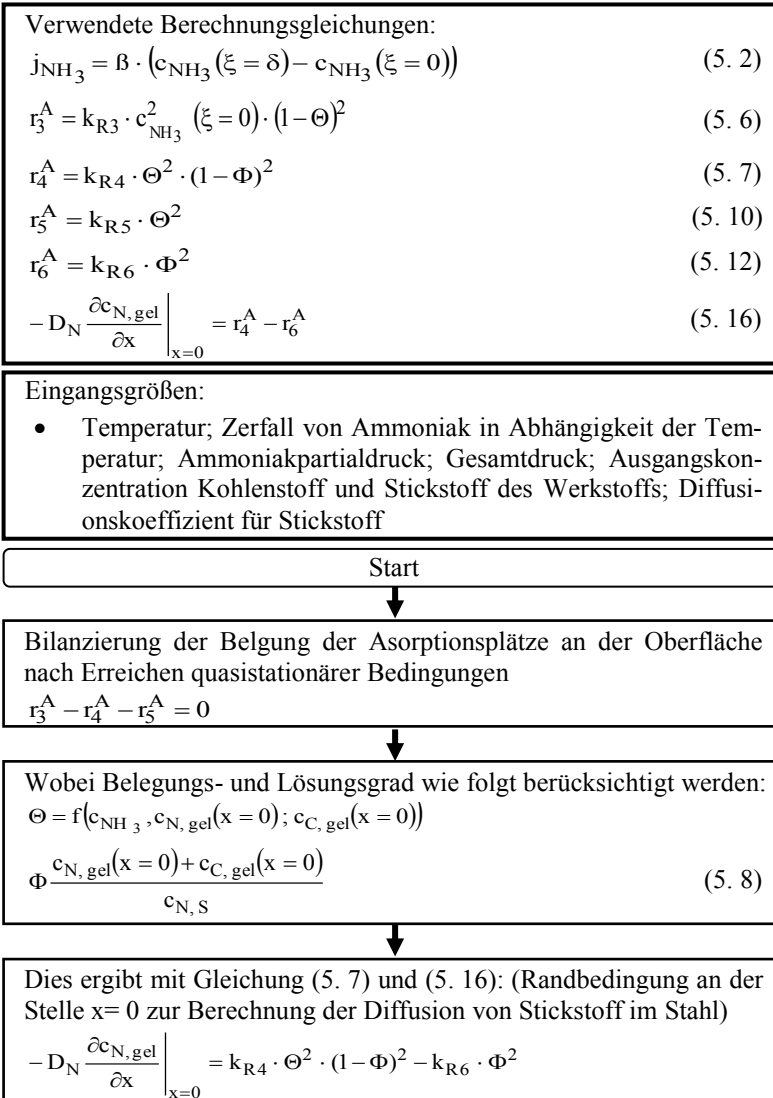


Abb. 5.11: Schematische Darstellung der für die Simulation notwendigen Eingangsgrößen, Berechnungsgleichungen und des Berechnungsschemas.

6 Ermittlung der Parameterwerte des Modells

Beim Niederdruckaufsticken mit Ammoniak liegt im Gegensatz zum Niederdruckaufkohlen für die einzelnen Vorgänge des Stofftransportes eine starke Temperaturabhängigkeit vor. Dies haben experimentelle Untersuchungen am Engler-Bunte-Institut [110] ergeben. Daher wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten k_{Ri} ($i=3, 4, 5, 6$), für Adsorption, Lösen, Desorption und Effusion sowie für den Grenzwert für die Effusion, von der Temperatur nach einem Ansatz nach Arrhenius berücksichtigt, Gleichung (6. 1):

$$k_{Ri} = A_{0,i} \cdot e^{-\left[\frac{E_{A,i}}{R \cdot T} \right]} \quad (6. 1)$$

Die Parameterwerte des Modells wurden für die in Tab. 3.4 gezeigte Versuchsmatrix ermittelt. Damit wurde der technisch relevante Bereich abgedeckt. Zunächst wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Modellteilschritte für die Temperaturen 850 °C und 900 °C über die Anpassung der Simulationsrechnungen an die Messergebnisse bestimmt.

Mit der Berechnung der Bestimmtheitsmaße wurden die gewählten Parametersätze hinsichtlich der Beschreibung der Massenzunahme optimiert. Mit den ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten konnten jeweils die beiden Unbekannten $A_{0,i}$ und $E_{A,i}$ berechnet werden. Die niedrigeren Aufstückungstemperaturen wurden gewählt, da bei ihnen höhere Massenzunahmen erreicht werden und somit der Einfluss von Messungenauigkeiten reduziert wurde. Danach wurden mit den für $A_{0,i}$ und $E_{A,i}$ ermittelten Werten die Geschwindigkeitskoeffizienten für 950 °C errechnet und mit ihnen Simulationsrechnungen für die Stickstoffaufnahme durchgeführt.

6.1 Aufkohlen im Niederdruckbereich mit Acetylen

Die in Tab. 6.1 abgebildeten Geschwindigkeitskonstanten für das Aufkohlen mit Acetylen k_{Ri} ($i=1, 2$) sind der Literatur entnommen und werden temperaturunabhängig berücksichtigt [6, 109]. Dabei beschreibt k_{R1} den Reaktionsschritt Adsorption und k_{R2} das Lösen der auf der Stahloberfläche adsorbier-ten Kohlenstoffatome.

Tab. 6.1: Geschwindigkeitskonstanten für Einsatzstahl für die Reaktionsschritte der Stoffübertragung von Kohlenstoff beim Aufkohlen, d.h. für die Adsorption k_{R1} von Acetylen auf der Stahloberfläche und das Lösen k_{R2} von Kohlenstoff im Werkstoff.

Vorgang	Größe	Wert	Einheit
Adsorption	k_{R1}	0,3	$\frac{m}{s}$
Lösen	k_{R2}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$\frac{kmol}{m^2 \cdot s}$

Diese Geschwindigkeitskonstanten sind für einen Acetylenpartialdruck von 1 bis 10 mbar und einen Temperaturbereich von 900 bis 1000 °C gültig [6, 111].

6.2 Aufsticken im Niederdruckbereich mit Ammoniak

In diesem Abschnitt werden die bestimmten Parameterwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten sowie die mit diesen berechneten Stickstoffkonzentrationen

onsprofile und Ammoniakabgaskonzentrationen vorgestellt und den experimentell ermittelten Ergebnissen gegenüber gestellt.

6.2.1 Aufsticken mit Ammoniak bei 850 °C

Die für die Aufstickungstemperaturen 850 °C und 900 °C ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Zunächst wurden mit den für 850 °C ermittelten Koeffizienten die Massenzunahmen für das Aufsticken für Ammoniakpartialdrücke von 10, 20 und 30 mbar berechnet. Die experimentell ermittelten Werte sind in Abb. 6.1 den berechneten gegenüber gestellt.

Tab. 6.2: Geschwindigkeitskoeffizienten k_{R3} bis k_{R6} sowie die kritische Stickstoffkonzentration der Effusion $c_{N, \text{krit}}$ für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C und 900 °C für Ammoniakpartialdrücke von 10-30 mbar.

Temperatur in °C		850		900	
Vorgang	Größe	Wert	Einheit	Wert	Einheit
Adsorption	k_{R3}	5,7	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$	26	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$
Lösen	k_{R4}	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Desorption	k_{R5}	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	6,1	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Effusion	k_{R6}	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Effusion	$c_{N, \text{krit}}$	3,5	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	1,0	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$

Es liegt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und berechneten Massenzunahmen vor. Dabei kann die Kurvencharak-

teristik sowohl in der Einlaufphase als auch am Ende des Prozesses mit dem Modell mit einer ausreichenden Übereinstimmung beschrieben werden.

Der Vergleich von Experiment und Simulation ergibt kein einheitliches Bild für die verschiedenen Ammoniakpartialdrücke. Bei 30 mbar wird die Massenzunahme in der Anfangsphase gut durch das Modell beschrieben. Bei 20 mbar ergibt die Simulation eine anfangs zu schnelle und insgesamt zu große Aufstückerung. Bei 10 mbar stimmen Simulation und Experiment im Mittel wieder überein.

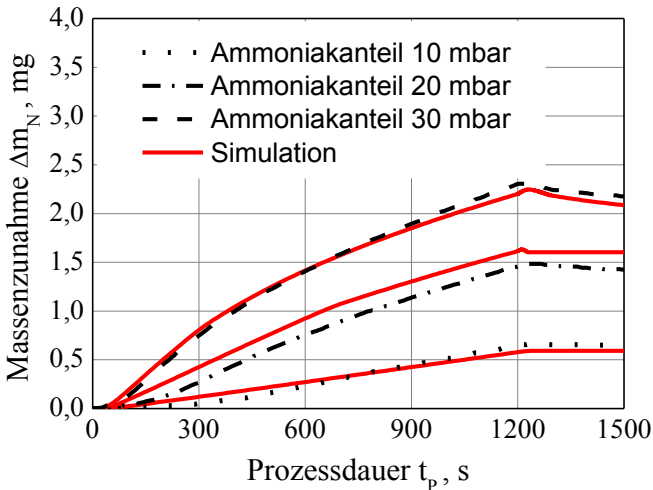


Abb. 6.1: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 18CrNi8 bei einer Aufstückerungstemperatur von 850 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10-30 mbar.

Der gegenüber der Simulation anfänglich langsamere Verlauf der Aufstückerung im Experiment mit niedrigeren Ammoniakpartialdrücken könnte an einer Vorbelegung der Oberflächenadsorptionsplätze durch Verunreinigungen oder Oxide liegen. Die dadurch passivere Oberfläche könnte durch den zunehmend frei werdenden Wasserstoff beim Zerfall von Ammoniak akti-

viert werden. Bei höheren Ammoniakpartialdrücken erfolgt dann auch eine schnellere Aktivierung der Oberfläche wie es z. B. beim Kurvenverlauf der Massenzunahme bei 30 mbar zu beobachten ist. Grabke u.a. [112] haben den Einfluss der Sauberkeit sowie der Rauigkeit der Oberfläche auf die Geschwindigkeitskoeffizienten von Oberflächenreaktionen beim Aufkohlen von Eisen beschrieben. Daher wurde auf eine gute Vorreinigung der Probekörper geachtet, um den Einfluss durch solche Oberflächenbelegungen zu reduzieren bzw. zu vermeiden. Eine mögliche Passivierung der Bauteiloberfläche z. B. durch Chromoxid wurde innerhalb des Modells nicht berücksichtigt.

Die Differenzen zwischen den experimentellen und berechneten Ergebnissen liegen für die Ammoniakpartialdrücke von 10, 20 und 30 mbar jeweils innerhalb der in Abb. 4.7 maximal festgestellten Abweichung der gesamten Massenzunahme von bis zu 12 %. Nach ca. 300 s laufen die berechneten Kurven der Massenzunahme in befriedigender Näherung parallel zu den experimentellen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass mit den ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten für alle Teilschritte die Stickstoffaufnahme ausreichend gut wiedergegeben werden kann.

Darüber hinaus wurden für die drei Ammoniakpartialdrücke die berechneten den experimentell ermittelten Stickstoffkonzentrationsprofilen im Stahl und die Ammoniakvolumenanteile im Gasraum für die Aufstickungstemperatur von 850 °C gegenübergestellt, siehe Abb. 6.2. Die an den strömungsabgewandten Stirnseiten der Probekörper gemessenen Stickstoffkonzentrationsprofile sind jeweils über dem Abstand von der Probenoberfläche dargestellt. Bei den Ammoniakkonzentrationsprofilen sind die Berechnungsergebnisse als Punkte und die experimentellen Ergebnisse als Kurven dargestellt. Dahingegen sind die im Abgas über der Prozessdauer gemessenen Ammoniakvolumenanteile als Kurven und die berechneten Ergebnisse als Punkte dargestellt.

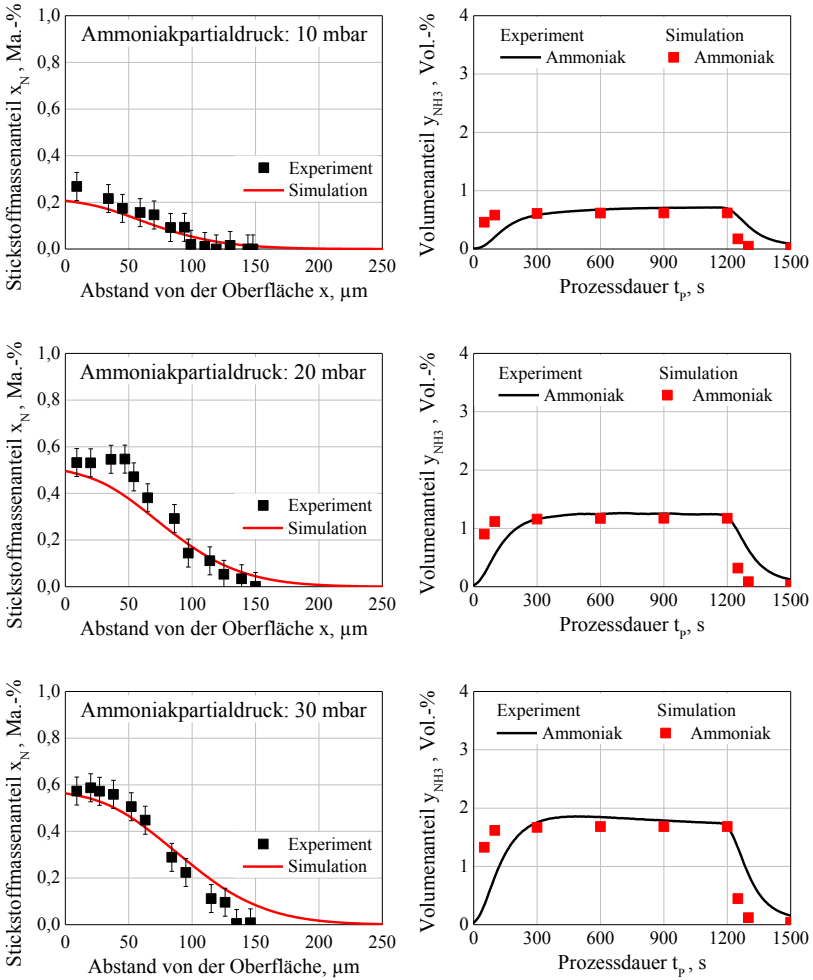


Abb. 6.2: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C, Werkstoff 18CrNi8.

Die an den Stirnseiten der Probekörper gemessenen Stickstoffkonzentrationsprofile weisen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten im Rahmen der Messgenauigkeit des Glimmentladungsspektrometers auf. Die Nachweisgrenze für Stickstoff von $\pm 0,06\%$ ist als Streubreite bei den Messwerten mit eingezeichnet. Dabei weisen die experimentellen Stickstoffkonzentrationsprofile im randnahen Bereich bis maximal $80\ \mu\text{m}$ etwas höhere Werte gegenüber den berechneten Ergebnissen auf, was mit den etwas höheren Massenzunahmen bei 10 und 30 mbar Ammoniakpartialdruck korreliert. Für 20 mbar Ammoniakpartialdruck deutet die Charakteristik des oberflächennahen Kurvenverlaufs auf ein Plateau hin, das z. B. durch die Bildung von Ausscheidungen erzeugt werden kann.

Die berechneten Ammoniakkonzentrationen im Abgas der Thermowaage zeigen nach einer Einlaufphase von ca. 300 s bis zum Ende der Aufstickerphase bei 1200 s, also im quasi stationären Zustand, eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Konzentrationen. Die Übereinstimmung zu Beginn als auch am Ende der Versuchsdurchführung ist als eher unzureichend zu bewerten.

6.2.2 Aufsticken mit Ammoniak bei 900 °C

Für die Berechnung der in Abb. 6.3 dargestellten Verläufe der Massenzunahmen wurden durch Anpassung an die Messergebnisse die in Tab. 6.2 aufgeführten Geschwindigkeitskoeffizienten ermittelt.

Der Vergleich von Experiment und Simulation ergibt in der Anfangsphase bis ca. 250 s eine gute Übereinstimmung. Bei 10 und 20 mbar stimmen Simulation und Experiment über die gesamte Aufstickerdauer bis 1200 s gut überein. Bei 30 mbar ergibt die Simulation nach der Anfangsphase eine zu geringe Aufstickerung. Diese liegt innerhalb der in Abb. 4.7 festgestellten maximal festgestellten Abweichung der gesamten Massenzunahme von bis zu 12 %. Der gegenüber dem Experiment langsamere Verlauf nach der Anfangsphase der Aufstickerung in der Simulation könnte an einer Bildung von Stickstoffausscheidungen mit Legierungselementen des Ausgangsmaterials wie z. B. Chrom liegen. Wie eigene Voruntersuchungen gezeigt haben,

ist die Bildung von Chromnitrid wie bereits in Kapitel 4. 5 vorgestellt wurde, bei den genannten Prozesstemperaturen möglich.

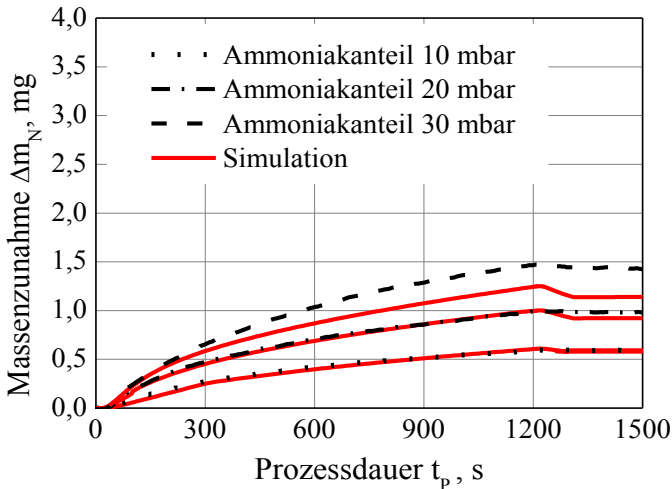


Abb. 6.3: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 18CrNi8 bei einer Aufstückerungstemperatur von 900 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10-30 mbar.

Die Vergleiche zwischen gemessenen und berechneten Stickstoffkonzentrationsprofilen sowie die dazugehörigen Ammoniakabgaskonzentrationen werden für die Druckbereiche von 10-30 mbar in Abb. 6.4 gezeigt. Das gemessene Konzentrationsprofil für 10 mbar Ammoniakpartialdruck wird mit dem Modell gut wiedergegeben, wie Abb. 6.4 (links) zeigt. Im Randbereich wird eine maximale Stickstoffkonzentration von 0,18 Ma.-% ermittelt. Für 20 und 30 mbar werden für den oberflächennahen Bereich von bis zu ca. 60 μm etwas geringere Konzentrationen von 0,25 Ma.-% und 0,30 Ma.-% berechnet als experimentell ermittelt, 0,30 Ma.-% bei 20 mbar gegenüber 0,40 Ma.-% bei 30 mbar. Die errechneten Werte liegen für einen Ammoniakpartialdruck von 20 mbar noch im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Flächen

unterhalb der Konzentrationsverläufe sind nahezu vergleichbar und stimmen in guter Näherung mit den Kurven der Massenzunahme überein.

Wird der weitere Konzentrationsverlauf, für den Versuch mit 30 mbar Ammoniakpartialdruck, betrachtet, liegt hier im Rahmen der Messungenauigkeit eine gute Vergleichbarkeit zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Konzentrationsprofilen vor. Die höhere Stickstoffkonzentration sowie die damit verbundene Kurvencharakteristik an der Oberfläche deuten auf die Bildung von Ausscheidungen hin. Die Erzeugung eines solchen Abfalls der Konzentration von der Oberfläche in das Probeninnere lässt Rückschlüsse auf die Bildung von Ausscheidungen zu wie bereits in Kapitel 4.5 in Abb. 4.11 mittels XRD-Analyse nachgewiesen wurde.

Die Ammoniakvolumenanteile im Abgas werden nach einer Einlaufphase von ca. 300 s befriedigend beschrieben. Der berechnete Ammoniakanteil ist im Bereich zwischen 300-1200 s etwas höher als der im Versuch für 10 und 20 mbar Ammoniakpartialdruck im Abgas gemessene. Beim Versuch mit 30 mbar Ammoniakpartialdruck ist nach 300 s ein Maximum für den experimentell ermittelten Ammoniakvolumenanteil zu verzeichnen, der mit fortschreitender Prozessdauer kontinuierlich abfällt, was das Modell nur begrenzt beschreiben kann. Die Simulation zeigt nach einer Einlaufphase von 300 s einen Ammoniakvolumenanteil von ca. 1,1 Vol.-% der gegenüber dem Experiment bis ca. 1200 s nur geringfügig um ca. 5 % abnimmt. Ein Erklärungsansatz für den Unterschied der experimentellen und berechneten Ergebnisse kann in einer steigenden Aktivierung der Retortenoberfläche mit einem höheren Ammoniakangebot und damit verbundenen größeren gebildeten Anteil an molekularem Wasserstoff als Produkt des Ammoniakzerfalls erklärt werden. Dies könnte zu einem größer werdenden Umsatz von Ammoniak an der Retortenoberfläche über der Prozessdauer führen.

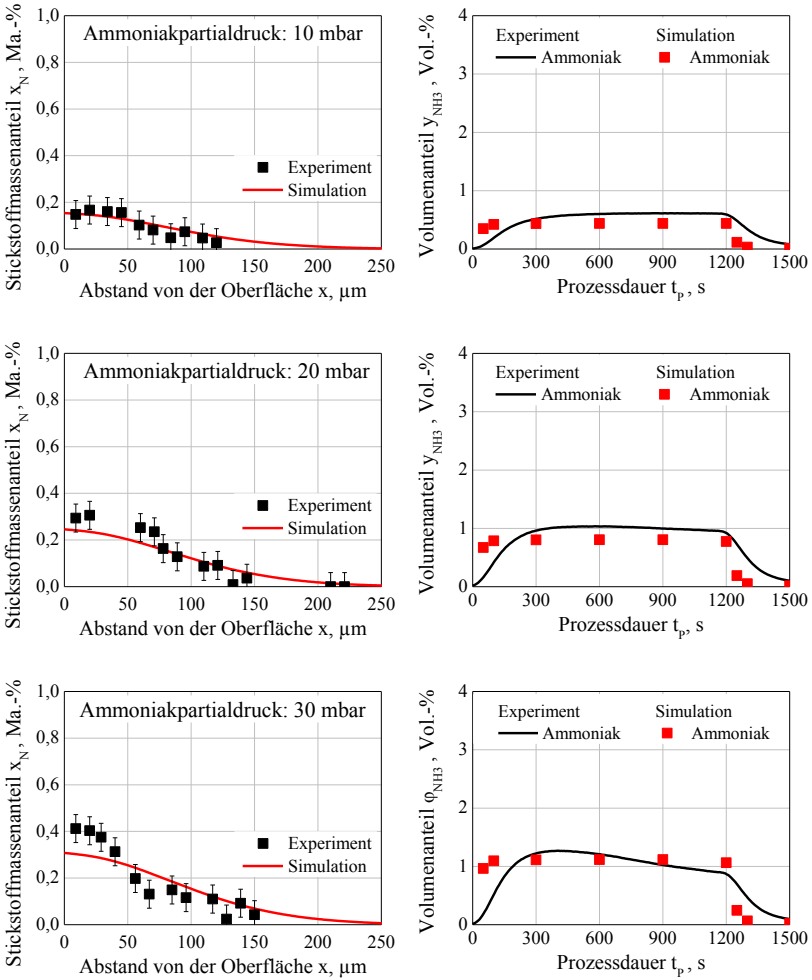


Abb. 6.4: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 900 °C, Werkstoff 18CrNi8.

6.3 Validierung des Modells für die Aufstickungstemperatur 950 °C

Auf Basis der durch die Parameterstudie ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Aufstickungstemperaturen von 850 und 900 °C wurden die Unbekannten $A_{0,i}$ und $E_{A,i}$ über einen Arrhenius-Ansatz nach Gleichung 6.1 ermittelt, siehe Tab. 6.3.

Tab. 6.3: Koeffizienten $A_{0,i}$ und $E_{A,i}$ für die Vorgänge Adsorption, Lösen, Desorption, Effusion und den Grenzwert der Effusion beim Aufsticken im Niederdruck und den daraus ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten und die kritische Stickstoffkonzentration für die Effusion nach Extrapolation auf eine Aufstickungstemperatur von 950 °C, Werkstoff 18CrNi8.

Vorgang	Größe	Extrapolierte Koeffizienten				900	
		$A_{0,i}$	Einheit	$E_{A,i}$	Einheit	Wert	Einheit
Adsorption	k_{R3}	$5,03 \cdot 10^{16}$	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$	115	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$
Lösen	k_{R4}	$3,04 \cdot 10^{15}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	$4,06 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Desorption	k_{R5}	$1,25 \cdot 10^{66}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$	2834	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Effusion	k_{R6}	$5,93 \cdot 10^{22}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Effusion	$c_{N, \text{krit}}$	$6,84 \cdot 10^{-13}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	$2,73 \cdot 10^5$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$	0,32	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$

Mit diesen wurden anschließend die Geschwindigkeitskoeffizienten und die kritische Stickstoffkonzentration der Effusion für eine Aufstickungstemperatur von 950 °C bestimmt. Die Zahlenwerte sind ebenfalls in Tab. 6.3 dargestellt.

Mit den Daten aus Tab. 6.3 wurden die Massenzunahmen für das Aufsticken bei 950 °C und bei Ammoniakpartialdrücken von 10, 20 und 30 mbar berechnet und in Abb. 6.5 den experimentell bestimmten Ergebnissen gegenübergestellt. Die in der Simulation ermittelte Massenzunahme ist um ca. 40 % geringer als die experimentell ermittelte. Die Kurvencharakteristik (Anfangsverhalten und Steigung) sowie die Abstände der Kurven können gut wiedergegeben werden.

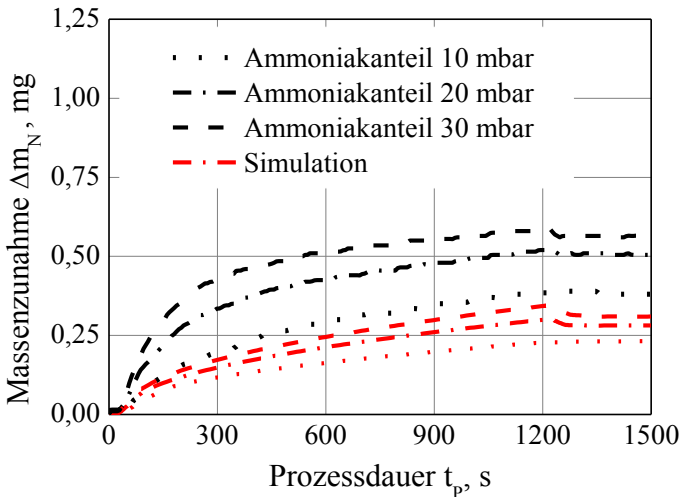


Abb. 6.5: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 18CrNi8 bei einer Aufstickungstemperatur von 950 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10 – 30 mbar.

Ein Erklärungsansatz für die geringere Massenzunahme kann die fehlende Berücksichtigung der Bildung von Ausscheidungen beim mathematischen Modell sein. Dadurch kommt es bei den Simulationsberechnungen zu einer stärkeren Effusion, des ausschließlich auf den Zwischengitterplätzen des Eisens gelösten Stickstoffs. Nach 1200 s ist keine Massenabnahme bei den experimentellen Ergebnissen zu verzeichnen, was auf eine sehr geringe Konzentration des gelösten Stickstoffs schließen lässt und somit auf kein

Überschreiten der kritischen Stickstoffkonzentration für den Beginn der Effusion. Dies kann durch die in Abb. 6.6 dargestellten Stickstoffkonzentrationsprofile bestätigt werden. Die gemessenen Stickstoffkonzentrationen weisen für alle Ammoniakpartialdrücke an der Oberfläche deutliche Schwankungen auf. Diese sind ein Indikator für gebildete Ausscheidungen. Wie bereits in Kapitel 4. 5 vorgestellt, konnte anhand einer Röntgenbeugungsanalyse an einem bei 950 °C und 30 mbar Ammoniakpartialdruck aufgestickten Probekörper aus 18CrNi8 Chromnitridausscheidungen nachgewiesen werden, Abb. 4.12.

In Abb. 6.6 sind den berechneten die experimentell ermittelten Stickstoffkonzentrationsprofile und die Ammoniakvolumenanteile im Abgas gegenüber gestellt. Für die Stickstoffkonzentrationsprofile kann für die untersuchten Ammoniakpartialdrücke zusammenfassend festgestellt werden, dass die berechneten Konzentrationsprofile die experimentell ermittelten Verläufe befriedigend beschreiben und innerhalb der Messgenauigkeit liegen.

Die Versuche und Berechnungen für eine Prozesstemperatur von 950 °C zeigen eine sehr geringe Aufstickung der Randschicht. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass diese Temperatur zum Aufsticken eher ungeeignet ist.

Sowohl für die berechneten als auch für die experimentell bestimmten Ammoniakvolumenanteile im Abgas ergibt sich nach einer Anfangsphase von ca. 300 s ein quasi stationärer Zustand bis zum Prozessende nach 1200 s. In diesem Bereich liegt eine gute Übereinstimmung für die Ammoniakpartialdrücke bei 10 und 20 mbar vor. Wie bei den niedrigeren Behandlungstemperaturen 850 und 900 °C liegt im Ein- und Auslaufbereich nur eine ausreichende Übereinstimmung vor. Für den Versuch bei 10 mbar Ammoniakpartialdruck wird während des Versuchs das Ammoniak fast vollständig umgesetzt. Lediglich 0,3 Vol.-% werden nicht verbraucht. Dies stimmt mit den in der Literatur zu findenden Angaben hinsichtlich des Temperatureinflusses auf den thermischen Zerfall von Ammoniak überein [64, 70, 72].

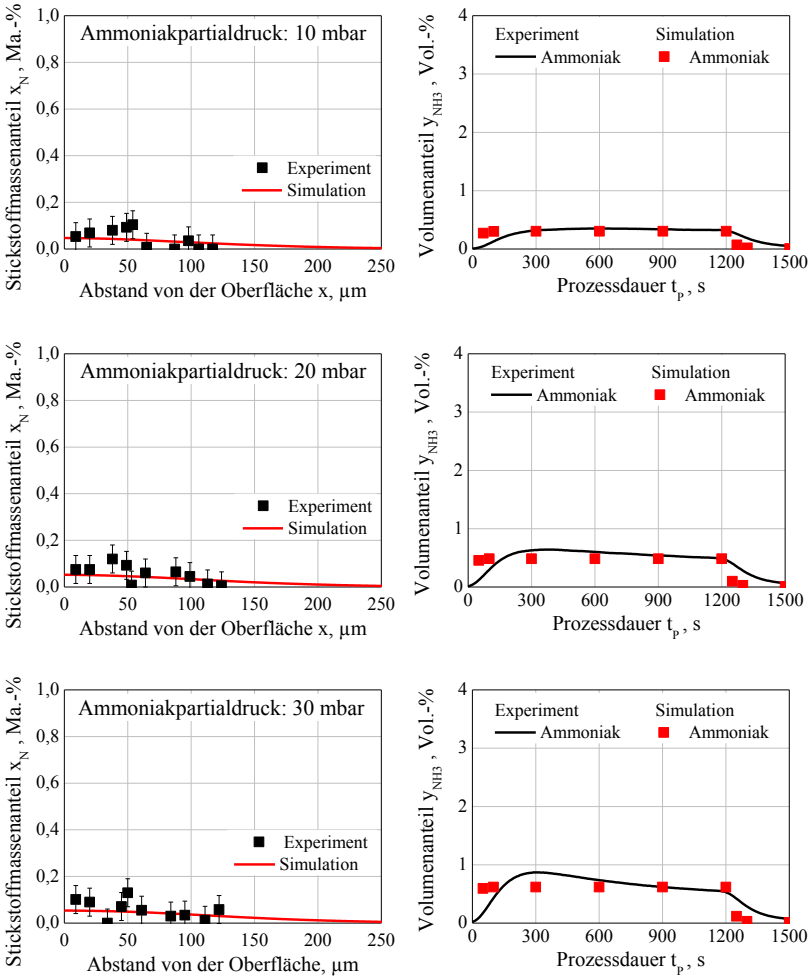


Abb. 6.6: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 950 °C, Werkstoff 18CrNi8.

Für die höheren Ammoniakpartialdrücke von 20 und 30 mbar ist im Bereich zwischen 300 und 600 s ein höherer Ammoniakvolumenanteil im Experiment gegenüber der Simulation zu verzeichnen. Mit fortschreitender Prozessdauer nimmt der experimentelle Volumenanteil ab, wobei bei 1200 s etwa vergleichbare Volumenteile zwischen Experiment und Simulation vorliegen. Dieses Verhalten deckt sich mit der bereits bei 850 °C und 30 mbar Ammoniakpartialdruck festgestellten Änderung des Ammoniakanteils im Abgas über der Prozessdauer.

Für 950 °C ist kein wesentlicher Einfluss des Drucks auf die resultierende Stickstoffkonzentration zu verzeichnen. Die geringen Massenzunahmen und Stickstoffkonzentrationen sowohl bei den berechneten als auch bei den experimentell ermittelten Ergebnissen zeigen, dass ein Aufsticken bei einer Behandlungstemperatur von mehr als 900 °C als nicht zielführend anzusehen ist. Dies ist vor allem auf den steigenden thermischen Zerfall von Ammoniak bereits beim Eintritt in die TGA zurückzuführen, was aus Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse am Engler-Bunte-Institut des KIT hervorgeht [110]. Damit kommt es zu einem unzureichenden Angebot von Stickstoff an der Bauteiloberfläche.

Aufgrund der sehr geringen Stickstoffkonzentrationen ist ein stärkerer Einfluss der Messungenauigkeit der GDOES-Messung zu berücksichtigen. Mit maximalen Randkonzentrationen von ca. 0,1 Ma.-% liegen die Werte nahezu in der Größenordnung der Messgenauigkeit des verwendeten Spektrometers.

Mit dem aus Gleichung (6. 1) verwendeten Arrhenius-Ansatz konnten die Geschwindigkeitskoeffizienten für 950 °C bestimmt werden. Anhand der experimentell ermittelten Daten konnte mit den daraus berechneten Werten das Modell zur Stoffübertragung von Stickstoff in Stahl beim Niederdruckaufsticken in erster Näherung validiert werden.

6.4 Übertragung des Modells auf 20MnCrS5 für 850 °C

In einem nächsten Schritt sollte geprüft werden inwieweit das erarbeitete Modell für den Werkstoff 20MnCrS5 angewendet werden kann. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, hat die chemische Zusammensetzung einen Einfluss auf die Kohlenstoff- und Stickstoffaktivität und somit auf die Vorgänge Adsorption/Zerfall und Lösen des Stickstoffs. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung des 20MnCrS5 gegenüber dem 18CrNi8, siehe Tab. 3.3, mussten die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Adsorption k_{R3} und für das Lösen k_{R4} angepasst werden.

Die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 6.7 zeigen, dass der Werkstoff 20MnCrS5 kein Einlaufverhalten wie der 18CrNi8 besitzt. Aus diesem Grund ergab die Anpassung der Simulation an die Messergebnisse für die Ammoniakadsorption und das Lösen von Stickstoff höhere Werte. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{R5} bis k_{R6} sowie die kritische Stickstoffkonzentration der Effusion sind davon unbeeinflusst. Alle ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tab. 6.4 für den Werkstoff 20MnCrS5 zusammengefasst.

Tab. 6.4: Geschwindigkeitskoeffizienten k_{R3} bis k_{R6} sowie die kritische Stickstoffkonzentration der Effusion $c_{N, \text{krit}}$ für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C für Ammoniakpartialdrücke von 10-30 mbar, Werkstoff 20MnCrS5.

Vorgang	Größe	Wert	Einheit
Adsorption	k_{R3}	12,6	$\frac{\text{m}^4}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$
Lösen	k_{R4}	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Desorption	k_{R5}	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Effusion	k_{R6}	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
Effusion	$c_{N, \text{krit}}$	3,5	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$

Zunächst wurden mit den für 850 °C ermittelten Koeffizienten die Massenzunahmen für das Aufsticken für Ammoniakpartialdrücke von 10, 20 und 30 mbar berechnet. Die experimentell ermittelten Werte sind in Abb. 6.7 den berechneten gegenüber gestellt, und es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Die Kurvencharakteristik kann sowohl in der Einlaufphase als auch am Ende des Prozesses mit einer ausreichenden Übereinstimmung, im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 12\%$, beschrieben werden. Bei einem Ammoniakpartialdruck von 10 mbar wird zunächst eine geringere Massenzunahme berechnet, nach ca. 1100 s liegen die experimentelle und die berechnete Kurve übereinander.

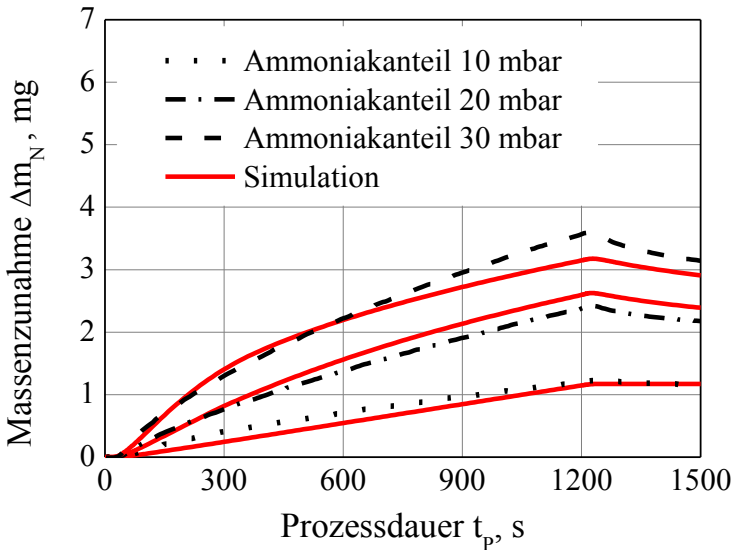


Abb. 6.7: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und über Parameteranpassung berechneter Massenzunahme für den Einsatzstahl 20MnCrS5 bei einer Aufstickungstemperatur von 850 °C und Ammoniakpartialdrücken von 10 – 30 mbar.

Für Ammoniakpartialdrücke von 20 und 30 mbar gibt es in den ersten 400 s eine gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Massenzunahmen. Ab ca. 500 s zeigt die berechnete Massenzunahme für einen Ammoniakpartialdruck von 20 mbar kontinuierlich eine um etwa 10 % höhere Massenzunahme gegenüber den gemessenen Ergebnissen. Dem Gegenüber wird für den Ammoniakpartialdruck von 30 mbar ab ca. 600 s eine geringere Massenzunahme bei den simulierten Ergebnissen registriert. Dabei liegt beim Prozessende nach 1200 s eine maximale Abweichung von 12 % vor. Mit zunehmender Prozessdauer steigt die Abweichung von 5 % bei 750 s auf 10 % bei 1000 s und nochmals um weitere 2 % auf schließlich 12 % bei 1200 s an. In diesem Bereich scheint es zu einem Wechsel beim Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt von Diffusion auf Effusion zu geben.

Grundsätzlich liegen für den Werkstoff 20MnCrS5 höhere Massenzunahmen von bis zu 40 % vor. Durch die erhöhte Chromkonzentration beim Werkstoff 18CrNi8 gegenüber dem 20MnCrS5 kann eine größere Passivierung der Bauteiloberfläche erfolgen. Diese führt zu dem entsprechenden Einlaufverhalten für den Werkstoff 18CrNi8 und der daraus resultierenden langsameren Stickstoffaufnahme.

Die experimentell ermittelten und die berechneten Stickstoffkonzentrationsprofile sind über dem Abstand von der Probenoberfläche in Abb. 6.8 dargestellt. Darüber hinaus werden ebenfalls die Ammoniakvolumenteile im Abgas aus Experiment und Simulation über der Prozessdauer gezeigt.

Werden zunächst die Konzentrationsprofile betrachtet, liegt für den Versuch mit 10 mbar Ammoniakpartialdruck im oberflächennahen Bereich bis ca. 25 μm eine gute Übereinstimmung vor. Dem schließt sich ein Plateau bis ca. 50 μm an, das wiederum Rückschlüsse auf die Bildung von Ausscheidungen erlaubt. Zwischen 50 bis etwa 110 μm ist eine höhere Stickstoffkonzentration im Experiment gegenüber dem Simulationsergebnis zu verzeichnen. Generell ist von einer befriedigenden Übereinstimmung der Konzentrationsprofile zu sprechen.

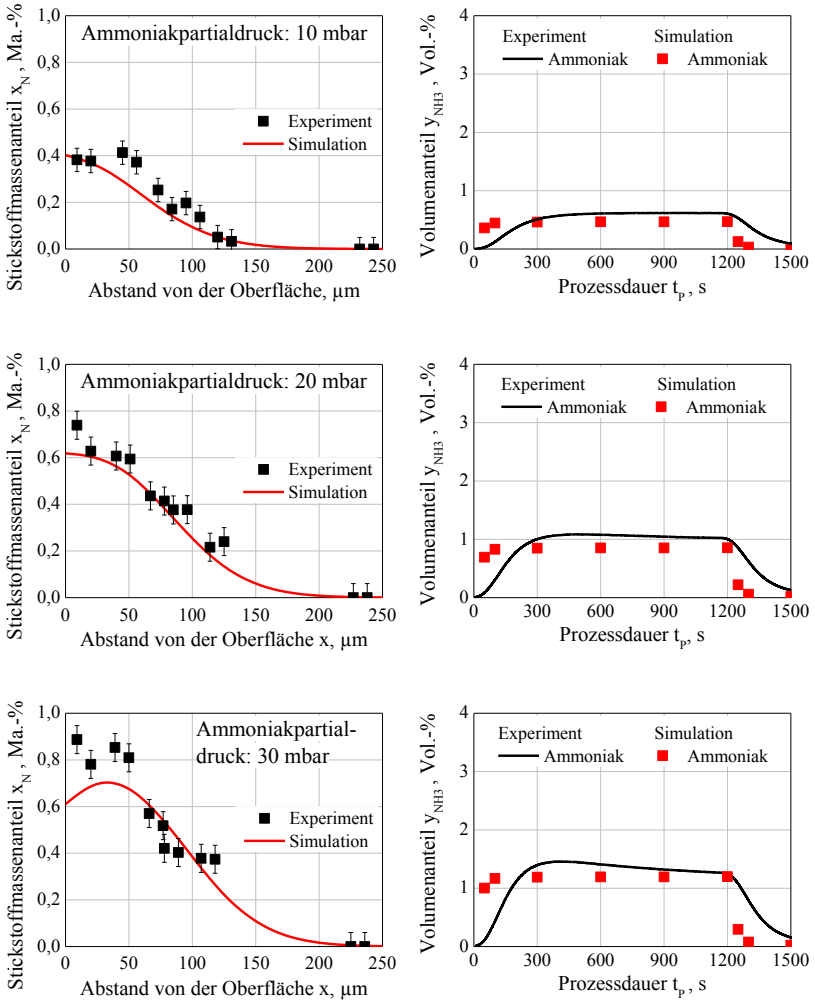


Abb. 6.8: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Konzentrationstiefenprofile des Stickstoffmassenanteils (links) und der zeitlichen Verläufe der Ammoniakvolumenanteile im Abgas (rechts) für eine Aufstickungstemperatur von 850 °C, Werkstoff 20MnCr5S.

Für 20 mbar Ammoniakpartialdruck ist im randnahen Bereich bis ca. 10 μm eine höhere Stickstoffkonzentration mittels GODES gegenüber dem berechneten Ergebnis zu verzeichnen. Grundsätzlich ist eine Randkonzentration von ca. 0,65 Ma.-% für die untersuchten Prozessparameter ermittelt worden. Damit wurde mit der Erhöhung des Ammoniakpartialdrucks von 10 auf 20 mbar eine Erhöhung der Randstickstoffkonzentration von 0,4 Ma.-% auf 0,65 Ma.-% erzielt.

Wird der Ammoniakpartialdruck auf 30 mbar erhöht steigt die im Experiment ermittelte Stickstoffkonzentration auf ca. 0,80 Ma.-% im Randbereich an. Die Simulation zeigt hier geringere Konzentrationen, wobei in den ersten 20 μm eine Stickstoffabnahme zu sehen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Effusion im Rahmen der Simulation zu groß angenommen wurde. Im weiteren Verlauf des Konzentrationsprofils liegt eine befriedigende Übereinstimmung vor. Gegenüber dem Werkstoff 18CrNi8 zeigt der aufgestickte 20MnCrS5 bei einer Prozesstemperatur von 850 °C bis zu ca. 20 % höhere Stickstoffkonzentrationen.

Werden die Ammoniakvolumenanteile im Abgas betrachtet dann liegt wie beim 18CrNi8 nach einer Einlaufphase von ca. 300 s eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation vor. Der berechnete Ammoniakanteil ist ebenfalls im Bereich zwischen 300-1200 s etwas geringer als der im Versuch für 10 und 20 mbar Ammoniakpartialdruck im Abgas ermittelte. Wie schon beim 18CrNi8 festgestellt werden konnte, nimmt bei 30 mbar Ammoniakpartialdruck der Ammoniakanteil zwischen 300 bis 1200 s kontinuierlich ab. Dies wird durch die Simulation unzureichend beschrieben. Hier zeigt sich über die Prozessdauer eine weniger ausgeprägte Abnahme. Im Auslaufbereich von 1200-1500 s liegt wieder eine unzureichende Übereinstimmung vor. Darüber hinaus ist beim 20MnCrS5 ein geringer Ammoniakanteil im Abgas im Vergleich zum 18CrNi8 festzustellen. Dies deckt sich wiederum mit höheren Massenzunahmen und Stickstoffanteilen die beim 20MnCrS5 gegenüber dem 18CrNi8 ermittelt wurden.

7 Anwendung des mathematischen Modells auf das Niederdruckcarbonitrieren

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des aufgestellten Modells auf eine industrielle Ofenanlage wurden in einem Einkammer-Vakuumofen der Fa. IPSEN Wärmebehandlungsversuche mit Aufkohlungs- und mit Aufstickungssegmenten, wie bereits in Kapitel 3.3.2 ausführlich beschrieben, durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden die in den Versuchen erhaltenen Ergebnisse den mit dem Modell berechneten gegenüber gestellt.

7.1 Niederdruckcarbonitrieren

Für die Carbonitrierversuche wurden angebohrte zylindrische Probekörper aus 18CrNi8 wärmebehandelt. Die Probekörper wurden wie in Abb. 3.12 dargestellt in der Wärmebehandlungskammer positioniert. An den Probekörpern wurden sowohl an der Stirnfläche als auch im Bohrungsgrund, an der strömungsabgewandten Seite, die Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile ermittelt, siehe dazu auch Abb. 3.7. Für Versuch 1, d.h. 1. Segment Aufsticken und 2. Segment Aufkohlen sind, in Abb. 7.1 als Punkte die experimentellen Ergebnisse und als Kurven die Berechnungsergebnisse dargestellt. Die Übersicht der Carbonitrierversuche ist in Tab. 3.5 abgebildet.

Für die experimentell ermittelten Ergebnisse sind die Messungenauigkeiten als Fehlerbalken angegeben. Für die Stirnseite der Probekörper wird die Kohlenstoffkonzentration bis zu einem Abstand von 50 μm von der Oberfläche gut wiedergegeben. Im Anschluss liegt die berechnete Kohlenstoffkonzentration etwas tiefer. Das Stickstoffkonzentrationsprofil wird im randnahen Bereich bis ca. 100 μm deutlich zu niedrig berechnet. Ab ca. 100 μm wird die Stickstoffkonzentration im Rahmen der Messgenauigkeit befriedigend wiedergegeben. Die großen Abweichungen im randnahen Bereich sind auf

die Bildung von Ausscheidungen, wie bereits in Abschnitt 4.5 beschrieben, zurückzuführen, die innerhalb des Modells keine Berücksichtigung finden, aber mit gemessen wurden.

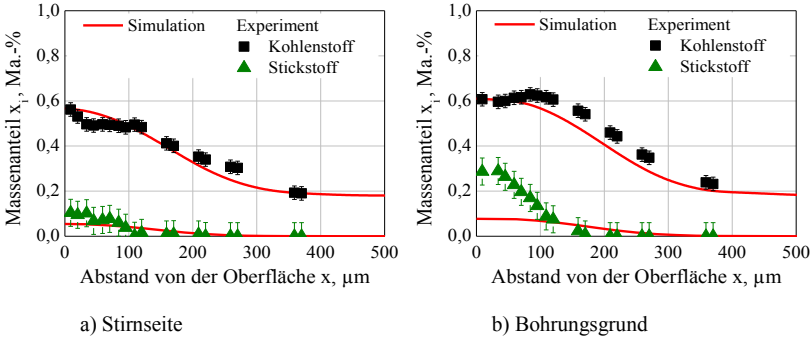


Abb. 7.1: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Tiefenprofile der Kohlenstoff- und Stickstoffmassenanteile für Stirnseite (a)) und Bohrungsgrund (b)) des Probekörpers nach einem Carbonitrieren eines zylindrischen Probekörpers aus 18CrNi8, bestehend aus einem Aufstickungs- ($t_{\text{NH}_3} = 1800$ s, $p_{\text{NH}_3} = 20$ mbar), Diffusions- und anschließendem Aufkohlungssegment ($t_{\text{C}_2\text{H}_2} = 300$ s, $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 6$ mbar) bei 850 °C.

Für die experimentell ermittelten Ergebnisse sind die Messungenauigkeiten als Fehlerbalken angegeben. Für die Stirnseite der Probekörper wird die Kohlenstoffkonzentration bis zu einem Abstand von 50 μm von der Oberfläche gut wiedergegeben. Im Anschluss liegt die berechnete Kohlenstoffkonzentration etwas tiefer. Das Stickstoffkonzentrationsprofil wird im randnahen Bereich bis ca. 100 μm deutlich zu niedrig berechnet. Ab ca. 100 μm wird die Stickstoffkonzentration im Rahmen der Messgenauigkeit befriedigend wiedergegeben. Die großen Abweichungen im randnahen Bereich sind auf die Bildung von Ausscheidungen, wie bereits in Abschnitt 4.5 beschrieben, zurückzuführen, die innerhalb des Modells keine Berücksichtigung finden, aber mit gemessen wurden.

Für den Bohrungsgrund gibt das Modell beide Konzentrationsprofile im Rahmen der Messgenauigkeit befriedigend wieder, Abb. 7.1 b). Aber auch hier werden die Stickstoffkonzentrationen im randnahen Bereich bis 50 μm zu niedrig berechnet. Das im Bereich von 30-100 μm liegende Kohlenstoffplateau kann so nicht berechnet werden. Im Bereich von 100-300 μm liegen die berechneten Kohlenstoffkonzentrationen auch hier etwas unter den experimentellen.

Die Konzentrationen an der Stirnseite sind bei Experiment und Simulation etwas höher als die am Bohrungsgrund. Dies kann auf eine bessere Anströmung der Stirnseite mit Acetylen und Ammoniak zurückgeführt werden. Darüber hinaus liegt hier tendenziell ein größeres Ammoniakangebot vor, da der Anteil an dissoziiertem Ammoniak auf der strömungszugewandten Stirnseite geringer ist. Die dadurch resultierende höhere Randstickstoffkonzentration scheint die Bildung von Ausscheidungen zu begünstigen. Aus der Literatur [113] ist bekannt, dass sich Ausscheidungen, wie z. B. Molybdän- oder Chromnitrid, mit dem Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Stickstoff bilden. Mit steigender Stickstoffkonzentration bilden sich somit vermehrt Nitridausscheidungen. Durch eigene Untersuchungen an Proben aus dem Werkstoff 18CrNi8, die bei 800 und 900 °C und 20 mbar Ammoniakpartialdruck aufgestickt wurden, siehe Kapitel 4. 5, konnten Ausscheidungen bei vergleichbaren Stickstoffkonzentrationen nachgewiesen werden. Damit lässt sich der größere Unterschied zwischen Simulation und Experiment für den Stickstoffmassenanteil an der Stirnseite begründen.

Die bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation für Stickstoff am Bohrungsgrund lässt sich entsprechend mit der geringeren Konzentration an gelöstem Stickstoff in diesem Bereich erklären. Daher werden im Kapitel 7.2 die Einflüsse von unterschiedlichen Wärmebehandlungsparametern auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile für den Bohrungsgrund betrachtet.

Im Versuch 2 wurde im Gegensatz zu Versuch 1 zunächst aufgekohlt und anschließend aufgestickt. Auch bei diesem Prozessablauf werden generell an der Stirnfläche etwas höhere Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen als im Bohrungsgrund gemessen und berechnet, Abb. 7.2.

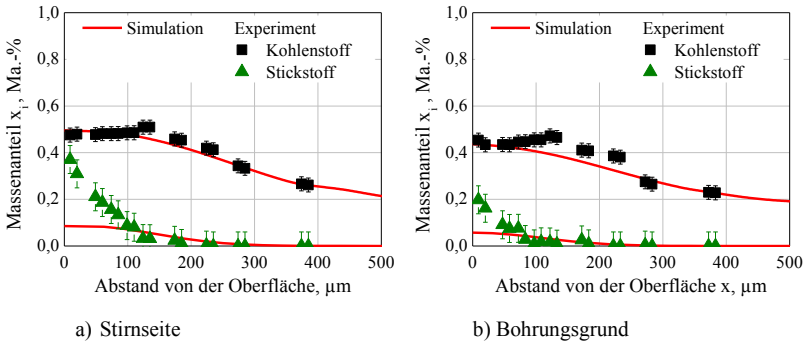


Abb. 7.2: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten Tiefenprofile der Kohlenstoff- und Stickstoffmassenanteile für Stirnseite (a)) und Bohrungsgrund (b)) des Probekörpers nach einem Carbonitrieren eines zylindrischen Probekörpers aus 18CrNi8, bestehend aus einem Aufkohlungs- ($t_{C_2H_2} = 300$ s, $p_{C_2H_2} = 6$ mbar), Diffusions- und anschließendem Aufstickungssegment ($t_{NH_3} = 1800$ s, $p_{NH_3} = 20$ mbar) bei 850 °C.

Für die Kohlenstoffkonzentrationsprofile liegt weitgehend eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment vor. Im randnahen Bereich ist sowohl an der Stirnfläche als auch im Bohrungsgrund im Experiment ein Kohlenstoffkonzentrationsplateau zu verzeichnen. Dies ist mit dem nach dem Aufkohlungssegment folgenden Aufsticken und den dadurch eingebrachten Stickstoff zu begründen. Dadurch wird die Kohlenstoffaktivität erniedrigt, was zu einer weiteren Diffusion des Kohlenstoffs in das Bauteil hinein und somit zur Ausbildung eines Plateaus führt. Gegenüber den Ergebnissen aus Versuch 1 ist die Randkonzentration niedriger und die Eindringtiefe größer. Dies ist auf eine längere Diffusionsdauer für den eingebrachten Kohlenstoff durch die geänderte Prozessführung im Versuch 2 zurückzuführen. Die längere Diffusionsdauer bewirkt einen größeren Konzentrationsausgleich, wodurch die Konzentration am Rand stärker absinkt und der Kohlenstoff tiefer eindringt. Auch für Stickstoff ist die Randkonzentration höher im Vergleich zu Versuch 1, wohingegen die Eindringtiefe des Stickstoffs in Versuch 1 größer ist als in Versuch 2. Beide Unterschiede sind auf die kürzere Diffusionsdauer von nur noch 30 min nach dem Aufsticken zurück-

zuföhren. Wie bei Versuch 1 zeigen sich größere Abweichungen bei den berechneten Stickstoffkonzentrationen im randnahen Bereich bis ca. 100 μm Abstand von der Oberfläche.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Stickstoffdonator vornehmlich im abschließenden Diffusionssegment angeboten werden sollte [83, 84, 114]. Für größere Eindringtiefen haben Waldenmaier u.a. [115] ein früheres Angebot von Stickstoff vorgeschlagen.

Selbst für komplexe Geometrien, wie z. B. Bohrungen, können mit dem Modell für einen industriellen Einkammer-Vakuumofen die Konzentrationsverläufe für Kohlenstoff befriedigend beschrieben werden. Bei der Berechnung der Stickstoffkonzentrationen kommt es jedoch zu größeren Abweichungen. Im Bereich geringer Stickstoffkonzentrationen von $\leq 0,1 \text{ Ma.-%}$, das heißt bei größeren Eindringtiefen werden die Stickstoffprofile im Rahmen der Messgenauigkeit befriedigend wiedergegeben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Stickstoff, der in Ausscheidungen abgebunden ist, nicht in das Bauteil hinein diffundiert.

Die Kohlenstoffkonzentration wird im Randbereich bis ca. 25 μm sowohl an der Stirnfläche als auch in der Bohrung befriedigend genau wiedergegeben. Wobei im Versuch 1 im Bohrungsgrund etwas höhere Kohlenstoffkonzentrationen in der Simulation als im Experiment vorliegen. Danach zeigt sich ein Kohlenstoffplateau, das auf eine sogenannte Bergaufdiffusion schließen lässt. Durch den nach dem Aufkohlungssegment in die Randschicht eingebrachten Stickstoff wird die Kohlenstoffaktivität beeinflusst, so dass bei höheren Kohlenstoffkonzentrationen eine geringere Aktivität vorliegt. Dadurch gibt es einen Gradienten, der eine weitere Diffusion des Kohlenstoffs erlaubt. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Lombardo u.a. [23], die ebenfalls eine Bergaufdiffusion bei einem im Niederdruck carbonitrierten 20MnCr5 festgestellt hatten. Die dort analysierten Probekörper wurden bei 940 °C aufgekühlt und bei 840 °C mit 25 mbar Ammoniakpartialdruck aufgestickt.

7.2 Einfluss von Prozessparameter auf das Niederdruckcarbonitrieren

Nachdem im Kapitel 7.1 die Anwendung des Modells für die Berechnung von Konzentrationsprofilen für einen industriellen Einkammer-Vakuumofen gezeigt wurde, wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Ammoniakpartialdruck und Diffusionsdauer zwischen den Angebotssegmenten auf die resultierenden Konzentrationsprofile von Kohlenstoff und Stickstoff mittels Simulationsrechnungen untersucht. Darüber hinaus wurde die Abgaszusammensetzung berechnet. In Tab. 7.1 sind die durchgeführten Berechnungen für den Werkstoff 18CrNi8 mit den dazugehörigen Prozessparametern aufgelistet.

Tab. 7.1: Matrix der Simulationsrechnungen für den Werkstoff 18CrNi8 zur Ermittlung der resultierenden Konzentrationsprofile und der Abgaszusammensetzungen.

Simulation	P_{NH_3}	T in °C	1. Segment	2. Segment	3. Segment	4. Segment
1.	20 mbar	850	NH ₃ 30 min	Diff. 0 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 45 min
2.	20 mbar	850	NH ₃ 30 min	Diff. 15 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 30 min
3.	20 mbar	850	NH ₃ 30 min	Diff. 30 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 15 min
4.	20 mbar	850	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 0 min	NH ₃ 30 min	Diff. 45 min
5.	20 mbar	850	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 15 min	NH ₃ 30 min	Diff. 30 min
6.	20 mbar	850	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 30 min	NH ₃ 30 min	Diff. 15 min
7.	20 mbar	875	NH ₃ 30 min	Diff. 15 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 30 min
8.	20 mbar	900	NH ₃ 30 min	Diff. 15 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 30 min
9.	10 mbar	850	NH ₃ 30 min	Diff. 15 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 30 min
10.	30 mbar	850	NH ₃ 30 min	Diff. 15 min	C ₂ H ₂ 5 min	Diff. 30 min

Für die Berechnungen wurde ein Acetylenpartialdruck von 6 mbar und ein Eingangsstrom von 600 l/h angenommen. Beim Ammoniak betrug der Eingangsstrom 2000 l/h.

7.2.1 Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufsticken und Aufkohlen

Bei den Simulationen 1-3 wurde die Diffusionsdauer zwischen dem Aufsticken und dem Aufkohlen variiert. Dadurch sollte deren Einfluss auf die Stickstoffeffusion und auf die Vorbelegung der Adsorptionsplätze mit Stickstoff untersucht werden. Die in Abb. 7.3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es mit steigender Diffusionsdauer zwischen den Angebotsphasen zu einer Erhöhung der Randkohlenstoffkonzentration kommt. Dies ist auf eine geringere Vorbelegung der Adsorptionsplätze mit Stickstoffatomen zurückzuführen, da bei längeren Diffusionszeiten der adsorbierte Stickstoff entweder ins Bauteilinnere übergeht oder rekombiniert und wieder als molekularer Stickstoff von der Bauteiloberfläche in die Gasphase übertritt. Zusätzlich wäre eine erhöhte Stickstoffeffusion durch die längere Dauer ohne Angebot von Ammoniak zu erwarten. Da die Konzentrationen des gelösten Stickstoffs aber gering sind und der kritische Grenzwert für die Stickstoffeffusion schnell nach dem Aufsticken überschritten wird, ist der Unterschied bei den Stickstoffkonzentrationsprofilen dennoch vernachlässigbar gering.

Eine alternative Betrachtung zum Einfluss der Diffusionsdauer ist die indirekte Bestimmung der insgesamt aufgenommenen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff. Dazu wurden die Flächen unter den Konzentrationskurven, im Bereich von 0-500 μm berechnet und jeweils für Kohlenstoff und Stickstoff auf die maximale Fläche normiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.4 über der Diffusionsdauer aufgetragen. Für Stickstoff wird ersichtlich, dass wie die Konzentrationsprofile bereits zeigten, nur eine praktisch zu vernachlässigende Veränderung zu verzeichnen ist. Die aufgenommene Stickstoffmenge ist bei direktem Kohlenstoffangebot, ohne dazwischen liegende Diffusionsphase rechnerisch am höchsten.

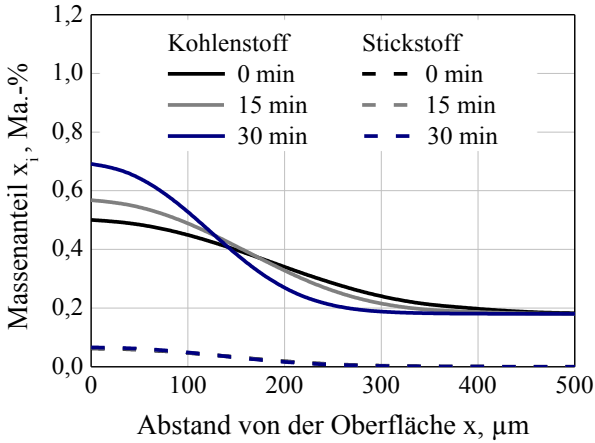


Abb. 7.3: Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufstickungs- und Aufkohlungssegment auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper für eine Behandlungstemperatur von 850 °C.

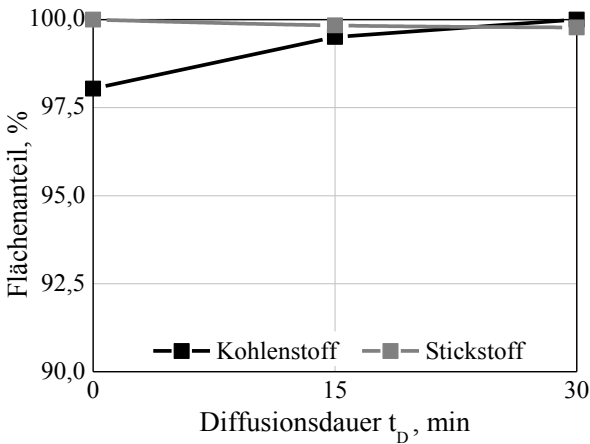


Abb. 7.4: Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufstickern und Aufkohlen auf die aufgenommenen Mengen an Stickstoff und Kohlenstoff für ein Carbonitrieren bei 850 °C.

Für Kohlenstoff kommt es hingegen mit steigender Dauer zwischen beiden Angebotssegmenten zu einer merkbaren Erhöhung des integralen Flächenanteils und damit zu einer Verbesserung der Kohlenstoffaufnahme. Daher scheint es Empfehlenswert, nach einem Aufsticken eine Diffusionsphase von mindestens 15 min vor einer nachfolgenden Aufkohlungsphase einzuhalten.

7.2.2 Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlen und Aufsticken

Die Simulationen 4-6 zeigen, dass erwartungsgemäß der Wegfall der Diffusionsphase nach dem Aufkohlen zu den höchsten Kohlenstoffkonzentrationen am Rand führt, Abb. 7.5.

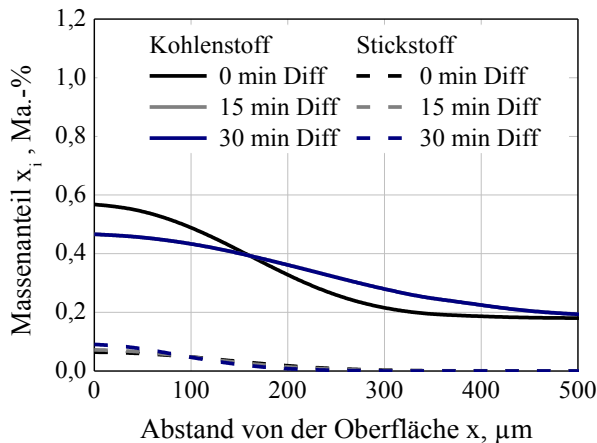


Abb. 7.5: Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlungs- und Aufstickersegment auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper für eine Behandlungstemperatur von 850 °C (Kurve für 15 min Diffusion liegt hinter der Kurve für 30 min Diffusion).

Die Randstickstoffkonzentration steigt entsprechend mit längeren Diffusionsphasen. Sie ist höher als bei den Simulationen 1-3, was auf die spätere

Angebotsphase des Ammoniaks im Wärmebehandlungsprozess zurückzuführen ist. Wird wie in Simulation 4 keine Diffusionsphase zwischen Aufkohlen und Aufsticken eingelegt, so liegt hier die größte Randkohlenstoffkonzentration vor. Bei einer Diffusionsdauer von 15 min zwischen beiden Angebotsphasen verringert sich die Randkohlenstoffkonzentration von 0,56 Ma.-% auf 0,46 Ma.-%, wobei die Eindringtiefe des Kohlenstoffs gleichzeitig erhöht wird. Bei reiner Aufkohlung unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten nach Collin wird für ein Aufkohlungssegment von 5 min bei ebenfalls 850 °C die Kohlenstoffkonzentration bei einer um 15 min längeren Diffusionsdauer um ca. 0,05 Ma.-% verringert.

Die in Abb. 7.6 aufgetragenen Mengen an aufgenommenem Kohlenstoff und Stickstoff zeigen eine Erhöhung für die Kohlenstoffmenge wenn die Diffusionsdauer mindestens 15 min beträgt. Der maximale Flächenanteil liegt für Stickstoff bei Simulation 4 vor, d.h. wenn kein Diffusionssegment zwischen Aufkohlen und Aufsticken angeboten wird. Um eine größere Einsatzhärtungstiefe zu erzielen, sollte nach einem Aufkohlungssegment mindestens eine Diffusionsphase von 15 min eingefügt wurde. Dies führt nur zu einer minimalen Beeinflussung der Randstickstoffkonzentration.

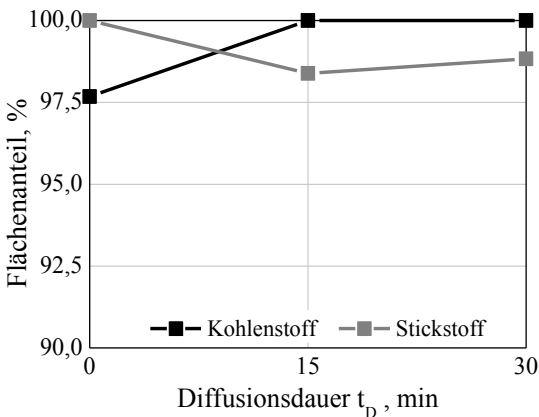


Abb. 7.6: Einfluss der Diffusionsdauer zwischen Aufkohlen und Aufsticken auf die aufgenommenen Mengen an Kohlenstoff und Stickstoff für ein Carbonitrieren bei 850 °C.

7.2.3 Einfluss der Prozesstemperatur

Die Behandlungstemperatur spielt eine wesentliche Rolle für die Prozessdauer. Für die hier vorliegenden diffusionsgesteuerten Prozesse wirkt sich eine erhöhte Temperatur verkürzend auf die Dauer des Prozesses aus. Aus Abb. 7.7 geht hervor, dass mit steigender Prozesstemperatur größere Eindringtiefen, bei vergleichbaren Randkohlenstoffkonzentrationen erzielt werden.

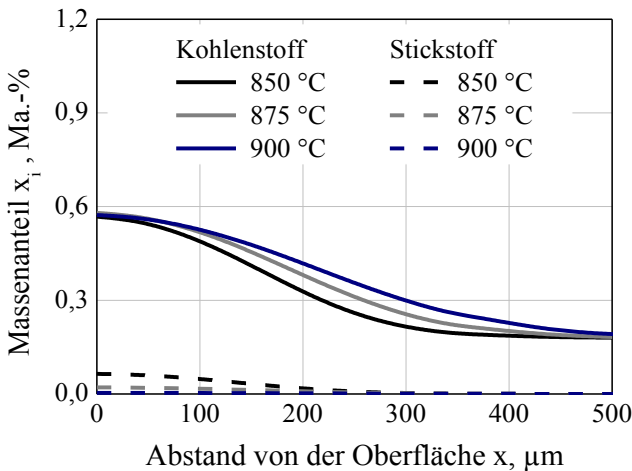


Abb. 7.7: Einfluss der Prozesstemperatur beim Carbonitrieren auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper.

Die Randstickstoffkonzentration sinkt mit dem für die Rechnungen gewählten Ammoniakpartialdruck von 20 mbar mit steigender Temperatur deutlich. Bei einer Temperatur von 900 °C wird nahezu kein Stickstoff mehr für die Randschicht berechnet. Dies ist auf den erhöhten thermischen Zerfalls des Stickstoffdonators Ammoniak bereits beim Eintritt in die Behandlungskammer zurückzuführen, wie die Abgaszusammensetzungen für die Temperaturen 850 °C, 875 °C und 900 °C in Abb. 7.8 zeigen.

Je höher die Prozesstemperatur, desto weniger Ammoniak und desto mehr Wasserstoff und Stickstoff findet sich im Abgas. Damit lässt sich die an Abb. 7.7 ablesbare Abnahme der Randstickstoffkonzentration mit steigender Temperatur erklären. Mit einem erhöhten Ammoniakpartialdruck könnte das Ammoniakangebot hingegen verbessert werden. Wie bereits von Gräfen und Rink [85] gezeigt wurde, führt eine Erhöhung des Ammoniakdrucks auf 80 mbar zu einer um ca. 0,2 Ma.-% höheren Randstickstoffkonzentration gegenüber einem Aufsticken mit 10 mbar bei einer Prozesstemperatur von 900 °C.

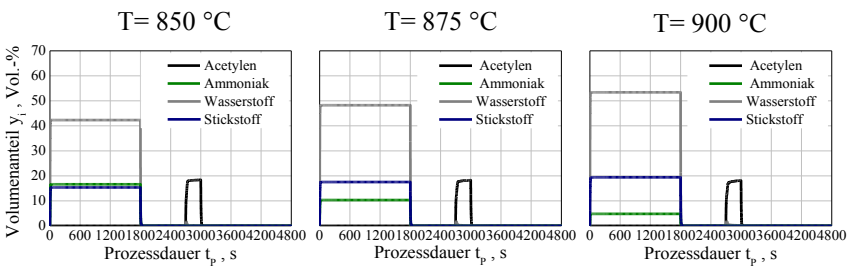


Abb. 7.8: Zeitlicher Verlauf der berechneten Abgasvolumenanteile für unterschiedliche Carbonitrierertemperaturen.

7.2.4 Einfluss des Ammoniakpartialdrucks

Im Rahmen der Simulationen 5, 9 und 10 wurden die Partialdrücke für Ammoniak auf 10, 20 und 30 mbar gesetzt, während der Partialdruck für Acetylen konstant bei 6 mbar gehalten wurde.

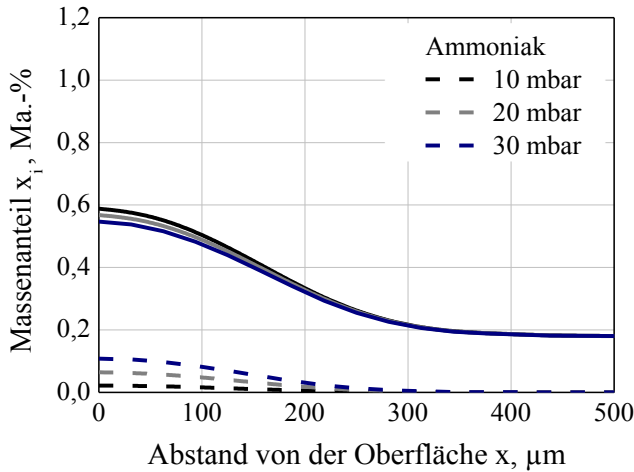


Abb. 7.9: Einfluss des Ammoniakpartialdrucks auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile im Bohrungsgrund der Probekörper für eine Behandlungstemperatur von 850 °C und einen konstanten Acetylenpartialdruck von 6 mbar.

Erwartungsgemäß zeigt Abb. 7.9 durchgehend eine steigende Stickstoffaufnahme mit steigendem Ammoniakpartialdruck, sowohl am Rand als auch in der Tiefe. Die Randkonzentration bei 10 mbar liegt bei 0,02 Ma.-% gegenüber 0,1 Ma.-% bei 30 mbar. Dem steht eine Reduzierung der Kohlenstoffkonzentration von 0,588 auf 0,54 Ma.-% gegenüber. Die errechneten Profile zeigen, dass Carbonitrieren mit hohen Ammoniakpartialdrücken von bis zu 30 mbar zu empfehlen ist.

Für die Summe der Konzentrationen an Kohlenstoff und Stickstoff zeigt Abb. 7.10, dass diese monoton mit dem Ammoniakpartialdruck steigt, trotz der Verringerung der Randkohlenstoffkonzentration.

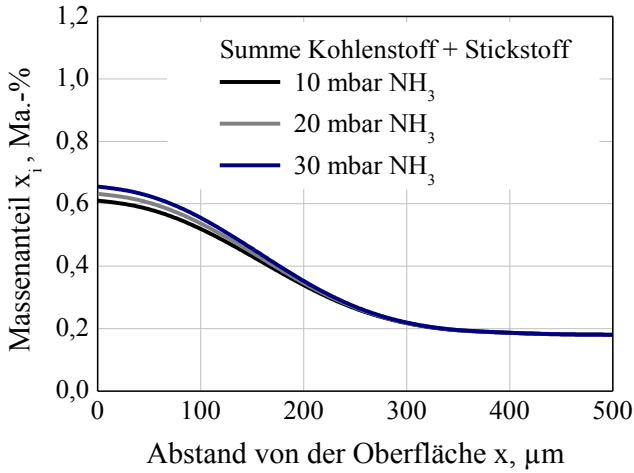


Abb. 7.10: Summenkonzentration für Kohlenstoff und Stickstoff in Abhängigkeit des Ammoniakpartialdrucks.

8 Einfluss des Niederdruck-carbonitrierens auf die Materialeigenschaften

Abschließend werden in diesem Kapitel die Auswirkungen des zusätzlich in die Randschicht eingebrachten Stickstoffs beim Carbonitrieren im Vergleich zu dem herkömmlichen Aufkohlen auf die Materialeigenschaften vorgestellt. Als Basis dienen die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Aufkohlungs- und Carbonitrierversuche im Niederdruck in einem industriellen Einkammer-Vakuumofen. Eine mögliche Erhöhung der Anlasstemperatur der Probekörper durch den zusätzlich eingebrachten Stickstoff ohne Verschlechterung der Materialeigenschaften, ist die Richtschnur zur Beurteilung der Verbesserung. Die Ergebnisse von Gefügeuntersuchungen, die an Proben bestimmten Werkstoffkennwerte und Ergebnisse einer Schwingfestigkeitsuntersuchung werden im folgenden Abschnitt vorgestellt und mit aufgekohlten Referenzzuständen verglichen.

8.1 Metallographische Untersuchungen

An carbonitrierten bzw. aufgekohlten Rundproben wurde die resultierende Mikrostruktur analysiert. Vor allem der oberflächennahe Bereich der Probekörper stand im Fokus der Untersuchungen. Zudem wurden die Oberflächenhärte und die Einsatzhärtungstiefe gemessen. Die Untersuchungen wurden am FEM (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie) Schwäbisch Gmünd durchgeführt. In Tab. 8.1 sind die ermittelten Härtetiefenprofile sowie die Einsatzhärtungstiefe (CHD) für die untersuchten Wärmebehandlungszustände dargestellt.

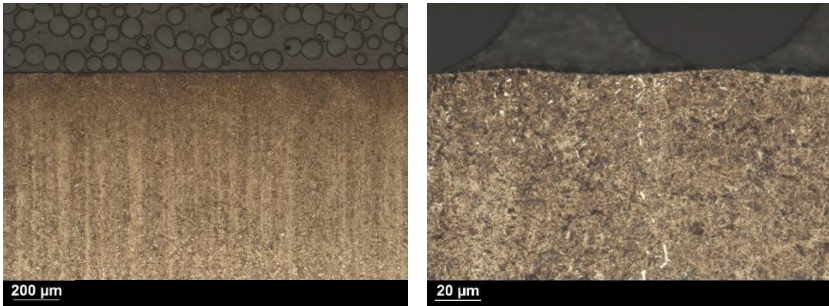
Es wurde eine Einsatzhärtungstiefe von ca. 0,5 mm sowie eine Oberflächenhärte von ca. 700 HV1 angestrebt. Dieses Ergebnis konnte für nahezu alle Zustände erreicht werden. Somit konnten durch das Niederdruckcarbonitrieren

vergleichbare Materialkennwerte mit einer um 50 K höheren Anlasstemperatur eingestellt werden. Der 20MnCrS5 zeigt etwas geringere Werte für die Einsatzhärtungstiefe und die Oberflächenhärte gegenüber dem gleichen Wärmebehandlungszustand des 18CrNi8. Die Gefügaufnahmen der oberflächennahen Bereiche der Probe sind in Abb. 8.1 bis Abb. 8.3 dargestellt. Die ermittelten Härtetiefenprofile sind im Anhang, Anhang 8.1 bis Anhang 8.4, abgebildet.

Tab. 8.1: An mit Niederdruckaufkohlen (NDA) und Niederdruckcarbonitrieren (NDCN) wärmebehandelten Rundproben, siehe Kapitel 3.3.2, ermittelte Einsatzhärtungstiefe (CHD) und dazugehörige Oberflächenhärte gemessen nach HV1.

Prozess	1	2	2	4
Werkstoff	18CrNi8	18CrNi8	18CrNi8	20MnCrS5
WBH-Prozess	NDA	NDCN	NDCN	NDCN
Anlasstemperatur, °C	250	280	280	300
Härte (0,1 mm Randabstand)	699	710	710	673
CHD in mm	0,54	0,51	0,51	0,45

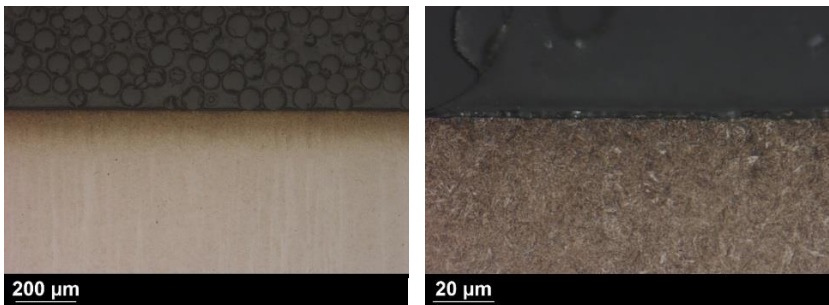
Der in Abb. 8.1 dargestellte Querschliff des aufgekohlten Referenzzustands mit dem Werkstoff 18CrNi8, weist oberflächennah einige Carbide auf, die durch die Anreicherung der Randschicht mit Kohlenstoff gebildet wurden. Im Wesentlichen liegt ein martensitisches Gefüge vor.



a) Übersichtsaufnahme V= 50:1 b) Detailaufnahme V= 500:1

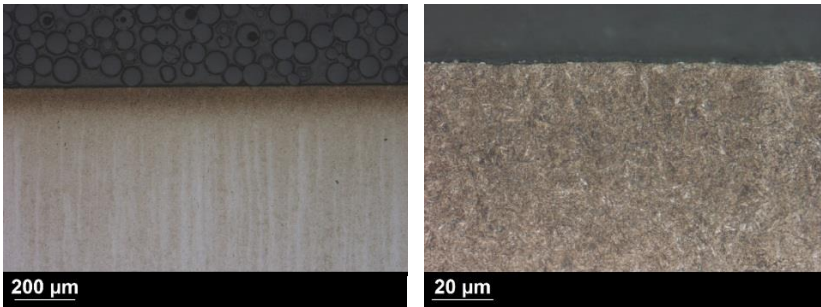
Abb. 8.1: Querschliff einer 18CrNi8 Rundprobe, aufgekühlt und bei 250 °C angelassen (Prozess 1), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO₃) [116].

In Abb. 8.2 und Abb. 8.3 sind die Gefügeaufnahmen der carbonitrierten Proben des Werkstoffs 18CrNi8 der Wärmebehandlungsprozesse 2 und 3 dargestellt. Beide Zustände weisen ebenfalls ein martensitisches Gefüge auf. Durch den zusätzlich zum Kohlenstoff in der Randschicht eingebrachten Stickstoff ätzt der oberflächennahe Bereich Proben stärker an. Dadurch erscheint im Lichtmikroskop die Randschicht in den ersten 150 µm in der Gefügeaufnahme, Abb. 8.2 a) und Abb. 8.3 a) dunkler.



a) Übersichtsaufnahme V= 40:1 b) Detailaufnahme V= 400:1

Abb. 8.2: Querschliff einer 18CrNi8 Rundprobe, carbonitriert und bei 280 °C angelassen (Prozess 2), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO₃) [116].



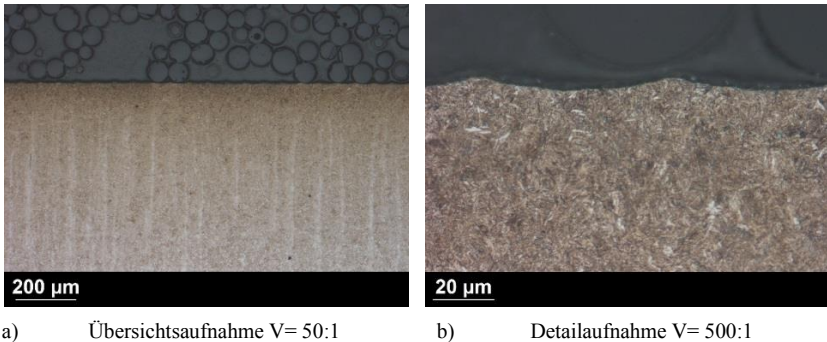
a) Übersichtsaufnahme V= 50:1

b) Detailaufnahme V= 500:1

Abb. 8.3: Querschliff einer 18CrNi8 Rundprobe, carbonitriert und bei 300 °C angelassen (Prozess 3), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO₃) [116].

Die carbonitrierten Proben weisen tendenziell weniger Carbide an der Oberfläche durch den zusätzlich eingebrachten Stickstoff auf. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass trotz der weniger gebildeten Carbide gleiche bzw. etwas höhere Kohlenstoffkonzentrationen zu finden sind. Dies kann durch die Bildung von Carbonitriden erklärt werden [89].

In der Übersichtsaufnahme, Abb. 8.4 a), ist die Carbidgeiligkeit des Grundwerkstoffs 20MnCrS5 ersichtlich. Die Detailaufnahme zeigt randnah ein martensitisches Gefüge mit vereinzelt bainitischen Anteilen.



a) Übersichtsaufnahme V= 50:1 b) Detailaufnahme V= 500:1

Abb. 8.4: Querschliff einer 20MnCrS5 Rundprobe, carbonitriert und bei 300 °C angelassen (Prozess 4), Randbereich, geätzt mit 3 % alkoholischer Salpetersäure (HNO₃) [116].

8.2 Materialkennwerte

Außer über ihr Gefüge wurden die Proben auch über den Restaustenitgehalt und den Eigenspannungszustand an der Probenoberfläche charakterisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 8.2 dargestellt. Trotz des zusätzlich eingesetzten Stickstoffs weisen die carbonitrierten Zustände, wie der einsatzgehärtete Referenzzustand, einen Restaustenitgehalt von maximal 1 % auf. Diese geringen Gehalte weisen auf eine hohe Maßstabilität hin. Liegen größere Gehalte von mehreren Prozent vor, kann es im Betrieb zur Umwandlung des noch vorliegenden Restaustenits in Martensit kommen und somit zu einer Beeinflussung der Maßhaltigkeit aufgrund der unterschiedlichen Volumina der beiden Mikrostrukturen.

Die geringen Druckeigenspannungen können durch die hohen Anlasstemperaturen von 250 – 300 °C erklärt werden. Die Ergebnisse für die Prozesse 2 und 3 zeigen, dass die aus der Wärmebehandlung resultierenden Druckeigenspannungen durch die Entspannung des Gefüges beim Anlassen mit zunehmender Anlasstemperatur immer stärker reduziert werden. Für niederdruckaufgekohlte Wärmebehandlungszustände mit nachfolgendem Anlassen bei 180 °C sind Druckeigenspannungswerte von ca. -180 MPa ermittelt worden.

Tab. 8.2: Materialkennwerte: Oberflächeneigenspannungswerte und Restaustenitgehalte, der drei carbonitrierten Zustände und des aufgekohlten Referenzzustands.

Prozess	1	2	2	4
Werkstoff	18CrNi8	18CrNi8	18CrNi8	20MnCrS5
Wärmebehandlungsprozess	NDA	NDCN	NDCN	NDCN
Anlasstemperatur in °C	250	280	280	300
Eigenspannungen in MPa	-46 ± 13	-49 ± 19	-9 ± 5	-14 ± 11
Restaustenitgehalt in %	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,4	0,2 ± 0,1

8.3 Schwingfestigkeitsuntersuchungen

Zur Ermittlung der Schwingfestigkeit wurden gekerbte Proben mit einem Kerbradius $\rho = 1$ mm Zug-Schwell-Versuchen unterworfen. Das Spannungsverhältnis betrug $R = 0,1$. Die Lebensdauer wurde mittels Probitauswertung [117] experimentell ermittelt. Die Ergebnisse der vier Zustände sind für die 50 % Ausfallwahrscheinlichkeit in Abb. 8.5 zusammengefasst. Dabei ist die Spannungsamplitude über der Lastspielzahl aufgetragen. Die ausgefallenen Proben sind als gefüllte Symbole und die Durchläufer als Symbole ohne Füllfarbe dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen für den Werkstoff 18CrNi8, dass im carbonitrierten Zustand mit einer 50 °C höheren Anlasstemperatur vergleichbare Schwingfestigkeiten gegenüber einem einsatzgehärteten Zustand erzielt werden. Die carbonitrierten Zustände weisen darüber hinaus sogar eine etwas geringere Streuung auf. Somit kann durch den Einsatz des Carbonitrierens gegenüber dem klassischen Einsatzhärten eine größere thermische Beständigkeit für die wärmebehandelten Komponenten erzielt werden. Dies geht mit Ergebnissen

von Meinhard [2] einher. Dieser zeigte an Automatenstählen eine steigende Anlassbeständigkeit mit zunehmender Stickstoffkonzentration.

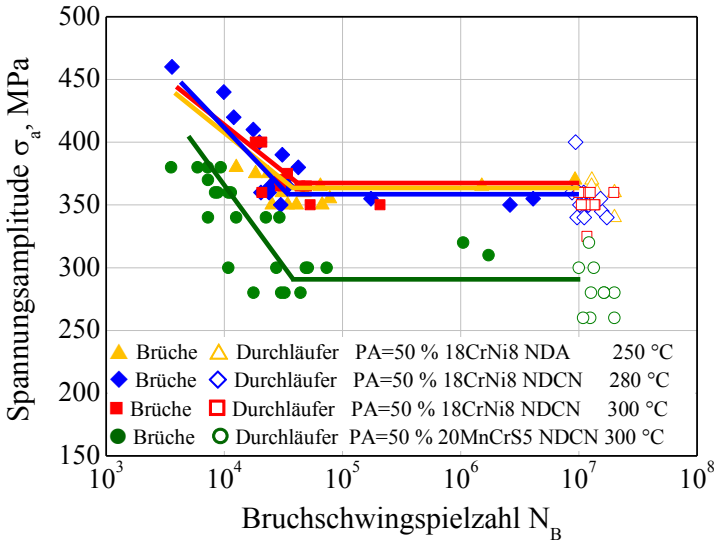


Abb. 8.5: Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an wärmebehandelten Kerbproben, die einen Kerbwinkel von 90° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen, der Einsatzstähle 18CrNi8 und 20MnCrS5.

Die Schwingfestigkeit für den carbonitrierten 20MnCrS5 ist um 20 % geringer als die Schwingfestigkeit des gleichen Wärmebehandlungszustands des Werkstoffs 18CrNi8. Darüber hinaus zeigt der 20MnCrS5 eine größere Streuung gegenüber dem 18CrNi8. Dies ist auf die stärkere Zeiligkeit des Grundwerkstoffs sowie die höheren Anteile an Mangansulfiden des 20MnCrS5 zurückzuführen, die für eine verbesserte Zerspannung des Materials sorgen. Durch die doppelt so hohe Mangankonzentration im 20MnCrS5 gegenüber dem 18CrNi8 ist hier ein höherer Mangansulfidanteil zu erwarten. Aus der Literatur [118-120] ist bekannt, dass die Schwingfestigkeit durch Mangansulfiddefekte an der Probenoberfläche reduziert wird.

Die wesentlichen Werte der ermittelten Wöhlerlinien sind in Tab. 8.3 zusammengestellt. Die kompletten Wöhlerlinien der vier Wärmebehandlungszustände für die 10 %, 50 % und 90 % Ausfallwahrscheinlichkeit sind im Anhang, Anhang 8.5 bis Anhang 8.8, abgebildet.

Tab. 8.3: Übersicht der Ergebnisse der ermittelten Kenngrößen der Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung.

Prozess	1	2	2	4
Werkstoff	18CrNi8	18CrNi8	18CrNi8	20MnCrS5
Wärmebehandlungsprozess	NDA	NDCN	NDCN	NDCN
Anlasstemperatur, °C	250	280	280	300
Kerbradius ρ , mm	1	1	1	1
50 % Ausfallwahrscheinlichkeit, MPa	361	358	365	289
Streuung $1/T_s$	1,09	1,05	1,04	1,52
Eckschwingspielzahl ND	39900	32600	47800	34600
Neigung der Wöhlerlinie k	10,6	8,2	11,5	5,6

8.4 Bruchflächenuntersuchungen

An einigen ausgewählten Proben wurden an den Bruchflächen die Versagensursachen und -orte bestimmt. Die Bruchflächen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Der Versagensriss ging bei allen Proben von der Kerbgrundoberfläche aus. Für den aufgekohlten Wärmebehandlungszustand wurden die Brüche, der in Abb. 8.6 mit grauen Quadraten dargestellten

Proben analysiert. Beide Proben sind erst spät, bei Lastwechseln größer 1 Million gebrochen.

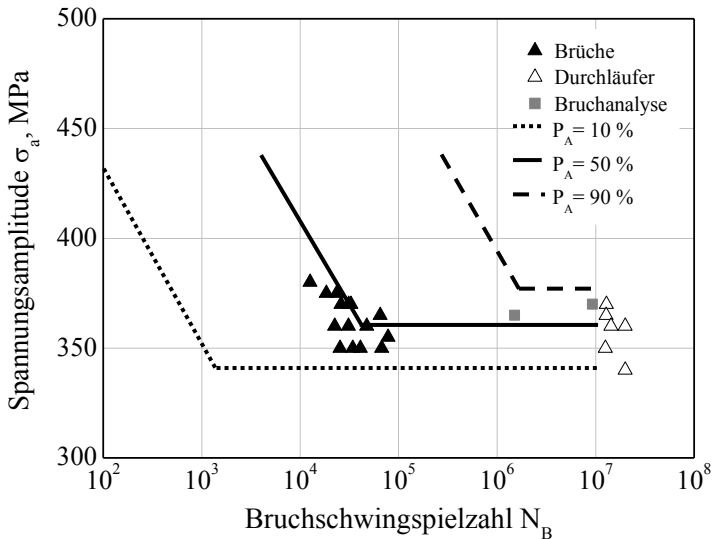


Abb. 8.6: Analyse der Rissausgangsorte der beiden in der Wöhlerlinie schwarz dargestellten Proben 67 (rechts) und 93 (links) des einsatzgehärteten Referenzzustands 1 des Einsatzstahls 18CrNi8.

Eine Übersichtsaufnahme des Querschnitts des Schwingbruchs der aufgekohlten Probe 67 ist in Abb. 8.7 dargestellt. Es liegt ein Schwingbruch vor, der von der Probenoberfläche ausgeht.

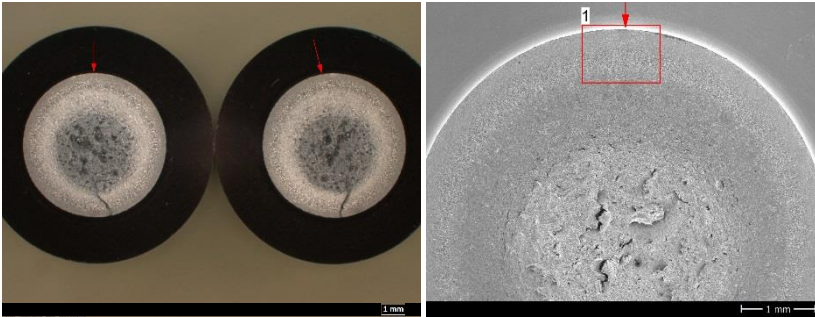


Abb. 8.7: Übersicht über den Schwingbruch der Probe 67 ausgehend von der Oberfläche.

Detailaufnahmen des Bruchausgangsbereichs werden in Abb. 8.8 gezeigt. Aus diesen ist ersichtlich, dass die Schwingbruchstruktur im Randbereich überwiegend transkristallin mit einem geringen interkristallinen Anteil ausgebildet ist. Der im Kern liegende Restgewaltbruch ist hingegen wabenförmig ausgebildet. Die Probe weist ein spätes Versagen nach 9,3 Millionen Lastwechseln auf. Die Analyse der Bruchfläche ließ jedoch keine Rückschlüsse auf Besonderheiten zu.

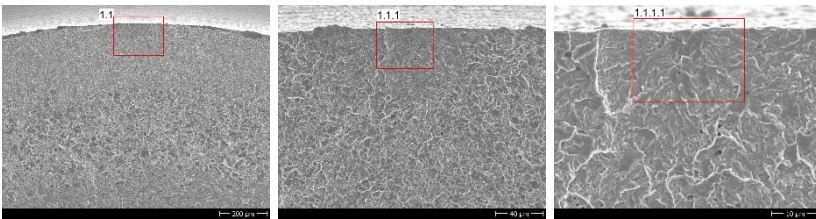


Abb. 8.8: Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 67 mit Oberflächenversagen; $\sigma_a = 370 \text{ MPa}$; $N_B = 9,3 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 1.

Des Weiteren wurde die Probe 93 des gleichen Wärmebehandlungszustands analysiert. Diese ist nach 1,5 Millionen Lastwechseln bei einer Spannungs-

amplitude von 365 MPa gebrochen. Eine Übersicht des Schwingbruchs ist in Abb. 8.9 abgebildet.

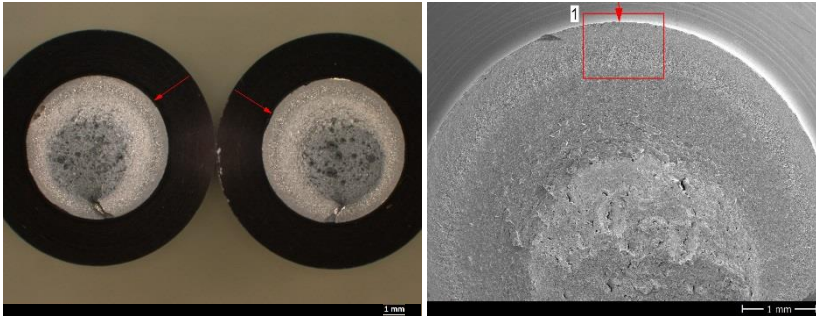


Abb. 8.9: Übersicht über den Schwingbruch der Probe 93 ausgehend von der Oberfläche.

Die Detailaufnahmen des Bruchausgangsbereichs werden in Abb. 8.10 in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. An dieser Probe liegt ebenfalls ein von der Oberfläche ausgehender Schwingbruch vor. An der Oberfläche sind ebenfalls keine Besonderheiten wie z. B. Oberflächendefekte oder Einschlüsse erkennbar.

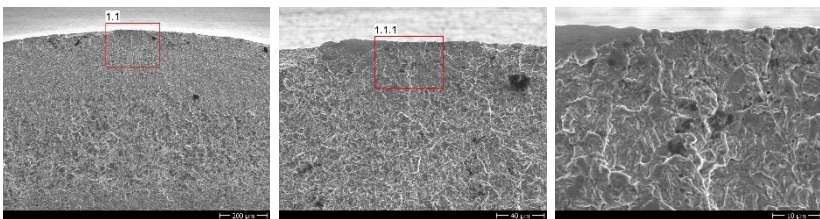


Abb. 8.10: Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 93 mit Oberflächenversagen; $\sigma_a = 365 \text{ MPa}$; $N_B = 1,5 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 1.

Es wurden für den Wärmebehandlungszustand 2, carbonitriert und bei 280 °C angelassen, ebenfalls 2 Brüche, mit relativ hohen Bruchschwingspielzahlen, analysiert. Die untersuchten Proben sind in Abb. 8.11 als graue Quadrate dargestellt.

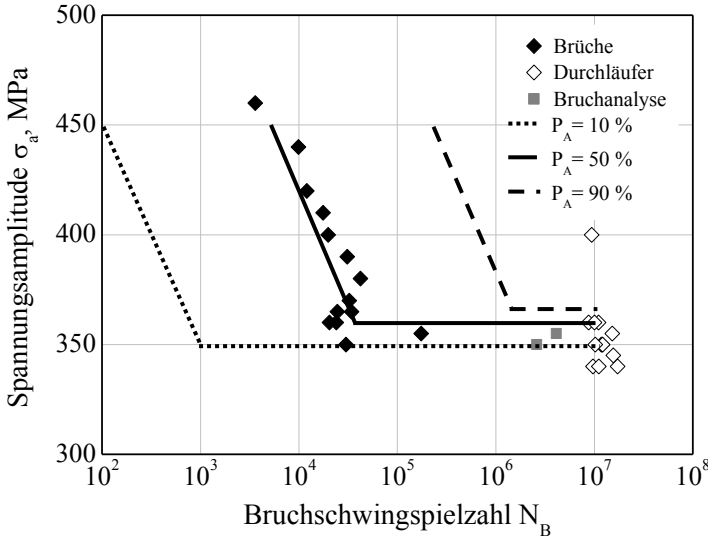


Abb. 8.11: Analyse der Rissausgangsorte der beiden in der Wöhlerlinie schwarz dargestellten Proben 50 (rechts) und 56 (links) für zwei Proben des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 2 des Einsatzstahls 18CrNi8.

Eine Übersicht der Bruchfläche der Probe 50, welche nach 2,2 Millionen Lastwechseln bei einer Spannungsamplitude von 350 MPa ausgefallen ist, wird in Abb. 8.12 gezeigt. Es liegt ein Schwingbruch ausgehend von einem 2 μm unterhalb der Oberfläche sitzenden nichtmetallischen Einschluss vor. Bei diesem Einschluss handelt es sich um einen Aluminiumoxideinschluss. Die Detailaufnahmen des Bruchausgangsbereichs werden in Abb. 8.13 in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

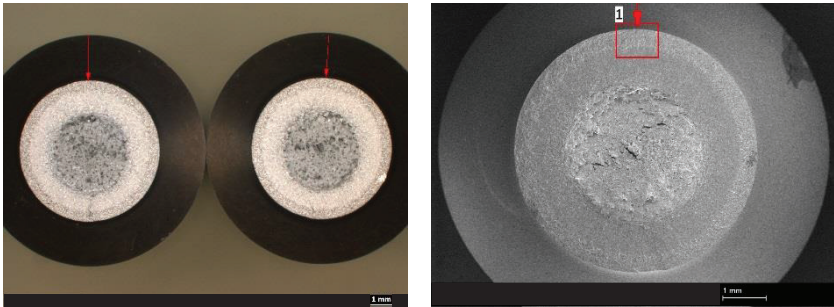


Abb. 8.12: Übersicht über den Schwingbruch der Probe 50 ausgehend von einem dicht unter der Oberfläche sitzenden Aluminium-Oxid-Einschluss Einschluss.

Der Einschluss weist einen Durchmesser von $15\ \mu\text{m}$ auf. Die Schwingbruchstruktur ist im carbonitrierten Randbereich überwiegend interkristallin mit transkristallinen Anteilen. Der Restgewaltbruch liegt wiederum im Kern und ist dabei wabenförmig ausgebildet.

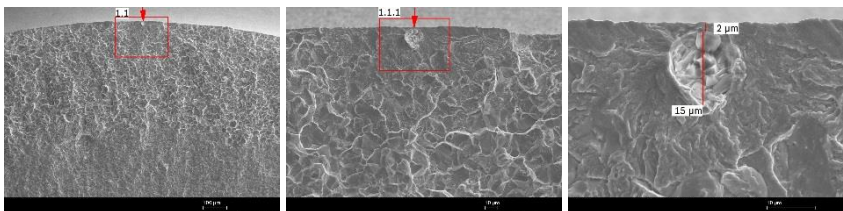


Abb. 8.13.: Übersicht und Details des Schwingbruchs ausgangsbereichs der Probe 50 mit Oberflächenversagen ausgehend von einem dicht unter der Oberfläche sitzenden Aluminium-Oxid-Einschluss; $\sigma_a = 350\ \text{MPa}$; $N_B = 2,2 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 3.

Eine Übersicht der Schwingbruchfläche von Probe 56, die nach 4,6 Millionen Lastwechseln bei einer Spannungsamplitude von $355\ \text{MPa}$ ausgefallen ist, ist in Abb. 8.14 abgebildet. Bei dieser Probe liegt wiederum ein von der Oberfläche ausgehender Schwingbruch vor.

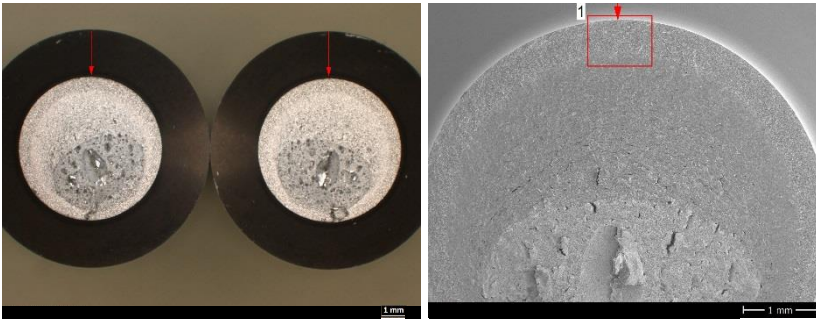


Abb. 8.14: Übersicht über den Schwingbruch der Probe 56 ausgehend von der Oberfläche.

Weitere Detailaufnahmen vom Schwingbruchausgangsbereich werden in Abb. 8.15 gezeigt. An der Oberfläche sind keine Besonderheiten erkennbar. Die Ausbildung der Schwingbruchstruktur dieser Probe ist analog zu den bereits diskutierten Ausfällen.

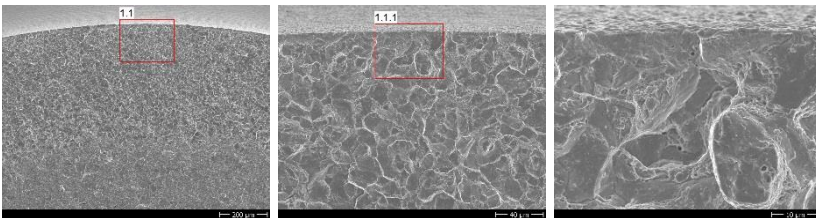


Abb. 8.15: Übersicht und Details des Schwingbruchausgangsbereichs der Probe 56 mit Oberflächenversagen; $\sigma_a = 355 \text{ MPa}$; $N_B = 4,6 \cdot 10^6$ des Wärmebehandlungszustands 2.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung von Dieseleinspritzsystemen hin zu geringerem Kraftstoffverbrauch und damit geringerer CO₂-Emissionen bei gleichzeitig gewünschter Leistungszunahme führt zu steigenden Anforderungen an alle Systemkomponenten. Darüber hinaus führt die Anwendung der Konstruktionsprinzipien Downsizing und Downspeeding zu einer Miniaturisierung der Bauteile mit proportional ansteigender Materialbeanspruchung. Für das Erreichen dieser zukünftigen erhöhten thermomechanischen Anforderungen ist das weit verbreitete Niederdruckaufkohlen mit Acetylen mit anschließender Hochdruckgasabschreckung von niedrig legierten Einsatzstählen nicht mehr ausreichend. Das neue Wärmebehandlungsverfahren Niederdruckcarbonitrieren bietet hingegen die Möglichkeit, den erhöhten Anforderungen gerecht zu werden und vermeidet damit die Verwendung von höher legierten, kostenintensiven Warmarbeitsstählen. Beim Niederdruckcarbonitrieren wird Stickstoff zusätzlich zum Kohlenstoff in die Randschicht eingebracht. Dies erfolgt üblicherweise bei Prozesstemperaturen zwischen 800 und 950 °C und Ammoniakdrücken von bis zu 80 mbar.

Im Zuge der Einführung neuer Wärmebehandlungsmethoden müssen werkstückspezifische Prozessabläufe (Druck, Temperatur, Intervallzeiten) entwickelt werden. Dies erfordert bei rein experimentellem Vorgehen einen hohen Zeit- und Kostenaufwand. Dieser Aufwand soll durch eine simulationsgestützte Prozessauslegung verringert werden.

Das Niederdruckcarbonitrieren kann in die Prozessschritte Aufkohlen und Aufstickern unterteilt werden. Die Abläufe und die einzelnen Vorgänge für die Anreicherung der Randschicht mit Kohlenstoff sind bereits ausführlich untersucht. Als Ergebnis sind unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung der Kohlenstoffübertragung und zur Berechnung von Kohlenstoffkonzentrationsprofilen erarbeitet worden. Für den Prozessschritt des Aufstickens mit Ammoniak im Temperaturbereich von 800 bis 950 °C sind solche Ansätze noch nicht etabliert.

Aus diesen Gründen war das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein Modell zu entwickeln, das die thermochemischen Vorgänge beim Niederdruckaufsticken von Stählen mit Ammoniak beschreibt. Mit diesem Modell können Stickstoffkonzentrationsprofile und darüber hinaus auch Kohlenstoffkonzentrationsprofile berechnet werden.

Das Modell enthält bezüglich der Stickstoffaufnahme die folgenden Teilschritte:

- Adsorption und Zerfall von Ammoniak an der Stahloberfläche,
- Lösen von Stickstoff im Eisengitter,
- Desorption von adsorbiertem Stickstoff,
- Effusion von gelöstem Stickstoff aus dem Werkstoff heraus,
- Diffusion von gelöstem Stickstoff in das Bauteil hinein.

Zur Bestimmung der Modellparameter für die oben genannten Einzelschritte und zur Validierung des aufgestellten Modells wurden im Zuge dieser Arbeit von dritter Seite in einer Thermowaage Aufstickungsversuche an den beiden Einsatzstählen 18CrNi8 und 20MnCrS5 durchgeführt. Während der Versuche wurden kontinuierlich die Masse der Probekörper sowie die Abgaszusammensetzung erfasst. Für den Werkstoff 18CrNi8 wurden über die Anpassung der Simulationsrechnungen an die Messergebnisse zunächst die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Modellteilschritte für die Temperaturen 850 °C und 900 °C bestimmt. Über die Berechnung der Bestimmtheitsmaße wurden die gewählten Parametersätze hinsichtlich der Beschreibung der Massenzunahme evaluiert und optimiert. Über einen Arrhenius-Ansatz wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Behandlungstemperatur 950 °C extrapoliert. Der zufriedenstellende Vergleich mit den bei dieser Temperatur experimentell ermittelten Daten wurde als Validierung des Modells gewertet. Somit können der Stofftransport sowie die Stoffübertragung von Ammoniak bzw. Stickstoff beim Niederdruckaufsticken von niedriglegierten Einsatzstählen im Temperaturbereich von 850 bis 950 °C und bei Ammoniakpartialdrücken von 10-30 mbar durch das entwickelte Modell beschrieben werden. Die Vorhersage der Konzentrationsprofile und der Abgaszusammensetzung ist dabei als befriedigend zu bewerten.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass im technisch relevanten Temperaturbereich bis 900 °C ausreichend Stickstoff in die Randschicht eingebracht werden kann, um eine Konzentration von bis zu 0,4 Ma.-% zu erreichen. Eine höhere Aufstickungstemperatur scheint mit Ammoniak als Stickstoffdonator weniger empfehlenswert zu sein, da bei Temperaturen ab 950 °C nur noch geringe Stickstoffkonzentrationen von unter 0,1 Ma.-% in der Randschicht nachgewiesen werden konnten.

Bei der Nachrechnung der für den Werkstoff 20MnCrS5 bei einer Prozess-temperatur von 850 °C erhaltenen Versuchsergebnisse zeigte sich, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Teilschritte Adsorption und Zerfall von Ammoniak angepasst werden mussten. Dass die Modellparameter nicht direkt von einem auf einen anderen Werkstoff übertragen werden konnten, wird auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Stahls auf die Stickstoffaktivität zurückgeführt, weshalb auch die Parameter für das Lösen des Stickstoffs in Stahl angepasst werden mussten. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass der Werkstoff 20MnCrS5 kein Einlaufverhalten wie der 18CrNi8 aufweist. Daher wurden für Ammoniakadsorption und das Lösen von Stickstoff höhere Werte ermittelt. Mit diesen konnten die berechneten Stickstoffkonzentrationsprofile und Ammoniakabgaszusammensetzungen gegenüber den experimentell ermittelten Ergebnissen befriedigend beschrieben werden.

Im verwendeten Diffusionsansatz von Slycke wird der Einfluss von gelöstem Kohlenstoff und Stickstoff auf die Stickstoffaktivität berücksichtigt. Die Berücksichtigung des Einflusses weiterer Legierungselemente auf die Stickstoffaktivität könnte eventuell eine bessere Übertragung des Modells auf andere Stähle ermöglichen. Darüber hinaus sollte für eine weitere Optimierung des Modells der Einfluss von Nitrid- bzw. Carbonitridausscheidungen untersucht und berücksichtigt werden. Mit einem quantitativen Nachweis der gebildeten Ausscheidungen wäre dies möglich.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des erarbeiteten Modells wurden in einer industriellen Ofenanlage Carbonitrierversuche durchgeführt und anschließend ausgewertet. Dabei wurden die Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile sowohl an der Stirnfläche als auch im Bohrungsgrund der

Probekörper ermittelt. Die Ergebnisse an der Stirnfläche weisen für den Stickstoffmassenanteil größere Unterschiede zwischen Simulation und Experiment auf. Dieser scheint auf die Bildung von Ausscheidungen zurückführbar zu sein. Die Ergebnisse im Bohrungsgrund zeigten sowohl für Kohlenstoff als auch für Stickstoff eine befriedigende Übereinstimmung.

Daher beschränkten sich die anschließend durchgeführten Berechnungen zu Einflüssen der Wärmebehandlungsparameter auf die Bohrungsgeometrien. Die Ergebnisse zeigten, dass zwischen einem Aufstickungs- und einem Aufkohlungssegment mindestens eine Diffusionsdauer von 15 min eingeführt werden sollte. Dies führt zu einer Erhöhung der aufgenommenen Menge an Stickstoff um mindestens 1,5 %. Dahingegen führt eine Erhöhung der Prozesstemperatur von 850 °C auf 900 °C zu einer Abnahme der aufgenommenen Menge an Stickstoff um 90 %. Die Berechnungen zum Einfluss des Ammoniakpartialdrucks bei Prozesstemperaturen von 850 °C zeigten, dass die Erhöhung des Drucks von 10 auf 30 mbar einen Anstieg der aufgenommenen Menge von Stickstoff um den Faktor 4 bewirkt.

Die Berechnungen bestätigen, dass ein hoher Ammoniakpartialdruck und niedrigere Prozesstemperaturen einen positiven Einfluss auf die resultierende Stickstoffaufnahme haben.

Festigkeitsuntersuchungen zeigten, dass durch Carbonitrieren die Temperaturbeständigkeit des Stahls um 50 K erhöht wurde. Die weiteren Kennwerte wie z. B. Restaustenitkonzentration, Oberflächenhärte sowie Einsatzhärtungstiefe waren dagegen vergleichbar. Die Erhöhung der thermischen Beständigkeit bietet das Potential, Einsatzstähle auch bei Temperaturen von bis zu 300 °C einzusetzen. Eine weitere Verbesserung ist das Erreichen höherer Festigkeiten bei geringeren Anlasstemperaturen, wie z. B. 180 °C.

Die Berechnungen für die Carbonitrierversuche wiesen eine relativ lange Rechendauer von ca. 2 Wochen, unter Verwendung einer HP xw 8600 Workstation mit 3,16 GHz Quad-Core Prozessoren, auf. Für eine wirksame simulationsgestützte Prozessauslegung sollte daher an einer Vereinfachung des Modells gearbeitet werden, um die Rechendauer deutlich zu reduzieren.

Ausblickend sollten Untersuchungen zu weiteren Donatorgasen für die Anreicherung der Randschicht mit Stickstoff durchgeführt werden. Von Interesse sind hier vor allem Gase, wie z. B. Amine, die Stickstoff bei höheren Prozesstemperaturen an der Bauteiloberfläche frei setzen. Höhere Prozesstemperaturen würden zu einer Verkürzung der Prozessdauer führen und böten daher eine Möglichkeit, die Kosten der Wärmebehandlung je Bauteil zu reduzieren.

Literaturverzeichnis

1. www.bosch-mediaspace.de. DE Pressebild: Einstempelvariante CP4-25/1 mit CRI3-25. Objekt-ID: 015747AA
2. Meinhard, E.: Carbonitrieren - Warum und wie? tz für Metallbearbeitung 76 (1982) 10, S. 23-32
3. Salonen, L.; Sulonen, M.: Einfluss von Legierungselementen auf den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt von karbonitrierten Einsatzstählen. Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung 65 (1970) 10, S. 543-546
4. Slycke, J; Kerrigan, A.; Holm, T.: Carbonitriding of bearing components. Progress in Heat Treatment and Surface Engineering, 2000, S. 221-231
5. Gräfen, W.: Untersuchungen zur Kohlenstoffübertragung bei Der Niederdruckaufkohlung. Dissertation an der Universität Bremen, 2002
6. Sauerborn, C.: Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckaufkohlen mit Acetylen. Dissertation an der Universität Karlsruhe, 2008
7. Buchholz, D.: Untersuchung und Modellierung des Niederdruckaufkohlens von Stahl mit Ethin. Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie, 2013
8. Hagymási, L.; Waldenmaier, T.; Schwarzer, J.; Schulze, V.; Reimert, R.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Niederdruckcarbonitrierens. Journal of Heat Treatment and Materials 66 (2011) 4, S. 230-238
9. Slycke, J.: Carbonitriding an Investigation from the Process Point of View. PhD thesis Linköping University, 1979
10. Slycke, J.; Ericsson, T.: A Study of reactions occurring during the carbonitriding process Part II. Journal of Heat Treating 2 (1981) 2, S. 97-112
11. Steinbacher, M.: Thermogravimetrische Messungen beim Niederdruckaufkohlen als Grundlage für Simulation. Dissertation an der Universität Bremen, 2012

12. www.bosch-mediaspace.de. DE Pressebild: Common-Rail-Injektor CRI3-22, geschlossen, geschnitten. Objekt-ID: 013413AA
13. DIN EN 10052: 1994-01, Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen
14. Eckstein, H.J.: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987
15. Bargel, H.J.; Schulze, G.: Werkstoffkunde. 10., bearbeitete Auflage. Springer-Verlag, Berlin 2008
16. Eckstein, H.J.: Wärmebehandlung von Stahl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969
17. Schumann, H.; Oettel, H.: Metallographie. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 14. Neubearb. Auflage 2005
18. Köthe, A.; Schlät, F.: Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1970.
19. Honeycombe, R.W.K.: Steels – Microstructure and Properties. Edward Arnold-Verlag, 1982
20. Wriedt, H.A.; Gokcen, N.A.; Nafziger, R.H.: The Fe-N (Iron-Nitrogen) system. Bulletin of alloy Phase Diagrams, 8 (1987) 4, S. 355-377
21. Kunze, J.: Lehrblätter zur Vorlesung. Physikalisch-chemische Grundlagen der Wärmebehandlung und Randschichttechnik. 2000
22. Montevecchi, I.: Carburizing of steels: optimum furnace characteristics and application of process control computers. Studies in Surface Science and Catalysis. 1980, S. 1-5
23. Lombardo, S.; Steinbacher, M.: Carbozahn: Carbonitrieren von verzahnten Getriebebauteilen, Abschlussbericht; Forschungsvorhaben Nr. 513 I, 2011
24. Khoroshailov, V.G.; Gyulikhandanov, E.L.; Florian, E.N.: Kinetics of carbon and nitrogen pick-up during high-temperature carbonitriding. Russian Metallurgy, (1978) 5, S. 129-132
25. Sauer, K.H.; Lucas, M.; Grabke, H.J.: Kohlenstofflöslichkeit, Legierungsfaktoren und maximale Löslichkeit in Einsatzstählen bei 950 °C. Härtereitechnische Mitteilungen, 43 (1988) 1, S. 45-53

26. Matasová, M.; Tuma, H.: Einfluss von Mangan auf die Stickstoffaktivität im System Fe-Mn-N. *Neue Hütte*, 18 (1973) 7, S. 430-433
27. Mori, T.; Ichise, E.: Effects of cobalt and tungsten on the activity of nitrogen in austenite. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 28 (1964) 3, S. 145-148
28. Mori, T.; Ichise, E.; Niwa, Y.; Kuga, M.: Effects of carbon and hydrogen on the activity of nitrogen in austenite. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 31 (1967) 7, S. 887-892
29. Sozinov, A.I.; Balanyuk, A.G.; Gavriljuk, V.G.: N-N interaction and nitrogen activity in the iron base austenite. *Acta mater.*, 47 (1999) 3, S. 927-935
30. Kikuchi, M.; Tanaka, R.: Activity of nitrogen in austenitic steel. *Tetsu to Hagané*, 61 (1975), S. 2892-2903
31. Lakthin, Yu.M.; Kogan, Ya. D.; Bulgach, A.A.: Influence of alloying elements on the thermodynamic activity and solubility of nitrogen in phases of nitrided case. *Metal Science and Heat Treatment*, 24 (1982) 3-4, S. 246-250
32. Tuma, H.; Ciznerova, M.; Protiva, K.: Activity and solubility of nitrogen in the system Fe-Ni-N up to 30 % Ni between 900 and 1200 °C. *Kovove Mater.*, 25 (1987), S. 52-59
33. Mittemeijer, E.J.; Slycke, J.T.: Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburizing atmospheres. *Surface Engineering*, 12 (1996) 2, S. 152-162
34. Smith, R.P.: The diffusivity of carbon in iron by the steady-state method. *Acta Metallurgica*, 58 (1953) 1, S. 578-587
35. Wells, C.; Batz, W.; Mehl, R.: Diffusion coefficient of carbon in austenite. *Transaction AIME, Journal of Metals*, (1950) 188, S. 553-560
36. Parris, D.C.; McLellan, R.B.: The diffusivity of carbon in austenite. *Acta Metallurgica* (1976) 24, S. 523-528
37. Leyens, G.; Woelk, G.: Berechnung der Aufkohlung nach dem Sättigungs-Ausgleichs-Verfahren. *Archiv Eisenhüttenwesen*, 47 (1976) 6, S. 385-390

38. Collin, R.; Gunnarson, S.; Thulin, D.: A mathematical model for predicting carbon concentration profiles of gas-carburized steel. *Journal of The Iron and Steel Institute*, Oktober 1972, S. 785-789
39. Hoffmann, F.; Liedtke, D.; Wyss U. u.a.: Der Aufkohlungsvorgang. *Härtereitechnische Mitteilungen*, 50 (1995) 2, S. 86-93
40. Gegner, J.: Linearisierte Darstellung des Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in austenitischem Eisen. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 36 (2005) 2, S. 56-61
41. Liu, L.D.; Chen, F.S.: The influence of alloy elements on the carburized layer in steel using vacuum carburization in an acetylene atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003), S. 288-294
42. Gyulikhandanov, E.L.; Shapochkin, V.I.: Kinetics of saturation of steel by nitrogen and carbon in high-temperature carbonitriding with high nitrogen potential. *Metal Science and Heat Treatment*, 36 (1994) 3-4, S. 183-188
43. Grieveson, P.; Turkdogan, E.T.: Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron Part I: Kinetics of nitrogen solution in gamma iron. *Transactions of the metallurgical society of AIME* 230 (1964), S. 407-414
44. Rechsteiner, A.A.: Metallkundliche und metallurgische Grundlagen zur Entwicklung stickstoffreicher, zäher, hochfester austenitischer Stähle. *Dissertation ETH Zürich*, 1994
45. Buslovich, N.M.; Makhtinger, É.Ya.: Mathematical model of the process of high-temperature nitriding. *Metal science and heat treatment*, 24 (1982) 1, 30-35
46. Winter, M.: Independently Controlled Carbon and Nitrogen Potential: A New Approach to Carbonitriding Process. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22 (2013) 7, S. 1945-1956
47. Schenk, H.; Froberg, M.G.; Reinders, F.: Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit des Stickstoffs in Eisenlegierungen im Temperaturbereich von 700 bis 1200 °C. *Stahl und Eisen*, 83 (1963) 2, S. 93-99
48. Zitter, H.; Habel, L.: Zur Löslichkeit des Stickstoffs in Reineisen und austenitischen Chrom-Nickel-Stählen. *Arch Eisenhüttenwesen*, 44 (1973) 3, S. 181-188

49. Wriedt, H.A.; Gonzalez, O.D.; Filer, E.W.: The Solubility of nitrogen in solid iron-nickel alloys near 1000 °C. *Trans. Metallurg. Soc. AIME* 221 (1961), S. 532-535
50. Milinskaya, I.N.; Tomilin, I.A.: Solubility of nitrogen and formation of nitrides in austenite alloyed with nickel and chromium. (1975), S. 123-127
51. Heckler, A.J.; Peterson, J.A.: The effect of nickel on the activity of nitrogen in Fe-Ni-N austenite. *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), S. 2537-2541
52. Small, W.M.: Analysis of nitrogen solubility in austenitic Fe-Cr and Fe-Ni alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24 (1990) 1, S. 107-110
53. Atkinson, D.; Bodsworth, C.: Thermodynamic properties of nitrogen in austenitic iron and iron-nickel alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 587 (1970), S. 587-593
54. Kunze, J.; Pungun, O.; Friedrich, K.: Solubility of nitrogen in Fe-Si alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 5 (1986) 8, S. 815-818
55. Ko, C.; McLellan, R.B.: Thermodynamics of ternary Fe-Ni-N austenite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44 (1983) 7, S. 685-68
56. Darken, L.S.; Smith, R.P.; Filer, E.W.: Solubility of gaseous nitrogen in gamma iron and the effect of alloying constituents-aluminum nitride precipitation. *Journal of Metals*, 3 (1951), S. 1174-1179
57. Turkdogan, E.T.; Ignatowicz, S.: *Journal Iron and Steel Institute of Japan*, 185 (1957), S. 200-206
58. Hertzmann, S.; Jarl, M.: A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system. *Metallurgical Transactions A*, 18 (1987) 10, S. 1745-1752
59. Grabke, H.J.; Iyer, S.K.; Srinivasan, S.R.: The solubility of nitrogen in austenitic iron-manganese and iron-chromium alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 66 (1975) 5, S. 286-292
60. Jarl, M.: A thermodynamic analysis of the interaction between nitrogen and other alloying elements in ferrite and austenite. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 7 (1978) 3, S. 93-101

61. Solodkin, G.A.; Kogan, Ya.D.: Calculation of the diffusion parameters of components in nitriding and carbonitriding of steels. Russian metal-lurgy. *Metally*, (1987) 5, S. 196-200
62. Wada, H.: Nitrogen solubility and precipitation of nitrid in austenitic Fe-V alloys. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 27 (1987) 8, S. 649-657
63. Milinskaya, I.N.; Tomilin, I.A.: Solubility of nitrogen in solid iron-carbon alloys. *Doklady Akademija Nauk SSSR*, 178 (1968) 5, S. 1140-1143
64. Chatterjee-Fischer, R.; Schaaber, O.: Einige Betrachtungen zum Karbonitrieren im Gas, I. Das Verhalten des Stickstoffs. *HTM Haerte-rei-Techn. Mitt.* 24 (1969) 4, S.121-124
65. Slycke, J.: Interaction between carbon and nitrogen in austenite. Report LiTh-IKP-R-077, 1976
66. Milinskaya; I.N.; Tomilin, I.A.: Influence of Carbon on the Enthalpy of Dissolution of Nitrogen in Iron. *Russian Journal of Physical Chem-istry*, 43 (1969) 9, S. 1318-1319
67. Mogutnov, B.M.; Tomilin, I.A.; Shartsman, L.A.: *Termodinamika splavov zheleza*. Metallurgiya, Moskau, 1984
68. Bodsworth, C.: Thermodynamic properties of interstitial solutions of iron-base alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242 (1968) 6, S. 1135-1143
69. Khoroshailov, V.G.; Gyulikhandanov, E.L.: Saturation of steel in carburizing and nitro-cementation. *Metal Science and Heat Treatment*, 12 (1970) 6, S. 543-544
70. Chatterjee-Fischer, R.; Schaaber, O.: Einige Betrachtungen zum Karbonitrieren im Gas, III. Zusammenhang zwischen Kenngröße und Karbonitrieratmosphäre. *HTM Haerterei-Techn. Mitt.* 26 (1971) 2, S.108-110
71. Rösch, S.; Clausen, B.: Thermochemisches Verfahren zur wirtschaft-lichen Oberflächenbehandlung von größeren Bauteilen, FVA-Forschungsvorhaben 454 I, FVA-Heft Nr. 855, Frankfurt, For-schungsvereinigung e.V., 2008

72. Davies, R.; Smith, C.G.: A practical study of the carbonitriding process. *Metal Progress*, 114 (1978) 4, S. 40-53
73. Prenosil, B.: Eigenschaften von durch Diffusion des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Austenit entstehenden carbonitrierten Schichten. 2. Die Martensitumwandlung des Fe-C-N-Austenits. *Härterei-Technische Mitteilungen*, 21 (1966) 2, S. 124-127
74. Prenosil, B.: Mechanische Eigenschaften carbonitrierter Stähle. Teil 1. Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit carbonitrierter Stähle mit hoher Kernfestigkeit. *Härterei-Technische Mitteilungen*, 21 (1966) 1, S. 199-209
75. Prenosil, B.: Die Bildungsgesetzmäßigkeiten und die Natur des dunklen Netzes an Austenit-Korngrenzen in carbonitrierten Schichten. *HTM Härt.- Tech. Mitt.*: 19 (1964) 1, S.31-35
76. Akhant'ev, V.P.; Ivlev, V.I.; Kurbatov, V.P.: Nature of dark component in carbonitrided steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 19 (1977) 1, S. 12-15
77. Gyulikhandanov, E.L.; Semenova, L.M.; Shapochkin, V.I.: Structure of carbonitrided layers containing increased concentrations of nitrogen. *Metal Science and Heat Treatment*, 32 (1990) 5, S. 326-330
78. Schröter, W.: Zu einigen Beziehungen zwischen den Systemen Fe-C und Fe-N. - Diskussion über ein stabiles Zustandssystem Fe-N. *Wiss. Z. d. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt*, 24 (1982) 6, S. 795-809
79. Holm, T.: Surface hardenability and microstructure of a carbonitrided steel. *Heat Treat '73, Conference proceedings, London, 1973*, S. 125-128
80. Slycke, J.; Ericsson, T.: Void formation in austenite grain boundaries during carbonitriding. *Heat Treatment '81. Proceedings of an International Conference organized as part of the International Congress on Metals Engineering, Birmingham, 1981*, S. 185-192
81. Prenosil, B.: Eigenschaften von durch Diffusion des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Austenit entstehenden carbonitrierten Schichten. 1. Der Einfluss des Stickstoffs auf das Gleichgewicht im Fe-N-System und die Umwandlung des Fe-C-N-Austenits. *Härterei-Technische Mitteilungen*, 21 (1966) 1, S. 24-33

82. Botsch, T.; Goldsteinas, A.: Unterdruckaufkohlung von Sacklochbohrungen. *HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung* 57 (2002) 5, S. 327-333
83. Altena, H.; Schrank, F.: Niederdruckcarbonitrieren. *HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung* 58 (2003) 4, S. 204-210
84. Gräfen, W.; Irretier, O.; Rink, M.: Die Beeinflussung der Stickstoffübertragung bei der Niederdruck-Carbonitrierung. *HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung* 62 (2007) 2, S.71-76
85. Gräfen, W.; Rink, M.: Nitrogen transfer in low-pressure carbonitriding processes. *Heat Processing* 7 (2009) 1, S. 21-25
86. Goldsteinas, A.: New Vacuum Processes Achieve Mechanical Property Improvement in Gearbox Components. *GEARTECHNOLOGY* August 2007, S.34-39
87. Kawata, K.; Asai, S.: Atmosphere control during low-pressure carbonitriding processes. *Proceedings - 17th IFHTSE congress, 2009*, 1, S. 327-330
88. Rit, A.K.; Shanmugam, P.; Natarajan, R.: Heat treating of smaller parts. An insight into low pressure vacuum carbonitriding process. *ASM Heat Treating Society – 25th Conference and Exposition: Gearing Up for Winds of Change, 2009*, S. 35-39
89. Waldenmaier, T.; Hagymási, L.; Krug, T.: Enhanced temperature resistance for case hardening steel 18CrNi8 (1.5920) by low-pressure carbonitriding. *Proceedings- European conference on heat treatment and 21st IFHTSE congress, 2014*, S. 163-170
90. Hoffmann, F.T.; Steinbacher, M.; Clausen, B.; Bischoff, S.; Klümper-Westkamp, H.; Zoch, H.-W.: New carbonitriding processes. *ASM Heat Treating Society - 26th Conference and Exposition: Gearing Up for Success, 2011*, S. 115-121
91. Franke, J.: CarboNit-Entwicklung und Untersuchung des Niederdruckcarbonitrierens zur Großserienreife. *IWT Stiftung Institut für Werkstofftechnik Bremen Jahresbericht 2012*, S. 32
92. Kurabe, H.: Control of the decomposition of ammonia gas in carbonitriding. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 14 (1970) 6, S. 404-410

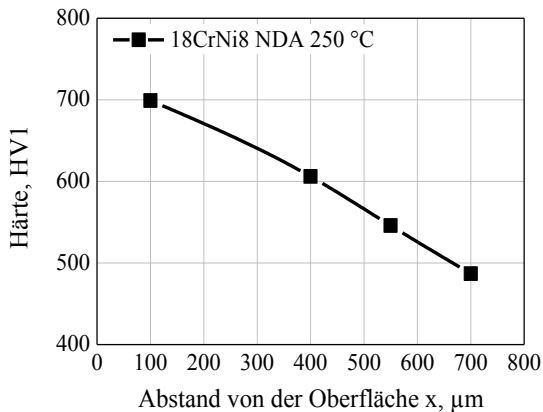
93. Grabke, H.J.: Reaktion von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen, I. Zur Kinetik der Nitrierung von Eisen mit $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -Gemischen und der Denitrierung. Berichte der Bunsengesellschaft 72 (1968) 4, S. 533-541
94. Grabke, H.J.: Reaktion von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen, II. Zur Kinetik der Nitrierung von Eisen mit N_2 und der Desorption von N_2 . Berichte der Bunsengesellschaft 72 (1968) 4, S. 541-548
95. Grabke, H.J.: Kinetik und Mechanismen der Oberflächenreaktionen bei der Auf- und Entkohlung und Auf- und Entstickung von Eisen in Gasen. Archiv Eisenhüttenwesen, 46 (1975), S. 75-81
96. AIR LIQUIDE Deutschland GmbH: Analyseprotokolle
97. Basi Schöberl GmbH & Co. KG: Analyseprotokolle
98. Buchholz, D.: Thermogravimetrische Untersuchung zur Aufkohlungswirkung verschiedener Aufkohlungsgase. Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut, Bereich Gas, Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe (TH), 2004
99. Graf, F.; Bajohr, S.; Buchholz, D.; Reimert, R.: Thermogravimetrische Untersuchungen zur Aufkohlungswirkung verschiedener Kohlenwasserstoffe. Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung, 61 (2006) 2, S. 85-92
100. IPSEN INTERNATIONAL GMBH: Wissenswertes über die Vakuumtechnik von Ipsen. Ipsen International GmbH, Kleve
101. Patentschrift DE 102 54 846 B4 – 2011: Verfahren zum Einsatzhärten von Bauteilen aus Warmarbeitsstählen mittels Unterdruckaufkohlung
102. STZ Bauteilfestigkeit und –sicherheit, Werkstoff. und Fügetechnik an der Hochschule Esslingen: Untersuchungsbericht: Schwingfestigkeitsverhalten von carbonitrierten gekerbten Rundproben. Projektnummer: BWF 39093979, 2013
103. 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.

104. Piazza, D.: Stickstoffhaltige Eisenlegierungen als multifunktionelle Werkstoffe im Maschinenbau. Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 1996.
105. Altena, H.; Danninger, D.: Thermochemische Behandlung von Sinterstahl-Präzisions-teilen. Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, 21 (2003), S. 83-98
106. Miyamoto, G.; Yonemoto, A.; Tanaka, Y.; Furuahara, T.; Maki, T.: Microstructure in a plasma-nitrided Fe-18 mass% Cr alloy. Acta Materialia, 54 (2006), S.477-4779
107. Bähr, H.D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung. Springer-Verlag, Berlin, 2006
108. King, P.C.; Reynoldson, R.W.; Brownrigg, A.; Long, J.M.: Ammonia dissociation in the fluidized bed furnace. Materials Forum, 29 (2005), S. 98-102
109. Fromm, E.: Gase und Kohlenstoff in Metallen. Springer-Verlag, Berlin, 1976
110. Waldenmaier, T.: Entwicklung und Untersuchung des Niederdruck-carbonitrierens zur Großserienreife – CarbonNit. Bundesministerium für Bildung und Forschung: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Förderkennzeichen: 03X3522, Laufzeit: 01.01.2009 bis 30.08.2012
111. Waldenmaier, T.: Maßgeschneiderte Wärmebehandlung von hochbeanspruchten Bauteilen durch Modellierung und Simulation der reaktionstechnischen Vorgänge beim Vakuumaufkohlen – Durchbruch der breiten Anwendung von Vakuumverfahren beim Einsatzhärten - Dave. Bundesministerium für Bildung und Forschung: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Förderkennzeichen: 03X2506, Laufzeit: 01.01.2005 bis 30.06.2007
112. Grabke, H.J.; Martin, E.: Kinetik und Thermodynamik der Auf- und Entkohlung von α -Eisen in CH₄-H₂-Gemischen. Archiv Eisenhüttenwesen, 44 (1972), S. 837-842
113. Selg, H.: Nitriding of Fe-Mo Alloys and Maraging Steel: Structure, Morphology and Kinetics of Nitride Precipitation. Dissertation an der Universität Stuttgart, 2012

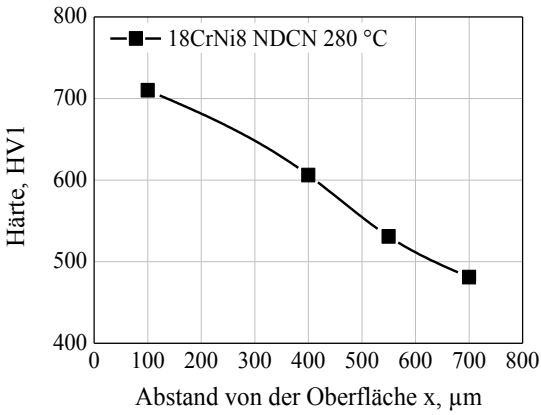
114. Offenlegungsschrift DE 199 09 694 A1 – 2000 Verfahren zum Carbonitrieren bei Unterdruckverfahren ohne Plasmaunterstützung
115. Patentschrift WO 2010/ 130 484 A3 – 2010: Verfahren zur Carbonitrierung
116. Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie FEM: Abschlussbericht: Metallographische Untersuchungen carbonitrierter Probekörper, FEM_7K11192, 2012
117. Finey, D. J.: Probit Analysis. Cambridge University Press. 1947
118. Cyril, N.; Fatemin, A.; Cryderman, B.: Effects of Sulfur Level and Anisotropy of Sulfide Inclusions on Tensile, Impact, and Fatigue Properties of SAE4140 Steel. SAE Paper No. 2008-01-0434, SAE World Congress & Exhibition, Detroit MI, April 2008
119. Cyril, N.; Fatemin, A.; Cryderman, B.: Experimental Evaluation and Modeling of Sulfur Content and Anisotropy of Sulfide Inclusions on fatigue Behavior of Steels. International Journal of Fatigue, 31 (2008) 3, S.526-537
120. Temmel, C.; Karlsson, B.; Ingesten, N.G.: Fatigue Anisotropie in Cross-Rolled, Hardened Medium Carbon Steel Resulting from MnS Inclusions. Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (2006) 10, S. 2995-3007

Anhang

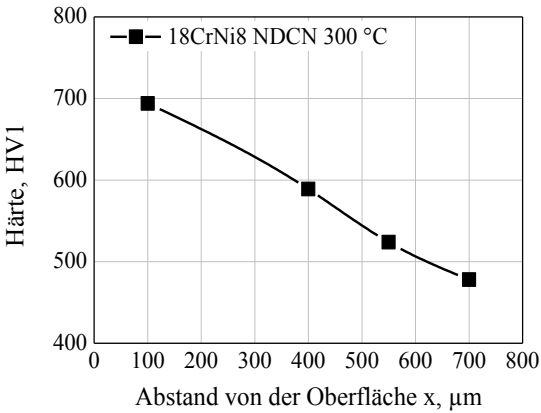
In Anhang 8.1 bis 8.4 sind die Einsatzhärtungsprofile der carbonitrierten Wärmebehandlungszustände der Werkstoffe 18CrNi8 und 20MnCrS5 sowie des aufgekohlten Referenzzustandes dargestellt. Dabei wurden nahezu vergleichbare Oberflächenhärten mit ca. 700 HV1 sowie relativ vergleichbare Einsatzhärtungstiefen von 0,50 mm erzielt.



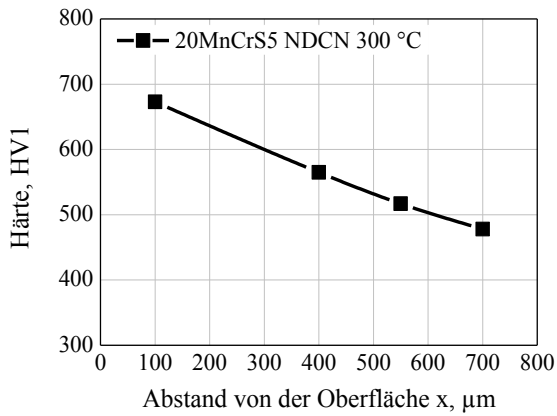
Anhang 8.1: Einsatzhärtungstiefenprofil des aufgekohlten Referenzzustands 18CrNi8, angelassen bei 250 °C.



Anhang 8.2: Einsatzhärtungstiefenprofil des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 18CrNi8, angelassen bei 280 °C.

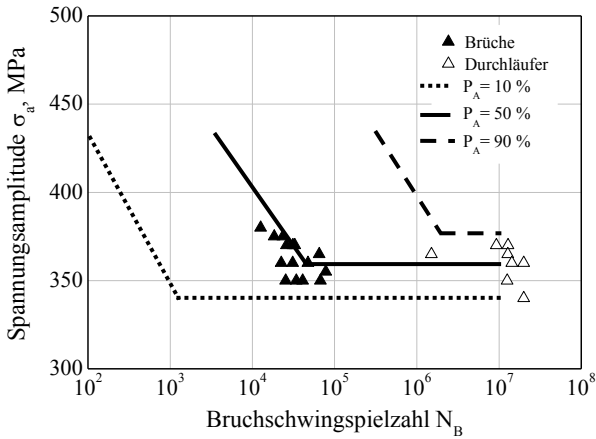


Anhang 8.3: Einsatzhärtungstiefenprofil des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 18CrNi8, angelassen bei 300 °C.

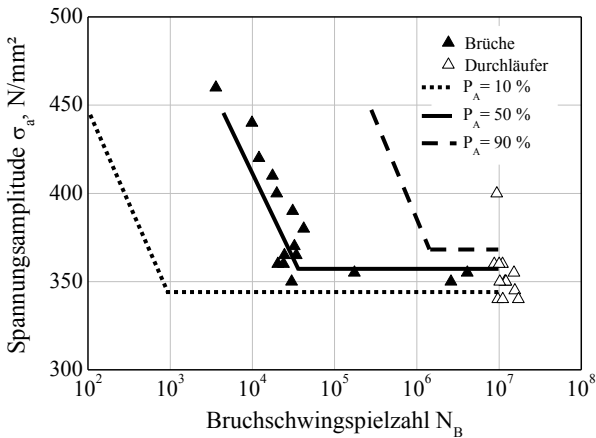


Anhang 8.4: Einsatzhärtungstiefenprofil des carbonitrierten Wärmebehandlungszustands 20MnCrS5, angelassen bei 300 °C.

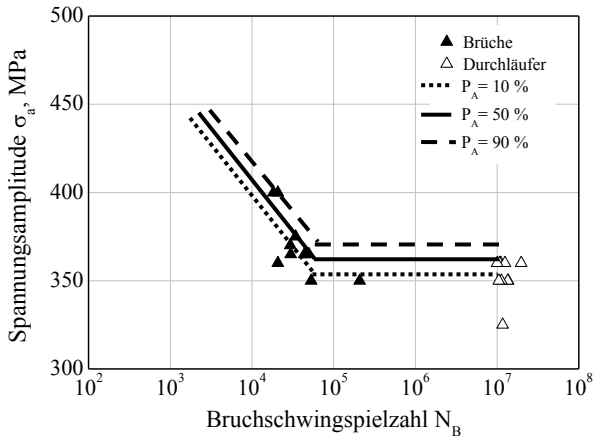
Die vollständigen Wöhlerlinien für der wärmebehandelten Zustände der Werkstoffe 18CrNi8 und 20MnCrS5 sind in Anhang 8.5 bis Anhang 8.8 dargestellt. Die Zustände weisen unterschiedliche Anlasstemperaturen auf.



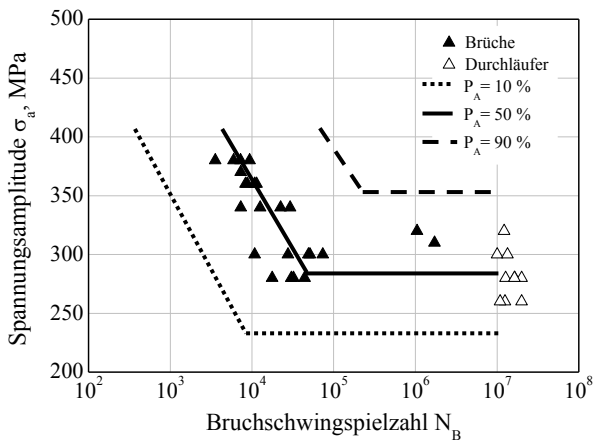
Anhang 8.5.: Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckaufgekohlten, bei -80 °C tiefgelühten und bei 250 °C angelassenen Kerbproben aus 18CrNi8, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.



Anhang 8.6.: Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckcarbonitrierten, bei -80 °C tiefgelühten und bei 280 °C angelassenen Kerbproben aus 18CrNi8, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.



Anhang 8.7.: Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckcarbonitrierten, bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ tiefgekühlten und bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ angelassenen Kerbproben aus 18CrNi8, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.



Anhang 8.8.: Wöhlerlinien unter Zug-Schwell-Beanspruchung ermittelt an niederdruckcarbonitrierten, bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ tiefgekühlten und bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ angelassenen Kerbproben aus 20MnCrS5, die einen Kerbwinkel von 90 ° und einen Kerbradius von 1 mm aufweisen.

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar
oder als Druckausgabe bestellbar.

- Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant. 2011
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop
**Entwicklung von Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung
von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.** 2011
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett
**New contributions to R-curves and bridging stresses –
Applications of weight functions.** 2012
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker
**Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung
auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikro-
struktur von bleifreier Piezokeramik ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$).** 2012
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab
**Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter
Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.** 2012
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff
**Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth
in Neutron Irradiated RAFM Steels.** 2012
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser
**Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und
Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.** 2012
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr
**Experimental Investigations of Deformation Pathways
in Nanowires.** 2012
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue. 2012
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4. 2012
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082. 2012
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen. 2013
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction. 2013
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales. 2013
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron. 2013
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niedruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid. 2013
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/ EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten. 2013
ISBN 978-3-86644-993-0
- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung. 2013
ISBN 978-3-7315-0004-9

- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth. 2013
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces. 2013
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys. 2013
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs). 2013
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method. 2013
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen. 2013
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO₃. 2013
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings. 2013
ISBN 978-3-7315-0049-0
- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Stefan Dietrich
Mechanisches Verhalten von GFK-PUR-Sandwichstrukturen unter quasistatischer und dynamischer Beanspruchung. 2016
ISBN 978-3-7315-0074-2

- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien. 2013
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels. 2014
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse. 2014
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen. 2014
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni). 2014
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Magalie Huttin
Phase-field modeling of the influence of mechanical stresses on charging and discharging processes in lithium ion batteries. 2014
ISBN 978-3-7315-0213-5
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens. 2014
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien. 2014
ISBN 978-3-7315-0221-0
- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes. 2014
ISBN 978-3-7315-0224-1

- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids. 2014
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments. 2014
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat. 2014
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien. 2014
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems. 2014
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method. 2014
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia. 2014
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur. 2015
ISBN 978-3-7315-0296-8
- Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen. 2015
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden. 2015
ISBN 978-3-7315-0337-8

- Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode. 2015
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode. 2016
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells. 2016
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene. 2016
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen. 2016
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries. 2016
ISBN 978-3-7315-0455-9
- Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime. 2016
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen. 2016
ISBN 978-3-7315-0482-5

- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauanteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material. 2016
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins. 2016
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91. 2016
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Jens Bauer
Mechanische Metamaterialien – Hohe Festigkeit und niedrige Dichte durch Mikroarchitektur und Materialdesign. 2016
ISBN 978-3-7315-0506-8
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO₃ unter Berücksichtigung der Defektchemie. 2016
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes. 2016
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruck-carbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen. 2016
ISBN 978-3-7315-0568-6

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Es wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Transportvorgänge von Stickstoff und von Kohlenstoff beim Niederdruckcarbonitrieren entwickelt. Dazu wurde der Einsatzstahl 18CrNi8 für einen Temperaturbereich von 850–950 °C und einem Ammoniakpartialdruck von 10–30 mbar in einer Thermowaage experimentell untersucht. Mit Hilfe dieser Untersuchungsergebnisse wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der mathematischen Ansätze zur Beschreibung der Oberflächenkinetik ermittelt.

Ein direkter Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigte, dass die Konzentrationsprofile von Kohlenstoff und Stickstoff, sowie der Ammoniakabgasanteil gut bis befriedigend wiedergegeben werden. Basierend auf der Modellierung kann der Einfluss der Prozessparameter auf die resultierenden Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationsprofile untersucht werden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass für eine weitere Optimierung des Modells die Bildung von Nitridausscheidungen, die im bisherigen Modell noch keine Berücksichtigung gefunden hat, berücksichtigt werden sollten.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-0568-6

