Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Aufkohlung von unlegierten und niedriglegierten Stählen in reaktiver Gasatmosphäre

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ernst Kozeschnik
E308 - Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Christoph Kralovec
0425489
Reichsstraße 192
3300 Amstetten

Wien, März 2011

Danksagungen

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend) sowie dem Land Steiermark, vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH und die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH, wird für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit im Rahmen des von der Materials Center Leoben Forschung GmbH abgewickelten K2 Zentrums für „Materials, Processing und Product Engineering“ im Rahmen des Österreichischen COMET Kompetenzzentren Programms sehr herzlich gedankt.

Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ernst Kozeschnik, Vorstand des Instituts für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, ein großes Dankeschön für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit diese Diplomarbeit unter seiner außerordentlich freundlichen Betreuung auszuführen.

Ich bedanke mich aufs herzlichste bei Herrn Dr. mont. Jaroslav Ženíšek, der mich in vielen produktiven Diskussionen durch die schwierige Thematik führte und trotz sprachlicher Hürden diese Arbeit akribisch korrigierte.

Vielen Dank an Herrn Univ. Ass. Dipl.-Ing. Markus Rath für seine Anmerkungen zu Form und Aufbau dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Herbert Danninger, Vorstand des Instituts für Chemische Technologien und Analytik, und seinen Mitarbeitern Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christian Edtmaier, Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christian Gierl und Projektassistent Dipl.-Ing. Dr. techn. Robert Christian Hula. Neben Bereitstellung von Räumlichkeiten und Materialien leisteten sie einen maßgeblichen Beitrag zur Entwicklung der Aufkohlungsanlage. Besonders möchte ich mich an dieser Stelle für die wirklich bemerkenswerte Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft, die wir an diesem Institut erfahren durften, bedanken.

Bei Ing. Christian Zaruba und ARätin i.R Heidemarie Knoblich möchte ich mich herzlichst bedanken für die Betreuung bei der Analyse der Proben.

Danke will ich auch den vielen weiteren, hier nicht namentlich erwähnten Personen sagen, die mir während dieser Arbeit mit Unterstützung und Freundlichkeit entgegentraten.

Ein spezieller Dank gilt meinen Eltern Brigitte und Alois, meinen Großeltern Theresia und Anton und meiner Schwester Daniela, die mich stets und unabhängig von den von mir eingeschlagenen Wegen unterstützten und mir immer einen heimatlichen Hafen offenhielten.

Danke meiner Freundin Thérèse für ihre beeindruckende Sorgfalt bei der Korrektur dieser Arbeit und ihr Lächeln, das mich so oft meine Sorgen vergessen lässt.

Kurzfassung

Inhalt der vorliegenden Diplomarbeit ist die Durchführung von Randschichtaufkohlungen und die Analyse der Ergebnisse hinsichtlich bekannter Beziehungen und Wiederholbarkeit der Experimente. Unterschiede im Aufkohlungsverhalten von un- und niedriglegierten Stählen werden anhand von hochreinem Eisen und Cr-Ni Stahl untersucht. Durchgeführt werden die Versuche an einem Laboraufbau zur Gasaufkohlung, entwickelt und erstmals in Betrieb genommen im Zuge einer vorhergehenden Arbeit.

Die Arbeit ist eingebettet in das Forschungsprojekt A1.6 „*Modelling and simulation of simultaneous diffusion and precipitation in heterogeneous materials during surface treatment*“ des Material Centers Leoben und wird durchgeführt mit dem Ziel, eine Grundlage zukünftiger Validierungsexperimente für Modellierungsaktivitäten zu schaffen.

In einem ersten Schritt werden der Aufkohlungsprozess, sein Simulationsmodell sowie dessen Größen und Gesetzmäßigkeiten vorgestellt. Des Weiteren folgt eine Beschreibung des oben genannten Laboraufbaues sowie der durchgeführten Experimente. Letztlich werden die aus den Experimenten erhaltenen diffusionsbedingten Aufkohlungen unter Zuhilfenahme numerischer Simulation diskutiert, Erkenntnisse präsentiert und Empfehlungen für die Weiterentwicklung der Anlage abgegeben.

Abstract

The present work deals with surface carburization and the analysis of its results. Aim of the analysis is to study the behavior of the system upon carburizing and test the repeatability of the experiments. Differences in the carburization of low- and non-alloyed steel are treated by the use of high purity iron and Cr-Ni samples. Experiments are carried out with a laboratory gas carburization apparatus designed and constructed in a preceding work.

The Thesis is a part of the research project A1.6 „*Modelling and simulation of simultaneous diffusion and precipitation in heterogeneous materials during surface treatment"* of the Material Center Leoben. Its aim is to provide a base for future validation experiments of metallurgical simulations.

The work starts with an introduction to the process of carburization, its simulation model and its approved laws. Next, the carburization apparatus, the experiments and their analysis are described. Finally the experimental results are presented and discussed together with the results obtained from numerical simulations of the carburizing processes. Consequently, the most important observations and conclusions are summed up and some recommendations for the future experiments are given.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
2. Grundlagen des Aufkohlens 3
2.1 Der Aufkohlungsvorgang 3
2.1.1 Die Kohlenstoffaktivität 7
2.1.2 Der Kohlenstoffpegel 8
2.1.3 Die Kohlenstoffverfügbarkeit 9
2.2 Grundlagen der mathematischen Simulation 11
2.2.1 Randbedingung 1. Art 12
2.2.2 Randbedingung 2. Art 13
2.2.3 Randbedingung 3. Art 14
2.2.4 Der Kohlenstoff-Übergangskoeffizient 14
2.2.5 Der Diffusionskoeffizient 15
2.3 Stand der Technik 16
2.3.1 Gasaufkohlungsverfahren allgemein 16
2.3.2 Gasaufkohlung bei Normaldruckatmosphäre 17
2.3.3 Gasaufkohlung bei Niederdruckatmosphäre 19
2.3.4 C-Pegel-Messmethoden beim Gasaufkohlen 20
3. Experimentelle Methoden 23
3.1 Grundlagen der Materialanalyse 23
3.1.1 Optische Gefügeanalyse 23
3.1.2 Härteprüfung 24
3.1.3 LECO (Verbrennungsanalysator) 25
3.1.4 GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) 25
3.2 Experimenteller Aufbau 26
3.2.1 Layout der Aufkohlungsanlage 26
3.2.2 Verwendete Probenstücke 29
3.2.3 Steuermöglichkeiten der Aufkohlungsanlage 30
3.3 Experimentelle Durchführung 31
3.3.1 Genereller Ablauf der Experimente 32
3.3.2 Aufkohlungsexperimente 35
3.3.3 Durchführung der Analysen 36

4. Analyseergebnisse der Experimente 38
4.1.1 C-Profile der Fe-Proben 39
4.1.2 C-Profile der 17CrNi6-6 Proben 40
4.1.3 Härteprofile der Fe-Proben 41
4.1.4 Härteprofile der 17CrNi6-6 Proben 42
4.1.5 Ergebnisse der Fe-Folien-Analyse 43
4.1.6 Gefügestrukturen der Fe-Proben 44
4.1.7 Gefügestrukturen der 17CrNi6-6 Proben 52
5. Diskussion der Analyseergebnisse 60
5.1 Vergleichbarkeit mit bekannten Diffusionsgesetzen 60
5.1.1 Konstanz der Atmosphäre 60
5.1.2 Gültigkeit von $C_o < C_p < C_L$ 61
5.1.3 C-Pegel-Abschätzung durch dominierende Reaktion 63
5.1.4 Gültigkeit von $C_{R(t=3h)} \approx C_p$ 63
5.1.5 Homogenität der Aufkohlungsbedingungen 64
5.2 Reproduzierbarkeit der Experimente 65
5.3 C-Pegel-Messung mittels Folienmethode 66
5.4 Aufkohlungsverhalten der Apparatur 67
5.4.1 Aufkohlungsverhalten bei Fe-Proben 68
5.4.2 Aufkohlungsverhalten bei 17CrNi6-6 Proben 73
6. Zusammenfassung und Ausblick 78

1. Einleitung

Das Aufkohlen ist ein thermochemisches Verfahren, das schon von unseren Urahnen in einfacher Weise gekannt und genutzt wurde, um die Eigenschaften von Stählen in Verbindung mit einer weiterführenden Wärmebehandlung positiv zu beeinflussen.

Der älteste Fund einer aufgekohlten Messerschneide wurde in der Cheopspyramide gemacht und stammt aus der Zeit 2900 v. Chr. Viel später, erst im Laufe des Mittelalters, bildete sich eine Art Industriezweig um die damals hoch angesehenen und privilegierten Hammerherren oder „Schwarzen Grafen“, wie sie auch genannt wurden. Die Aufkohlungen fanden damals noch durchwegs mithilfe fester, kohlehaltiger Substanzen statt. Mit der steigenden Industrialisierung im 19. Jahrhundert stieg die Nachfrage nach hochwertigen, oberflächengehärteten Stählen sprunghaft an. Die neuen Anforderungen waren hoch, die Oberflächeneigenschaften sollten nicht nur immer besser werden, auch der Prozess selbst musste wirtschaftlicher, schneller und vor allem reproduzierbarer werden, um der steigenden Nachfrage gerecht zu werden.

Eine Lösung dieser Probleme versprach das im Jahr 1920 in Deutschland entwickelte Verfahren zur Aufkohlung in flüssigen Salzschmelzen, mit dem Vorteil einer sehr viel schnelleren Durchführung bei gleichzeitig verbesserter Prozesskontrolle und Wiederholbarkeit. Über 20 Jahre später, im Jahr 1943, wurden in Deutschland erstmals[1] Gasaufkohlungen durchgeführt. Bei diesem neuen Verfahren war es möglich, das Aufkohlungsmedium zu regeln, und so konnte der Prozess hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit kontinuierlich verbessert werden. Gemeinsam mit modernen Erkenntnissen betreffend den Aufbau der Metalle sowie verbesserter Mess- und Regeltechnik führte dieses Verfahren letztlich zur mathematischen Simulation der Aufkohlungsvorgänge mithilfe der schon seit 1855 bekannten Fickschen Diffusionsgesetze. Die anfangs rein analytischen Methoden der Simulation bekamen ab 1946 mit der Inbetriebnahme des ersten Röhrengroßrechners ENIAC in den USA numerische Unterstützung. Eine der ersten Aufgaben solcher Großrechner war es, numerische Lösungen von Diffusionsgleichungen zu finden.

Das Gasaufkohlen stellt bis heute das am besten erforschte und meist verwendete Aufkohlungsverfahren dar.

Mit steigender Rechenleistung können immer detailliertere numerische Simulationen erstellt werden und so liegt das Bestreben moderner Forscher darin, die Vorgänge im Material (zum Beispiel bei einer Wärmebehandlung) ganzheitlich zu betrachten. Neben der Diffusion berücksichtigt man in den heutigen Simulationen auch Vorgänge wie etwa Phasenumwandlungen, Ausscheidungen, Oxidation usw. und schafft so eine immer realitätsnähere Betrachtungsweise.

Für diese neue Betrachtungsweise reicht es nicht die Leistungsfähigkeit der Rechner zu erhöhen, vielmehr ist es notwendig, neue verbesserte Ansätze zur Berücksichtigung aller beeinflussenden Faktoren auf Basis fundierter und zuverlässiger Versuche aufzustellen.

[1] Vor den Experimenten in Deutschland gab es in den USA bereits positive Meldungen über Gas-Aufkohlungsversuche.

An dieser Stelle knüpft die gegenwärtige Diplomarbeit an, indem sie die Funktionsweise einer bereits im Vorfeld in Betrieb genommenen Labor-Gasaufkohlungsanlage [1] untersucht und weiterentwickelt, um so einen Grundstein zukünftiger Validierungsexperimente numerischer Berechnungen zu legen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kohlenstoffdiffusion in Form von Randschichtaufkohlung als Basis für zukünftig komplexere Experimente.

Zum Zwecke des besseren Verständnisses beinhalten die ersten Kapitel eine Einführung in die grundlegenden Größen und Zusammenhänge bei der Randschichtaufkohlung und geben den aktuellen Stand der Technik wieder.

Die eigentliche Arbeit beginnt mit den Kapiteln 3.2 und 3.3, in welchen die verwendete Gasaufkohlungsanlage sowie ihre Erweiterungen vorgestellt und die durchgeführten Experimente beschrieben werden.

Des Weiteren werden die qualitativen und quantitativen Analyseergebnisse der Experimente präsentiert. Im letzten Teil der Arbeit erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse.

2. Grundlagen des Aufkohlens

Dieses Kapitel präsentiert die physikalischen Vorgänge des Aufkohlens, stellt die zu deren Beschreibung verwendeten Größen sowie die damit verbundenen bekannten Gesetze vor und gibt eine Einführung in deren Simulation.

2.1 Der Aufkohlungsvorgang

Der Aufkohlungsvorgang ist ein hochkomplexer Prozess, der von vielen Einflussfaktoren abhängt, in der Praxis aber durch die in Abbildung 1 dargestellten Teilschritte vereinfacht betrachtet wird.

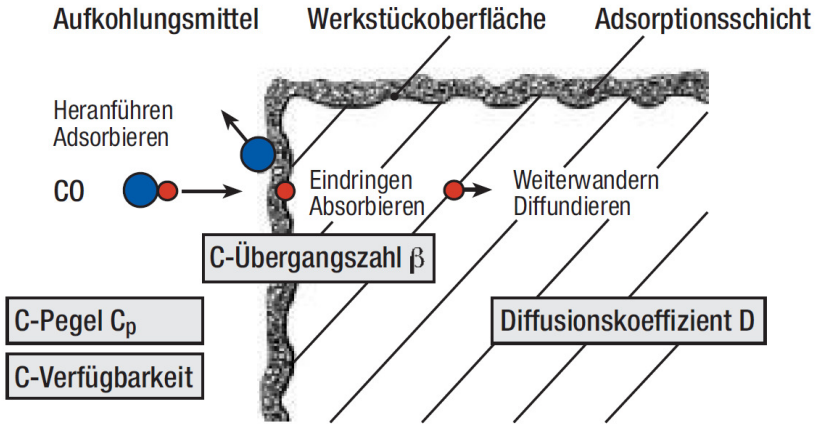


Abbildung 1: *Schematisches Modell der Vorgänge beim Gasaufkohlen* [2]

Folgend seien die definierten Teilschritte der Aufkohlung kurz erläutert

Heranführen des Kohlenstoffs

Bezeichnet alle Vorgänge, welche die Kohlenstoff-abgebenden Komponenten des Aufkohlungsmittels an die Werkstückoberfläche transportieren einschließlich der chemischen Reaktionen der Gaskomponenten untereinander. Die wichtigsten Reaktionen zeigen (Gl. 1) und (Gl. 2). Beschreibende Größen sind die C-Verfügbarkeit (bezeichnet das Vermögen des Aufkohlungsmittels Kohlenstoff abzugeben) und deren C-Pegel (auch als Cp bezeichnet, Maß für die Kohlenstoffkonzentration und damit der C-Aktivität im Aufkohlungsmittel).

Folgende Reaktionsgleichgewichte beschreiben beispielhaft das Verhalten der Bestandteile von Aufkohlungsgasen

$$2\,CO \leftrightarrow C + CO_2 \text{ (BOUDOUARD-Reaktion)} \quad \textbf{(Gl. 1)}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \text{ (Wassergasreaktion)} \quad \textbf{(Gl. 2)}$$

Einbringen des Kohlenstoffs

Die Komponenten zerfallen unter der katalytischen Wirkung des Eisens, dabei werden Kohlenstoffatome frei und von der Werkstückoberfläche adsorbiert. Bestimmte beim Zerfall entstehende Radikale oder Elemente können miteinander unter Bildung neuer Verbindungen reagieren (Phasengrenzreaktion). Teilweise werden sie von der Werkstückoberfläche auch wieder entfernt. Freigesetzte Kohlenstoffatome durchdringen die Werkstückoberfläche (Absorption) und werden im Eisen gelöst.

Je nach Art und Zusammensetzung des Aufkohlungsmittels sind unterschiedliche Reaktionen für die Kohlenstoffübertragung dominierend. Die wichtigsten Oberflächen-Reaktionsgleichungen für den Aufkohlungsvorgang lauten

$$2\,CO \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} [C] + CO_2 \qquad \textbf{(Gl. 3)}$$

$$CO + H_2 \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} [C] + H_2O \qquad \textbf{(Gl. 4)}$$

$$CO \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} [C] + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad \textbf{(Gl. 5)}$$

$$CH_4 \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} [C] + 2\,H_2 \text{ (Methanreaktion)} \qquad \textbf{(Gl. 6)}$$

$$C_3H_8 \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} [C] + 2\,CH_4 \qquad \textbf{(Gl. 7)}$$

An der Werkstückoberfläche bildet sich eine, durch die C-Absorption entstehende, kohlenstoffverarmte Grenzschicht aus, die mittels Diffusion von den C freigebenden Komponenten passiert wird.

Wesentlichen Einfluss auf die Übertragungsgeschwindigkeit der C-Atome hat der Vorgang, durch den die Kohlenstoffatome im Aufkohlungsmittel freigesetzt werden. Verantwortlich dafür sind chemische Reaktionen der im Aufkohlungsmittel enthaltenen Komponenten untereinander sowie die Reaktionen mit der Werkstückoberfläche. Resultierend ergeben sich auch Einflüsse durch Rauigkeit und die Gegenwart von Fremdstoffen oder Oxidschichten auf der Werkstückoberfläche.

Die Geschwindigkeit der Lösung der C-Atome hängt vorrangig von der Differenz der C-Aktivitäten in Gas und Werkstückrandschicht ab und wird durch die Kohlenstoffübergangszahl β [m/s] beschrieben. Sie gibt an, wie viel Gramm Kohlenstoff durch eine Werkstückoberfläche von 1 m² pro Sekunde hindurch diffundieren, bezogen auf die jeweilige Differenz zwischen der C-Massenkonzentration im Aufkohlungsmittel der Werkstück-Randschicht.

Damit ist der C-Übergangskoeffizient maßgebend für die Geschwindigkeit, mit welcher die C-Massenkonzentration in der Randschicht und somit dessen C-Massengehalt (C_R)[2] ansteigt.

[2] In der Praxis verwendet man als Maß der C-Massenkonzentration den C-Massenanteil $\left[\frac{kg_{(C)}}{kg_{(C+Fe)}}\%\right]$

Für eine geeignete Modelldarstellung der Kinetik des Aufkohlens ist es zweckmäßig, nicht die Reaktionen welche den Kohlenstoff freisetzen zu betrachten, sondern den Kohlenstoff-Massenstrom J [2].

$$J = \frac{dM_C}{A * dt} \qquad \left[\frac{kg_{(C)}}{m^2 s}\right] \qquad \textbf{(Gl. 8)}$$

In (Gl. 8) steht dMc für die Kohlenstoffmenge [kg], die durch die Fläche A [m²] im Zeitintervall dt [s] hindurch diffundiert.

Ein gängiges Modell für den Kohlenstoff-Massenstrom J beim Kohlenstoffübergang auf das Werkstück zeigt folgende Beziehung [3]

$$J = \beta\left(c_{\mathrm{p}} - \mathrm{c_R}\right) \qquad \left[\frac{kg_{(C)}}{m^2 s}\right] \qquad \textbf{(Gl. 9)}$$

β [m/s] bezeichnet die Kohlenstoffübergangszahl. $c_p\ [kg_C/m^3]$ gibt die Kohlenstoffkonzentration der Atmosphäre wieder und $c_R\ [kg_C/m^3]$ die Kohlenstoffkonzentration der äußersten Randschicht des Werkstücks. Wie bereits erwähnt, wird in der Praxis die C-Konzentration $c\ [kg_C/m^3]$ häufig durch den C-Massengehalt C [Massen%-C] ausgedrückt. (Gl. 9) ergibt sich damit, mit Cp [Massen%-C] als Maß für die C-Konzentration im Gas, C_R [Massen%-C] als Maß für die C-Konzentration der äußersten Randschicht des Werkstücks und erweitert mit $\rho_{(C+Fe)}\ \left[kg_{(C+Fe)}/m^3\right]$, zu

$$J = \beta(C_P - C_R) * \rho_{(C+Fe)} * \frac{1}{\%} \qquad \left[\frac{kg_{(C)}}{m^2 s}\right] \qquad \textbf{(Gl. 10)}$$

Um eine eindeutige Unterscheidung zwischen C-Konzentration und C-Massengehalt in der weiteren Arbeit zu gewährleisten, werden alle C-Konzentrationen in Kleinbuchstaben und alle C-Massengehalte in Großbuchstaben angegeben.

Diffusion des Kohlenstoffs

Aufgrund der sich einstellenden hohen Konzentration von Kohlenstoffatomen in der Randschicht diffundieren die C-Atome im Stahl (bevorzugt entlang der Korngrenzen) in das Werkstückinnere zu Gegenden niedrigerer C-Konzentrationen. Angetrieben wird die Diffusion durch das Bestreben des Materials, die Gibbs-Energie durch Änderung der Volumenkonzentration der C-Atome zu verringern. So entsteht ein von den Diffusionseigenschaften des Stahls beeinflusstes und durch den Diffusionskoeffizienten D [m²/s] beschriebenes, nach innen abfallendes Konzentrationsgefälle. Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung sich einstellender Konzentrationsgefälle, dargestellt in Massen%-C[3].

[3] Wie anhand von (Gl. 9) und (Gl. 10) gezeigt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen C-Konzentration und C-Massengehalt. Es ist also zulässig, die C-Konzentration in C-Massengehalt anzugeben.

In der Modelldarstellung wird der Kohlenstoff-Massenstrom im Werkstück durch das 1. Ficksche Diffusionsgesetz (Gl. 11) beschrieben [3], das im austenitischen Zustand[4] des Stahls Gültigkeit besitzt.

$$J = -D\frac{dc_B}{dx} \qquad \left[\frac{kg_{(C)}}{m^2 s}\right] \tag{Gl. 11}$$

Der C-Massenstrom hängt damit hauptsächlich ab vom Gefälle der C-Konzentration zum Werkstückinneren sowie vom Diffusionskoeffizienten D, welcher laut [3] abhängt von Temperatur and C-Massengehalt im Stahl. Drückt man die C-Konzentration in (Gl. 11) durch den C-Massengehalt aus ergibt sich äquivalent zu (Gl. 10) die folgende Beziehung.

$$J = -D\frac{dC_B}{dx} * \rho_{(Stahl)} * \frac{1}{\%} \qquad \left[\frac{kg_{(C)}}{m^2 s}\right] \tag{Gl. 12}$$

Als vereinfachtes Beispiel einer von der Zeit, Diffusionskoeffizient und C-Übergangskoeffizient abhängigen Randschichtaufkohlung ist in Abbildung 2 dargestellt. Diese zeigt schematisch das Gefälle der C-Konzentration ins Werkstückinnere nach den Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$ bei konstanten Werten für D und β.

Die Konstruktion der C-Profile in Abbildung 2 ist vereinfacht durch die Annahme, das mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Kohlenstoffgehalt stetig bis auf einen Kernkohlenstoffgehalt C_K abnimmt. Die sich einstellende Gasrandschicht ist durch den Faktor D/β näherungsweise beschrieben.

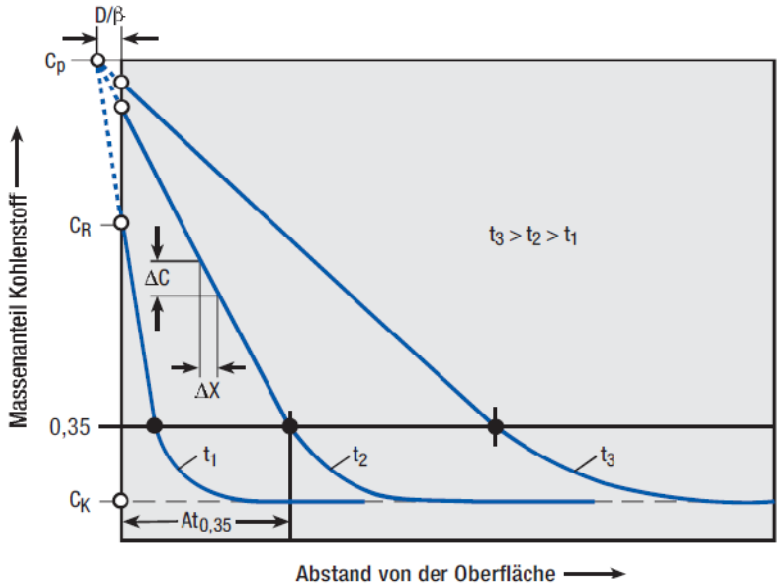


Abbildung 2: *Qualitativer Verlauf der sich einstellenden C-Konzentrationen in aufgekohltem Werkstück abhängig von der Zeit* [2]

[4] Aufkohlungen finden stets um austenitischen Bereich statt, da es sonst an den Korngrenzen zu ungewollten C-Ausscheidungen kommt beziehungsweise die C-Diffusion bei niedrigeren Temperaturen im Ferrit, aufgrund von fehlendem Lösungsvermögen für C, zu langsam vor sich geht.

2.1.1 Die Kohlenstoffaktivität

Die Kohlenstoffaktivität (C-Aktivität, a_C) definiert sich aus der Differenz zwischen dem chemischen Potential des Kohlenstoffs im jeweils betrachteten Punkt (im gegenwärtigen Fall austenitischer Stahl bzw. die Aufkohlungsatmosphäre) und des chemischen Potentials des reinen Kohlenstoffs unter Standardbedingungen[5] nach folgender Gleichung.

$$\mu = \mu^o + RT * \ln(a_C) \qquad \textbf{(Gl. 13)}$$

R entspricht der idealen Gaskonstante, T der absoluten Temperatur, μ steht für das vorliegende chemische Potential und μ° für das chemische Potential unter Standardbedingungen.

Die Potentialdifferenz entspricht der Gibbs-Energie[6] und stellt die treibende Kraft für die Kohlenstoffaufnahme und den Kohlenstofftransport dar. Ein Stoff ist stets bestrebt, seine Aktivität der umgebenden Aktivität anzupassen. Die Beziehung zwischen der in der Praxis wichtigeren C-Konzentration, ausgedrückt in C-Massen%, und der C-Aktivität, stellt (Gl. 14)[7] in empirischer Form dar [2].

$$a_C = exp\left[\frac{5287{,}38}{T} + 0{,}347 * C + ln\left(\frac{C}{0{,}785 * C + 21{,}5}\right) - 1{,}989\right] \qquad \textbf{(Gl. 14)}$$

Zur Veranschaulichung dieser Beziehung zeigt Abbildung 3 das FeC-Diagramm mit den Isoaktivitätslinien laut (Gl. 14). Man erkennt, dass bei konstanter Temperatur die C-Aktivität des Stahls mit dessen C-Konzentration zunimmt, während umgekehrt bei konstanter C-Konzentration die C-Aktivität mit steigender Temperatur abnimmt.

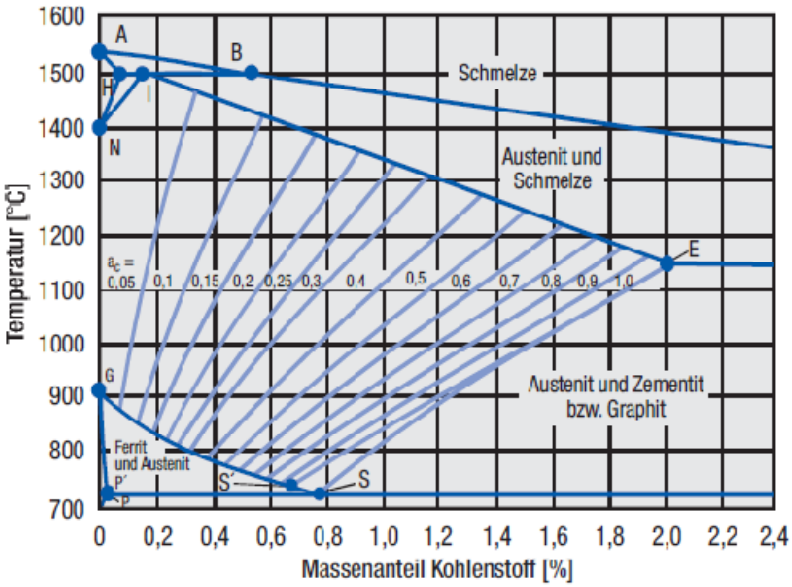


Abbildung 3: *Eisen-Kohlenstoff-Zustandsschaubild mit den Kohlenstoff-Isoaktivitätslinien* [2]

[5] 25°C bei einem Partialdruck von 101 325 Pa
[6] Temperatur und Druck sind konstant, daher verschwinden Entropie- und Volumen-Term der Gibbs-Energie $dG_{(T,p,N)} = -SdT + Vdp + \mu dN$
[7] Gültig für den austenitischen Zustand reiner Eisen-Kohlenstoff-Systeme

Wichtig für das Aufkohlen in der industriellen Praxis ist die Linie S'-E. Entlang dieser Linie gilt für den im Austenit gelösten Kohlenstoff $a_C = 1,0$. Das bedeutet der Austenit ist maximal mit Kohlenstoff gesättigt. Wird diese Linie überschritten, kann es zum Ausscheiden von Graphit kommen, was aber normalerweise aufgrund erschwerter Keimbildung nicht eintritt.

Überschreitet man die Linie S-E, scheidet sich der Kohlenstoff in Form von Eisenkarbid (Fe_3C genannt Zementit) aus. Anwesende Legierungselemente verschieben die Ausscheidungsgrenze und können in die Karbide mit eingebaut werden.

2.1.2 Der Kohlenstoffpegel

Der Kohlenstoffpegel, C-Pegel oder kurz Cp, ist ein Maß für die Wirkung eines Aufkohlungsmittels. Nach *DIN EN 10052* ist er definiert als der Kohlenstoffmassengehalt in %, den eine Probe aus Reineisen innerhalb des Löslichkeitsgebietes des Austenits im Gleichgewicht mit dem umgebenden Mittel annimmt.

Das bedeutet, setzt man ein Werkstück der Wirkung einer C-haltigen Atmosphäre in Form eines Aufkohlungsmittels aus, so sind die beiden Medien bestrebt ihre C-Aktivitäten einander anzupassen. Handelt es sich bei dem Werkstück um eine Folie oder einen dünnen Draht aus Reineisen mit geringer Masse gegenüber dem Aufkohlungsmittel, so wird sich dessen C-Aktivität nach relativ kurzer Zeit[8] mit der des Aufkohlungsmittels ins Gleichgewicht stellen. Die so erreichte C-Konzentration, ausgedrückt als C-Massengehalt, im Werkstück entspricht dem Kohlenstoffpegel.

In der Praxis wird der C-Pegel dazu benutzt, den Aufkohlungsvorgang zu steuern, indem man ihn misst und nach gewünschter Randkohlenstoffkonzentration und Kohlenstoffprofil regelt.

Bemerkung: Bei in der Praxis üblichen Aufkohlungszeiten kommt es lediglich zu einer Annäherung zwischen der Randkohlenstoffkonzentration C_R und dem C-Pegel des Aufkohlungsmittels.

Legierungselemente im Stahl verändern dessen Kohlenstoffaktivität gegenüber den in Abbildung 3 dargestellten Verhältnissen.

Handelt es sich um die C-Aktivität erhöhende Elemente wie Silicium, Nickel, Bor und Stickstoff, ergibt sich bei gegebenem C-Pegel, also konstanter Kohlenstoffaktivität des Aufkohlungsmittels, eine geringere Randkohlenstoffkonzentration als bei Reineisen.

Handelt es sich um die C-Aktivität verringernde Elemente wie Chrom, Mangan, Vanadium oder Aluminium, ergibt sich bei gegebenem C-Pegel und damit konstanter Kohlenstoffaktivität des Aufkohlungsmittels eine höhere Randkohlenstoffkonzentration als bei Reineisen.

Dieser Zusammenhang sei in Abbildung 4 am Beispiel von Reineisen und Eisenlegierungen mit 1,2% Massenanteilen an Silicium bzw. 2% Massenanteilen an Chrom illustriert.

[8] Stark von C-Übergang und Diffusion sowie der angestrebten Genauigkeit der Messung abhängig

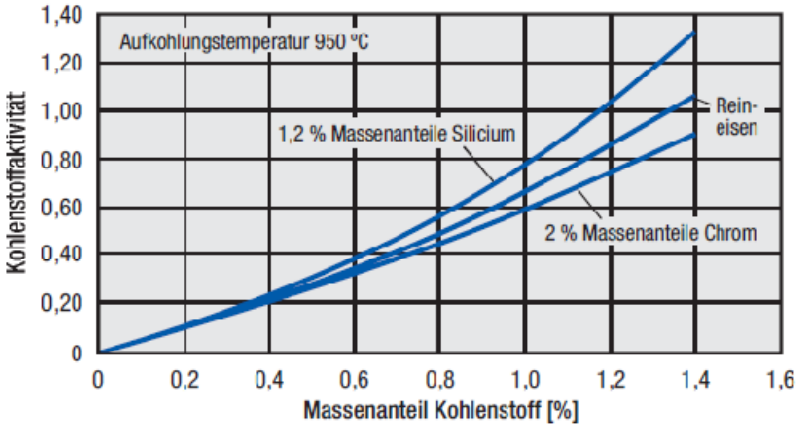


Abbildung 4: *Einfluss der Legierungselemente Chrom und Silicium auf die Kohlenstoffaktivität* [2]

Soll für einen legierten Stahl dieselbe Randkohlenstoffkonzentration wie für unlegierten Stahl erreicht werden, muss die C-Aktivität des Aufkohlungsmittels entsprechend angepasst werden. Die Beziehung zwischen C-Aktivität im reinen FeC-System zu legierten Stählen wird durch den Legierungsfaktor k_L ausgedrückt.

$$a_{Legierung} = a_{Fe} * k_L \qquad \textbf{(Gl. 15)}$$

Der Legierungsfaktor k_L wird in der Literatur durch unterschiedliche empirische Formeln beschrieben. (Gl. 16) präsentiert eine in [4] empfohlene Gleichung.

$$\log k_L = 0{,}043 * C_{Cr} + 0{,}012 * C_{Mn} + 0{,}009 * C_{Mo} - 0{,}011 * C_{Ni} - 0{,}055 * C_{Si} - 0{,}123 * C_S \qquad \textbf{(Gl. 16)}$$

2.1.3 Die Kohlenstoffverfügbarkeit

Die Kohlenstoffverfügbarkeit bezeichnet das Vermögen des Aufkohlungsmittels Kohlenstoff abzugeben und wird in Gramm Kohlenstoff pro Normkubikmeter[9] $[\mathrm{g/Nm^3}]$ angegeben. Ist die Kohlenstoffverfügbarkeit groß, entsteht eine Pufferwirkung, welche die Gleichmäßigkeit des C-Pegels in der Aufkohlungsatmosphäre verbessert. Die Störung dieser Gleichmäßigkeit erfolgt durch die C-Absorption am Werkstück. Es ist zu unterscheiden zwischen primärer und sekundärer C-Verfügbarkeit.

Die primäre C-Verfügbarkeit bezieht sich auf die Aufkohlungsmittel und bezeichnet laut [5] diejenige C-Menge in g, die von 1 Nm³ des gasförmigen Aufkohlungsmittels abgegeben werden kann, während sein C-Pegel auf 1 absinkt. Diese Menge ist bei Kohlenwasserstoffen am größten, da ihre Gleichgewichtsgehalte bei typischen Aufkohlungstemperaturen[10] sehr niedrig sind (siehe Abbildung 5).

Die sekundäre C-Verfügbarkeit bezieht sich laut [5] auf geregelte Ofenatmosphären und ist gekennzeichnet durch diejenige C-Menge, die von 1 Nm³ abgegeben werden kann, während der C-Pegel von 1,0 auf 0,9 absinkt (siehe Abbildung 5).

[9] Die Menge an Gas, die bei 0 °C und 101325 Pa Umgebungsdruck das Volumen von 1 m³ einnimmt
[10] 850 - 1100 °C

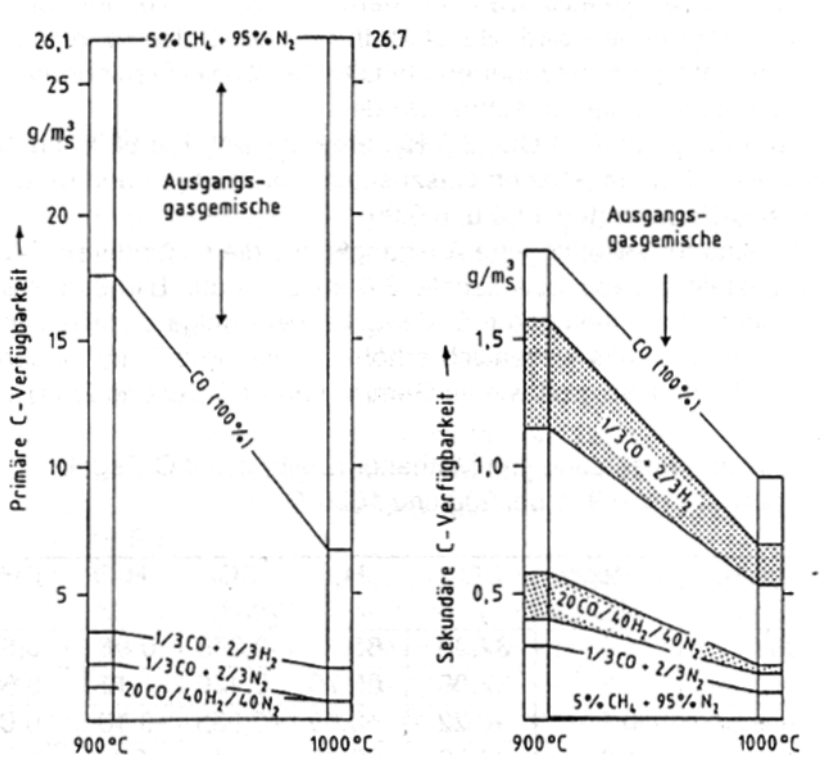


Abbildung 5: *Primäre und sekundäre C-Verfügbarkeit verschiedener Gasgemische* [5]

Dem Verbrauch des Aufkohlungsgasgemisches durch die C-Absorption am Werkstück kann durch gezielte Nachproduktion entgegengewirkt werden. Folgende Methoden der Prozessgaserzeugung sind gebräuchlich.

- Unvollständiges Verbrennen oder Spalten von Kohlenwasserstoffen bzw. Gasmoleküle aus C-O-H-Verbindungen (z.B. Propan, Butan) in einem eigenen Generator, der innerhalb oder außerhalb des Ofens liegen kann (Generatorgas, Trägergas, Endogas) mit Zugabe von Kohlenwasserstoffen im Ofen.
- Einleiten geeigneter Gemische aus Stickstoff bzw. Luft, Propan, Methan, Wasserdampf, CO, CO_2 in den Ofen (Direktbegasen)
- Vergasen flüssiger C-O-H-Verbindungen (z.B. Propan) im Ofen (Tropfgas)
- Vergasen fester Stoffe im Ofen (Granulat-Vergasung)

2.2 Grundlagen der mathematischen Simulation

Um eine Aufkohlungsanlage gezielt für Experimente einzusetzen, ist es sinnvoll die produzierten Ergebnisse mit bekannten Gesetzen der Aufkohlungssimulation zu vergleichen und ihre Übereinstimmung zu prüfen. Zu diesem Zwecke sei im Folgenden auf das mathematische Berechungsmodell zur Simulation der Oberflächenaufkohlung im unendlichen Halbraum[11] und seine Lösungsansätze näher eingegangen.

Man beachte, dass das hier vorgestellte Modell und dessen Berechnungsansätze nur in der austenitischen Phase des Stahls Gültigkeit besitzen.

Durch Unterteilung des Aufkohlungsprozesses in infinitesimal kleine Zeitschritte und Ausdrücken der C-Konzentration durch den C-Massengehalt erhält man zu jedem Zeitpunkt t [s] einen stationären Zustand, wie in Abbildung 6 für einen Zeitpunkt t dargestellt.

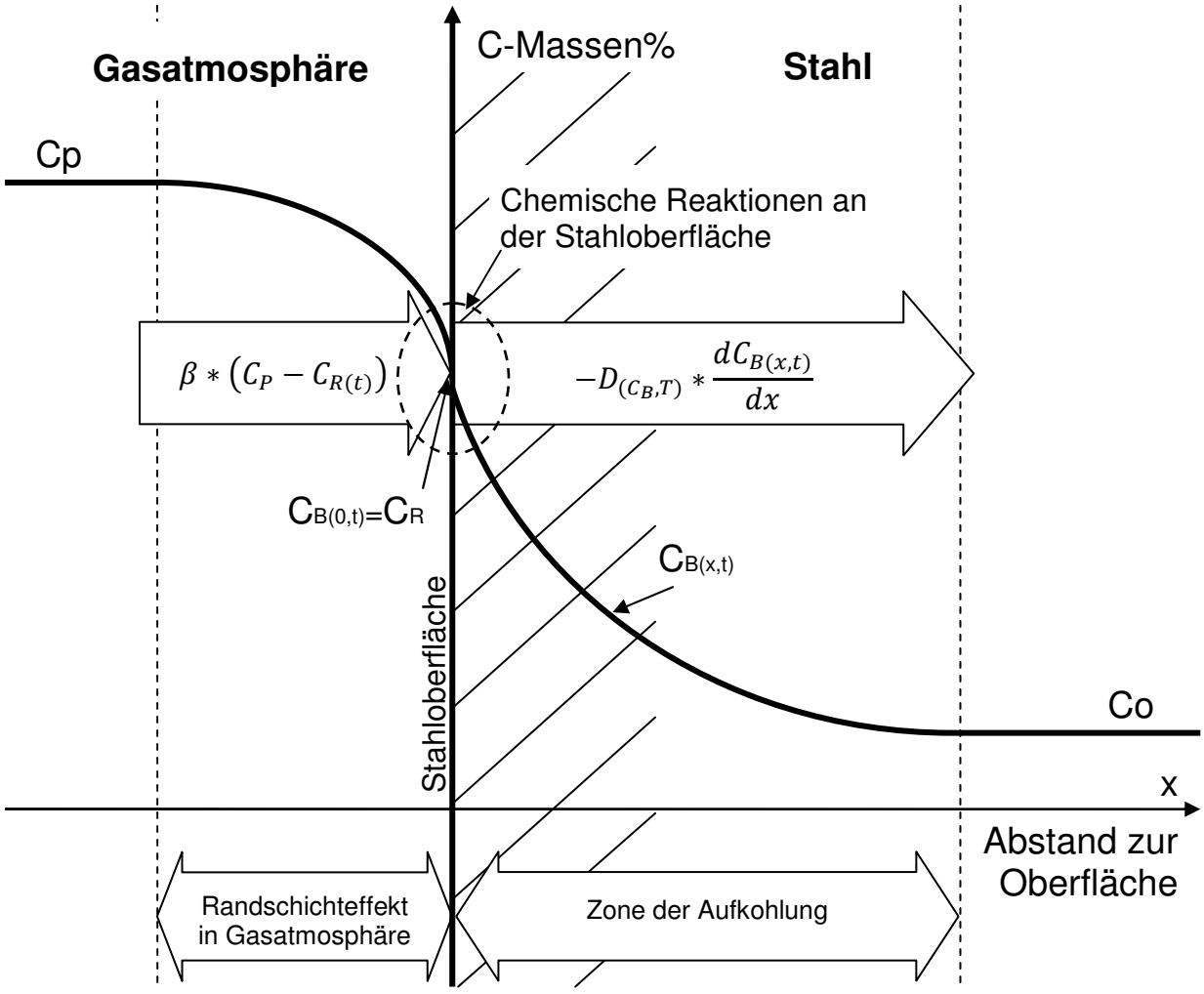


Abbildung 6: *Schematische Darstellung der wesentlichen Wechselwirkungsvorgänge zwischen Atmosphäre und Werkstück sowie der qualitativen C-Verlaufskurve zu einem Zeitpunkt t* [6]

[11] Alle betrachteten Diffusionsvorgänge verlaufen normal zur Oberfläche. Die Ausdehnung des Körpers verhindert Einflüsse von durch andere Oberflächen eindiffundierenden C-Atomen.

Während dieser ausreichend kleinen Zeitschritte gilt aufgrund der Massenkonstanz, die in die Werkstückoberfläche übertragene Menge Kohlenstoff entspricht der durch die Diffusion in das Werkstückinnere abwandernden.

Damit kann (Gl. 9) und (Gl. 11) für x =0 zu einem beliebigen Zeitpunkt t gleichgesetzt werden und eine Beziehung zwischen C-Übergang und Diffusion hergestellt werden.

$$\beta\left(C_P - C_{R(t)}\right) = -D_{(c_B,T)} \frac{dC_{B(x,t)}}{dx}\bigg|_{x=0} \qquad \textbf{(Gl. 17)}$$

Der zeitliche Diffusionsverlauf in x-Richtung (Tiefe) wird durch das 2. Ficksche Diffusionsgesetz beschrieben, welches sich unter Zuhilfenahme der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div\, J = 0 \qquad \textbf{(Gl. 18)}$$

für den hier betrachteten eindimensionalen Fall ergibt zu

$$\frac{\partial C_{B(x,t)}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-D_{(c_B,T)} \frac{\partial C_{B(x,t)}}{\partial x}\right) \qquad \textbf{(Gl. 19)}$$

Die erhaltene Differentialgleichung kann numerisch gelöst werden oder unter der Annahme eines konstanten[12] Diffusionskoeffizienten auf folgende Form gebracht werden

$$\frac{\partial C_{B(x,t)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{B(x,t)}}{\partial x^2} \qquad \textbf{(Gl. 20)}$$

Die so erhaltene parabolische partielle Differentialgleichung kann abhängig von den Randbedingungen analytisch gelöst[13] werden.

Im Allgemeinen verwendet man bei der Lösung von (Gl. 20) drei Typen praxisrelevanter Randbedingungen:

2.2.1 Randbedingung 1. Art

Legt die C-Konzentration der Randschicht während der Aufkohlung fest. Die Lösung bei einer Randbedingung 1. Art stellt die mathematisch einfachste dar und ergibt bei praktischen Anwendungen eine recht gute Näherung des zu erwartenden C-Profils.

Die einfachste Art einer Randbedingung 1. Art ist gegeben wenn gilt, der Rand-C-Gehalt C_R = konstant, wobei C_R nach Erfahrungswerten festgelegt wird. Des Weiteren gilt, zum Zeitpunkt t = 0, für alle $C_{B(x,t)} = Co$, wobei Co dem Anfangs-C-Massengehalt des aufzukohlenden Werkstücks entspricht.

[12] D ist laut [3] abhängig von der C-Konzentration, daher während einer Aufkohlung weder zeitlich noch örtlich konstant. Der Einfluss ist aber gering und wird in älteren Arbeiten vernachlässigt.

[13] Je nach Randbedingung stellt sich die Differentialgleichung als mathematisch unterschiedlich aufwendig zu lösen dar. Nähere Informationen zur analytisch-mathematischen Lösungen siehe [7].

Im Besonderen bei Aufkohlungsmedien mit sehr großer Kohlenstoffübergangszahl β und bei langen Aufkohlungszeiten verschwindet der, durch die Vernachlässigung der Vorgänge in der Gasrandschicht, gemachte Fehler zunehmend.

Die analytische Lösung der 2. Fickschen Diffusionsgleichung (Gl. 20) bei einer Randbedingung 1. Art mit C_R = konstant und $C_{B(x,t=0)}$ = Co ist die sogenannte Van Ostrand-Dewey-Lösung und lautet bei Ausdrücken der C-Konzentration durch den C-Massengehalt

$$C_{B(x,t)} = (C_0 - C_R) erf \frac{x}{2\sqrt{D * t}} + C_R \qquad \textbf{(Gl. 21)}$$

erf bezeichnet hierin die Error-Function, nähere Erläuterungen zur Anwendung der analytischen Lösung siehe [3].

Für eine etwas realistischere Beschreibung des Aufkohlungsprozesses verwendet man eine Randbedingung 1. Art, bei welcher der Oberflächen-C-Gehalt C_R durch eine zeitabhängige Funktion $f_{(t)}$ vorgegeben wird.

Es gilt, der Rand-C-Massengehalt C_R wird durch eine zeitabhängige Funktion $f_{(t)}$ dem sich bei einer Aufkohlung realistisch einstellenden Verlauf angenähert. Die Funktion $f_{(t)}$ kann laut [3] folgende Form besitzen

$$f_{(t)} = C_{R(t)} = C_0 + k * t^{\frac{1}{2}n} \qquad \textbf{(Gl. 22)}$$

Die Variable k in (Gl. 22) steht für einen reellen Parameter, der Einwärts- und Auswärtsdiffusion durch k > 0 bzw. k < 0 beschreibt, und n steht für eine positive natürliche Zahl. Die Parameter k und n der Funktion $f_{(t)}$ werden aufgrund von Erfahrungswerten definiert. Des Weiteren gilt für alle $C_{B(x,t)}$ = Co zum Zeitpunkt t = 0, wobei für Co der Anfangs-C-Massengehalt des aufzukohlenden Werkstücks einzusetzen ist.

Die analytische Lösung der 2. Fickschen Diffusionsgleichung (Gl. 20) bei einer Randbedingung 1. Art mit C_R = $f_{(t)}$ laut (Gl. 22) und $C_{B(x,t=0)}$ = Co lautet

$$C_{B(x,t)} = C_0 + k * t^{\frac{1}{2}n} * 2^n * \Gamma\left(\frac{1}{2}n + 1\right) * i^n * erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D * t}}\right) \qquad \textbf{(Gl. 23)}$$

Γ bezeichnet hierin die Gamma-Funktion, nähere Erläuterungen zur Anwendung der analytischen Lösung siehe [3].

2.2.2 Randbedingung 2. Art

Steuert man die mathematische Lösung von (Gl. 20) durch Vorschreiben einer zeitabhängigen Massenstromdichte normal zur Körperoberfläche, so spricht man von einer Randbedingung 2. Art. Sie kann beispielsweise zur Beschreibung der Anfangsphase beim Gasaufkohlen dienen, bei der sich durch rasche Eindiffusion in

die Bauteiloberfläche der Gehalt an Kohlenstoff in der Gasrandschicht vorrübergehend erschöpft.

2.2.3 Randbedingung 3. Art

Von einer Randbedingung 3. Art spricht man, wird die Lösung von (Gl. 20) durch ein Kinetikgesetz 1. Ordnung (Gl. 8), welches die Diffusion und Konvektion in der Gasrandschicht hinreichend beschreibt, gesteuert.

Die Lösung der 2. Fickschen Diffusionsgleichung (Gl. 20) unter einer Randbedingung 3. Art stellt die realistischste zurzeit verwendete (analytische) Simulationsmethode der Randschichtaufkohlung dar.

Für den betrachteten Anfangszustand $C_{R(t=0)} = C_{B(x,t=0)} = Co$ und einen C-Pegel Cp in der das Werkstück umgebenden Gasatmosphäre, die in hinreichendem Abstand zur Oberfläche als konstant angenommen werden kann (vergleiche Abbildung 6), gilt folgende analytische Lösung

$$C_{B(x,t)} = C_0 + (C_P - C_0)\left[erfc\,\frac{x}{2\sqrt{D*t}} - exp\left(\frac{\beta x+\beta^2 t}{D}\right) erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D*t}} + \beta\sqrt{\frac{t}{D}}\right)\right] \qquad \textbf{(Gl. 24)}$$

Nähere Erläuterungen zur Anwendung der analytischen Lösung siehe [3].

Betrachtet man die erhaltene analytische Lösung des 2. Fickschen Diffusionsgesetzes (Gl. 20), so erkennt man, dass das erhaltene C-Profil neben der Zeit t von der C-Überganszahl β und dem Diffusionskoeffizienten D abhängt.

Diese beiden Parameter D und β hängen wiederum, wie schon in 2.1 dargelegt, von den während der Aufkohlung gegebenen Prozessgrößen ab.

2.2.4 Der Kohlenstoff-Übergangskoeffizient

Der Kohlenstoff-Übergangskoeffizient β ist, beim Gasaufkohlen abhängig von der Atmosphärenzusammensetzung sowie von der Prozesstemperatur und liegt bei industriellen Anwendungen mit sogenannten schnellen Gasgemischen[14] bei einem Wert von $1 - 4 * 10^{-7}\,[m/s]$. Sein Einfluss auf das sich einstellende C-Profil ist laut [3] insbesondere bei längeren Aufkohlungen gering und relativ unempfindlich gegen Schwankungen von β.

Kennt man die Gaszusammensetzung und die Temperatur der Aufkohlung, bieten empirische Formeln die Möglichkeit der näherungsweisen Bestimmung. (Gl. 25) zeigt ein Beispiel einer solchen laut [3] empfohlenen Formel.

$$\beta = \frac{6{,}31 * 10^3 * exp\left(\frac{-22350}{T}\right) * \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}}}{1 + 5{,}6 * 10^6 * exp\left(\frac{-12900}{T}\right) * \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}}} \qquad \left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right] \qquad \textbf{(Gl. 25)}$$

[14] Das Aufkohlungsgas enthält neben Molekülen aus C und H auch noch O_2.

Eine weitere Möglichkeit, unter Kenntnis der Gaszusammensetzung Näherungswerte für β zu erhalten, stellt das in Abbildung 7 dargestellte Diagramm dar.

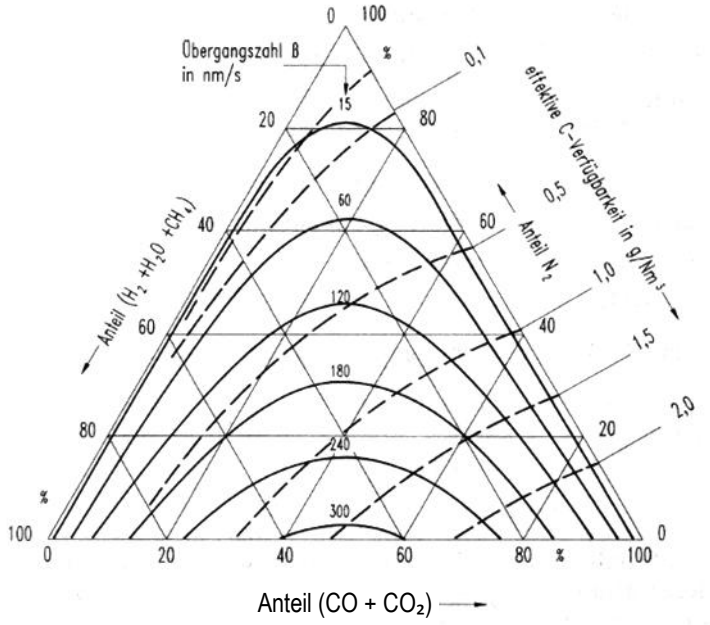


Abbildung 7: *Kohlenstoffübergangszahl β und Kohlenstoffverfügbarkeit, abhängig von der Gaszusammensetzung* [8]

2.2.5 Der Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient D[15] hat dagegen einen sehr großen Einfluss auf die Form des gewonnen C-Profils, da D über die Schnelligkeit der Eindiffusion die Steigung des Profils direkt beeinflusst.

D nimmt in austenitischem Stahl, bei für Aufkohlungen typischen Temperaturen von 850-1100°C, Werte in der Größenordnung von $1 * 10^{-11}[m^2/s]$ an und hängt hauptsächlich von der Temperatur ab. Neben der Temperatur besitzt aber auch der C-Massengehalt des Stahls Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs. Der Einfluss des Legierungszustandes des Stahls wird laut [3] meist vernachlässigt.

In der Literatur sind eine Vielzahl empirischer Formeln zu Abschätzung von D zu finden, [3] weist die Gültigkeit folgender empirischer Formel aus

$$D_{(\upsilon_C,T)} = 4{,}53 * 10^{-7} * \left[1 + \frac{\upsilon_C}{1-\upsilon_C} * \frac{1-2\upsilon_C}{1-\upsilon_C} * \frac{8339{,}9}{T[K]}\right] * exp\left[-\left(\frac{1}{T[K]} - 2{,}221 * 10^{-4}\right) * \left(17767 - \frac{\upsilon_C}{1-\upsilon_C} * 26436\right)\right] \quad \left[\frac{m^2}{s}\right] \qquad \textbf{(Gl. 26)}$$

[15] Die folgenden zum Diffusionskoeffizienten getroffenen Aussagen beziehen sich ausschließlich auf Stahl im austenitischen Zustand

worin gilt

$$v_C = \frac{C_B}{0{,}785 * C_B + 21{,}504} \qquad \textbf{(Gl. 27)}$$

Das 2. Ficksche Gesetz (Gl. 20) kann nur bei konstantem Diffusionskoeffizienten D analytisch gelöst werden. [3] behilft sich damit, aus $\mathrm{D}_{(v_C,\mathrm{T})}$ den arithmetischen Mittelwert zu bilden

$$D = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} D_{(v_C,T)} dC_B \qquad \textbf{(Gl. 28)}$$

2.3 Stand der Technik

Das heute mit Abstand am weitesten verbreitete Verfahren zur Aufkohlung ist jedenfalls das Gasaufkohlen, daneben gibt es aber auch noch weitere Aufkohlungsverfahren unter Zuhilfenahme fester und flüssiger Kohlenstoff-Trägermedien, auf welche aber nicht näher eingegangen wird, da sie für die bestehende Arbeit nicht von Bedeutung sind und nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen.

Die Gasaufkohlung mit regelbarer Ofenatmosphäre in all seinen Prozessvarianten entspricht dem derzeitigen Stand der Technik und wird hier kurz vorgestellt.

2.3.1 Gasaufkohlungsverfahren allgemein

Bei modernen Gasaufkohlungsanlagen unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Prozessvarianten. Dem Gasaufkohlen bei Normaldruck, Abbildung 8 zeigt hierzu eine typische Anlage der Fa. Ispen, und dem Gasaufkohlen bei Niederdruck, welches eine etwas stabilere Ofenkonstruktion erfordert und sich in der Prozesskontrolle als aufwendiger erweist. Als Beispiel einer solchen Niederdruckanlage der Firma Aichelin siehe Abbildung 9.

Abbildung 8: *Prozessgaskammerofen zum Einsatzhärten (Fa. Ipsen)* [2]

Abbildung 9: *Vakuumofen zum Einsatzhärten (Fa. Aichelin)* [2]

Das grundsätzliche Funktionsschema beider Anlagentypen ist gleich und liegt darin, Werkstücke bei einer definierten Temperatur, welche in der Regel zwischen 850°C und 1100°C liegt, mit einem Kohlenstoff-haltigen Gasgemisch, dem sogenannten Trägergas, zu umfluten und so einen C-Übergang auf diese hervorzurufen.

Der große Vorteil des Gasaufkohlens gegenüber dem Aufkohlen mit festen oder flüssigen Medien besteht in der Möglichkeit, die C-Aktivität im Trägergas zu messen und mit einigem Aufwand in ausreichender Weise regeln zu können. Gasaufkohlungsanlagen sind aufwendiger in ihrer Bauweise, wiegen diesen Nachteil aber durch verbesserte Prozesskontrolle und dadurch verbesserter Qualität bei größerer Wirtschaftlichkeit auf und stellen so den industriell fast ausschließlich eingesetzten Typ dar.

Als Kohlenstoff-Lieferanten werden beispielsweise die Alkane Methan(CH_4), Propan (C_3H_8) oder Butan (C_4H_{10}) eingesetzt, welche in Sauerstoff-haltigen Gasgemischen[16] zu CO reagieren.

2.3.2 Gasaufkohlung bei Normaldruckatmosphäre

Die Gasaufkohlung bei Normaldruck ist derzeit der verbreiteteste Gasaufkohlungsprozess. Der Atmosphärendruck entspricht dabei dem Umgebungsdruck bzw. einem geringen Überdruck von 1 bis 3 mbar, um dem Eindringen von Luft in den Reaktionsraum des Ofens entgegenzuwirken.

Im Laufe der Zeit entwickelten sich unterschiedlichste Verfahrensweisen der Normaldruck-Gasaufkohlung. Diese unterscheiden sich in der Produktion des Aufkohlungsgases (siehe 2.1.3), dessen Zusammensetzung sowie dessen Regelung. Unterscheidungsmerkmale sind zum Beispiel der N_2-Gehalt als verdünnendes Inertgas für die Aktivkomponenten CO, H_2 und CH_4 oder die CO_2-, H_2O- und CH_4-Gehalte. Die Aufkohlungsatmosphären setzen sich im Allgemeinen zusammen aus einem Gas, welches als Basis der C-Pegel-Regelung dient und zu diesem Zweck eine hohe sekundäre C-Verfügbarkeit besitzt, und einem flüssigen oder gasförmigen C-Trägermedium mit hoher primärer C-Verfügbarkeit. Diese sorgen für eine ausreichende C-Versorgung zur Aufrechterhaltung des gewünschten C-Pegels. Medien hoher primärer C-Verfügbarkeit sind Kohlenwasserstoffe (vergleiche 2.1.3 wie Methan, Propan Butan, Kerosen oder deren Sauerstoffderivate, wie Ethylacetat, Aceton oder verschiedene Alkohole, wie z. B. Ethanol oder Isopropanol.

Trägergasverfahren werden so geführt, dass während des gesamten Prozessablaufes der Aufkohlung eine möglichst gleichbleibende Gaszusammensetzung gewährleistet ist, was einen hohen Trägergasverbrauch zur Erzielung einer guten Regelbarkeit bedingt.

Trotz unterschiedlicher Verfahrensweisen bei Normaldruck-Gasaufkohlungseinrichtungen sind sich diese in ihrer Funktionsweise dennoch hinsichtlich der Hauptkomponenten ähnlich. In Abbildung 10 seien diese schematisch dargestellt.

[16] Sauerstoff-haltige Gasgemische sind bei Normaldruckanlagen heute Stand der Technik und führen zu einem relativ großen Kohlenstoffübergangs-Koeffizienten β, weswegen sie auch als schnelle Gasgemische bekannt sind.

Abbildung 10 zeigt als zentrales Element einen Ofen (a), welcher eine Temperatur von 850 - 1200 °C bei gleichzeitiger Gasdichtheit gewährleisten muss und eine ausreichende Größe besitzen soll, um ein rasches Entkohlen der Aufkohlungsatmosphäre zu verhindern (großes Gasvolumen bedeutet Puffer). Um eine Regelbarkeit der Aufkohlungsatmosphäre zu erreichen, wird deren Ist-Zustand durch die Messgeräte (c) (Zusammensetzung der Atmosphäre) und (d) (Atmosphärentemperatur) aufgenommen und mit den Sollwerten (l) der Steuerung (k) verglichen. Abweichungen vom Soll können durch Temperaturregelung (j) sowie mit Endogaszustrom (g), Beaufschlagung der Ofenatmosphäre mit Magerluft[17] (h) (zur Senkung von Cp) oder Fettungsgas[18] (i) (zur Erhöhung von Cp) ausgeglichen werden. Die Gasumschlagvorrichtung (e) sorgt für gleichmäßige Bedingungen im gesamten Ofenraum und die Abfackelung (f) beseitigt kontrolliert die überschüssigen Gase (giftig und brandgefährlich).

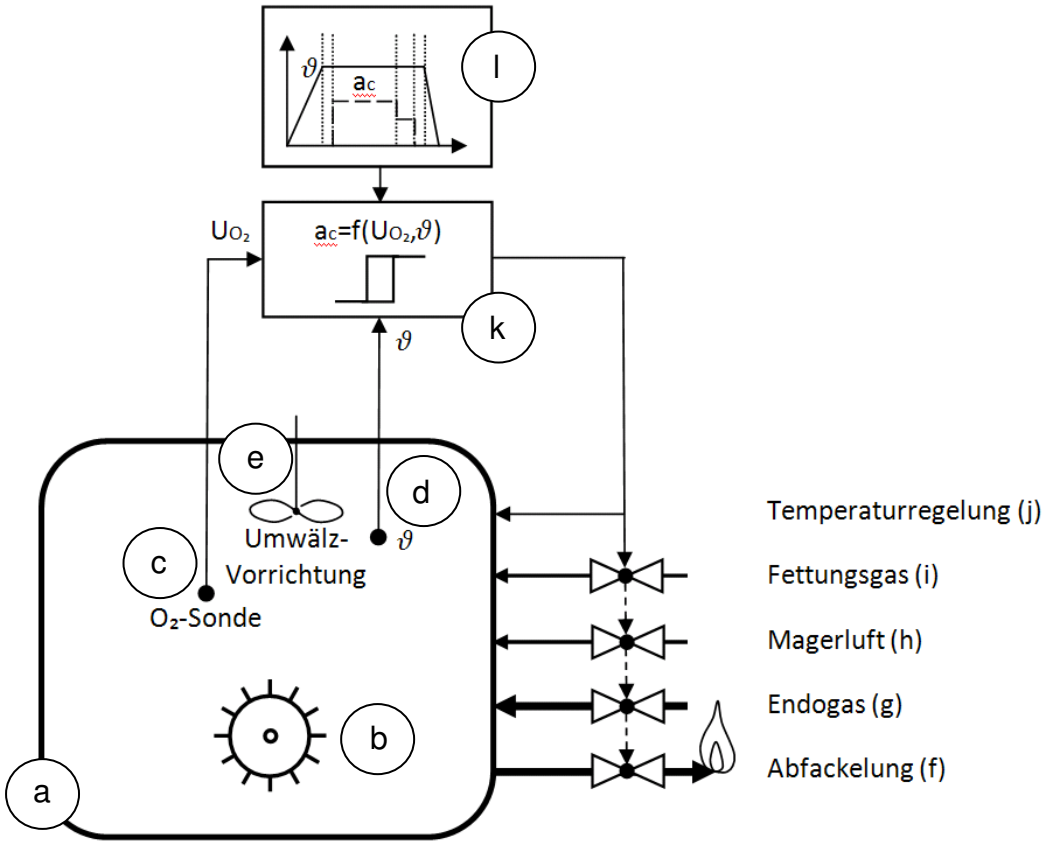


Abbildung 10: *Funktionsschema eines typischen Gasaufkohlungsprozesses in einem Kammerofen bei Normaldruck* [9]

[17] Von korrosiven Medien gereinigte Umgebungsluft mit Stickstoffzugabe
[18] Medien hoher primärer C-Verfügbarkeit

2.3.3 Gasaufkohlung bei Niederdruckatmosphäre

Für die Niederdruckaufkohlung werden sogenannte Vakuumöfen benötigt, welche imstande sind, einem äußeren Überdruck standzuhalten. Dies hat zur Folge, dass die gesamte Anlagentechnik gegenüber dem herkömmlichen Normaldruck-Gasaufkohlen wesentlich aufwendiger ist.

Die Kohlenwasserstoffe zerfallen in dem auf 1 bis 600 mbar evakuierten und mit Propan, Methan oder Erdgas gefluteten Aufkohlungsraum thermisch unter Aufspaltung in Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff. Aufgrund des raschen thermischen Zerfalls der Kohlenwasserstoffe wird bei diesen Verfahren mehr Kohlenstoff freigesetzt, als von der Werkstoffoberfläche aufgenommen werden kann. Dies führt zu hohen C-Konzentrationen in der Aufkohlungsatmosphäre und in weiterer Folge zu Rußbildung, was die Funktionen verschiedener Ofenbauelemente (Ventile, Rohrleitungen, Vakuumpumpen usw.) beeinträchtigt.

Zur Verminderung der Rußausscheidungen werden die Werkstücke in Aufkohlungs- und Diffusionszyklen aufgekohlt. Durch das sehr große C-Angebot während der Aufkohlungsphasen erhöht sich die Oberflächen-C-Konzentration schnell und in den folgenden Diffusionsphasen dringt der Kohlenstoff weiter ins Werkstück ein. Durch die sehr hohen Randkohlenstoffkonzentrationen beim Niederdruckaufkohlen, die wesentlich höher als bei der konventionellen Prozessgasaufkohlung sein können, wird der Konzentrationsgradient als eine treibende Kraft für die Diffusion erhöht, was sich positiv auf die Prozessdauer auswirkt.

Niederdruck-Gasaufkohlungsverfahren sind die einzigen Aufkohlungsverfahren, die aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff in der Atmosphäre Randschichtoxidationen völlig verhindern und benutzt werden können um Randschichtaufkohlung an Sinterteilen durchzuführen.

Niederdruckaufkohlen hat sich in den letzten Jahren bei der industriellen Aufkohlung sehr stark etabliert und weiterentwickelt und stellt heute ein dem Normaldruck-Gasaufkohlen gleichwertiges Verfahren dar.

2.3.4 C-Pegel-Messmethoden beim Gasaufkohlen

Die folgenden Erörterungen zu den einzelnen C-Pegel-Messmethoden gelten nur für Normaldruckgasaufkohlen[19] und geben die Möglichkeit, die hochkomplexen Vorgänge in der Gasatmosphäre und damit die Probleme der folgenden Experimente besser zu verstehen.

Die C-Pegel-Messmethoden werden für das gezielte Regeln des Aufkohlungsprozesses, also zum Erreichen vorgegebener C-Profile in der Werkstückrandzone, vorausgesetzt. Die Messung kann auf direkte oder indirekte Weise erfolgen.

2.3.4.1 Direkte Messmethoden

Direkte Messmethoden bezeichnen Verfahren, welche den C-Pegel einer Atmosphäre direkt durch das Aufkohlungsverhalten an einer Probe messen.

Die Folienmethode

Wie schon unter 2.1.2 eingehend beschrieben, nimmt eine dünne Metallfolie oder Draht schon nach relativ kurzer Zeit die C-Aktivität des ihn umströmenden Gases an. Entnimmt man die Prüfstücke und bestimmt beispielsweise mit LECO (Funktionsweise vergleiche 3.1.3) deren integralen C-Massengehalt, so entspricht dieser Wert dem Kohlenstoffpegel der Aufkohlungsatmosphäre.

Diese Messmethode ist nur innerhalb der C-Löslichkeitsgrenzen des Austenits anwendbar. Die Methode ist nicht zur Regelung des Gasaufkohlens geeignet, da es keine kontinuierlichen Messwerte liefert. Häufige Anwendung findet das Messverfahren bei der Eichung und Kontrolle anderer Messverfahren.

Die Widerstandsmessung

Die Widerstandmessung basiert auf der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes austenitischen Stahls von der Kohlenstoffkonzentration. Die Messmethode ist zulässig, solange die jeweilige Löslichkeitsgrenze des Austenits für Kohlenstoff nicht überschritten wird. Als Messbrücke dient ein im Aufkohlungsraum nahe der aufzukohlenden Charge angebrachter dünner Draht gemeinsam mit einem von einem Referenzgas umspülten Draht gleichen Materials und gleicher Temperatur. Der C-Pegel ist mit dieser Methode kontinuierlich mess- und regelbar.

[19] Beim Niederdruck-Gasaufkohlen besteht kein Gleichgewicht der ablaufenden Reaktionen in der Gasatmosphäre, daher kann kein örtlich oder zeitlich konstanter C-Pegel gemessen werden.

2.3.4.2 Indirekte Messmethoden

Die theoretische Grundlage der indirekten Messmethoden liegt in den thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen der Reaktionen an der Bauteiloberfläche. Dabei wird unter Annahme eines Reaktionsgleichgewichts im Aufkohlungsraum der Partialdruck einer oder mehrerer Gaskomponenten gemessen und über bekannte Gleichgewichtsbeziehungen auf die aufkohlende Wirkung der Atmosphäre rückgeschlossen.

Tabelle 1 zeigt die aus 2.1 bekannten Oberflächenreaktionen und deren zugehörige Gleichgewichtsbeziehungen, ausgedrückt durch reaktionsspezifische Massenwirkungskonstanten.

Oberflächenreaktion	Gleichgewichtsbeziehung	
$[C] + CO_2 \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} 2\,CO$	$\lg K_1 = \lg\left[\frac{{p_{CO}}^2}{p_{CO_2} * a_c}\right] = \frac{-8817}{T} + 9{,}071$	**(Gl. 29)**
$[C] + H_2O \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} CO + H_2$ [20]	$\lg K_2 = \lg\left[\frac{p_{H_2} * p_{CO}}{p_{H_2O} * a_c}\right] = \frac{-7100}{T} + 7{,}496$	**(Gl. 30)**
$[C] + ½\,O_2 \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} CO$	$\lg K_3 = \lg\left[\frac{p_{CO}}{{p_{O_2}}^{0.5} * a_c}\right] = \frac{5927}{T} + 4{,}545$	**(Gl. 31)**
$[C] + 2\,H_2 \overset{\gamma\text{-Fe}}{\leftrightarrow} CH_4$	$\lg K_4 = \lg\left[\frac{p_{CH_4}}{{p_{H_2}}^2 * a_c}\right] = \frac{4791}{T} - 5{,}789$	**(Gl. 32)**

Tabelle 1: *Thermodynamische Gleichgewichtsbeziehungen der Oberflächenreaktionen, ausgedrückt durch die Massenwirkungskonstanten K_1, K_2, K_3 und K_4*

Moderne Normaldruck-Gasaufkohlungsanlagen berechnen aus den gemessenen Partialdrücken direkt die C-Aktivität der Atmosphäre und regeln diese entsprechend den Vorgaben der Prozesssteuerung durch Zugabe von Gasen hoher primärer C-Verfügbarkeit oder Magerluft.

Für praktische Anwendungen werden die in Tabelle 1 vorgestellten Gleichgewichtsbeziehungen[21] in Diagrammen dargestellt und ergeben so eine Übersicht über die, für eine bekannte Atmosphäre bei einer bestimmten Temperatur, sich einstellende aufkohlende Wirkung. Abbildung 11, 12 und 13 zeigen solche Diagramme für das in dieser Arbeit verwendete Endogas[22] unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbeziehungen für CO_2, H_2O und O_2.

[20] Laut [5] stellt sich die Gleichgewichtsbeziehung aus (Gl. 30) ca. 100-mal schneller ein als die Beziehungen aus (Gl. 29) und (Gl. 31) und kann daher für normale Endogase aus CO, H_2 und N_2 als dominierend angesehen werden.

[21] Die vorgestellten Diagramme berücksichtigen nur die Gleichgewichtsbedingung der betrachteten Gaskomponente. Weitere parallel ablaufende Reaktionen werden vernachlässigt.

[22] In der vorliegenden Arbeit ist dem Endogas ein Anteil von 0,5 Vol% Propan beigegeben, die in den Diagrammen dargestellten Beziehungen werden als Näherung der zu erwartenden aufkohlenden Wirkung der verwendeten Atmosphäre verwendet.

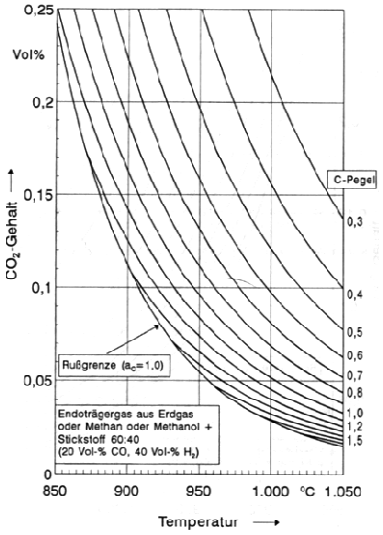


Abbildung 11: *Zusammenhang zwischen C-Pegel, CO_2-Gehalt, Temperatur und Aufkohlungsatmosphäre* [5]

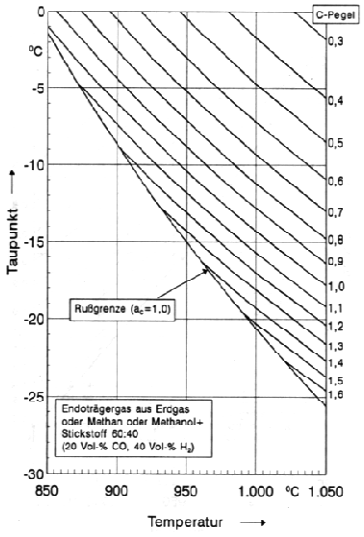


Abbildung 12: *Zusammenhang zwischen C-Pegel, Temperatur, Taupunkt und Aufkohlungsatmosphäre* [5]

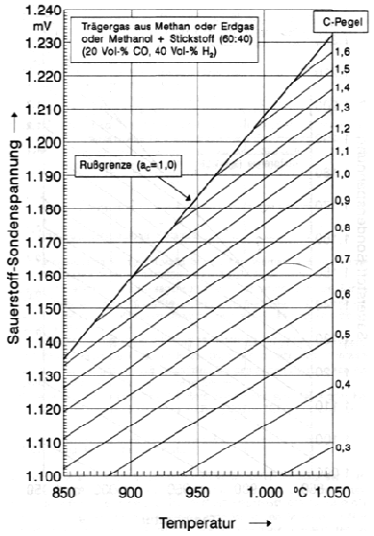


Abbildung 13: *Zusammenhang zwischen C-Pegel, Temperatur, Sauerstoff-Sondenspannung und Aufkohlungsatmosphäre* [5]

Typische Messaufnehmer moderner Gasaufkohlungsanlagen sind Sauerstoff-Sonden zur Messung des O_2 Partialdrucks. Zusätzliche Infrarot-Absorptionsmessgeräte zur Messung der CO_2 und CH_4 Partialdrücke bieten eine verbesserte Bestimmbarkeit der C-Aktivität und eine Erkennung von Messfehlern. Die kombinierte Aufnahme der O_2, CO_2 und CH_4 Partialdrücke stellt den gegenwärtigen Stand der Technik in der Prozessregelung von Normaldruck-Gasaufkohlungsanlagen dar. Alle gängigen indirekten Messmethoden zur Prozessregelung werden in Tabelle 2 vorgestellt.

Messgröße	Gängige Messmethoden	Messunsicherheiten
CO_2 Partialdruck	• Infrarotspektroskopie[23]	• Gerätebedingte Fehler • Entnahme des Messgases
CH_4 Partialdruck		
H_2O Partialdruck	• Kondensation an Spiegeln • Kondensation durch adiabatisches Entspannen • Taupunktmessung über die elektrische Leitfähigkeit	• Gerätebedingte Fehler • Entnahme des Messgases
O_2 Partialdruck	• Sauerstoffsonde	• Bruch der Zirkondioxid-Keramik • Störung der Elektrodenfunktion • Verrußen der Elektroden • Messwert-Drift • Einbauort im Ofen

Tabelle 2: *Messgrößen zur indirekten Bestimmung der C-Aktivität, deren gängige Messmethoden und Messunsicherheiten*

[23] Mithilfe der Infrarotspektroskopie kann neben den angeführten eine Vielzahl weiterer Moleküle identifiziert und quantitativ beurteilt werden, dazu zählen auch H_2O und CO.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Grundlagen der Materialanalyse

Das vorliegende Kapitel dient der Vorstellung der in dieser Arbeit verwendeten Analysewerkzeuge. Hauptsächlich soll es darum gehen, deren Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen in Bezug auf die Analyse der durch die Experimente erhaltenen Kohlenstoff-Massenverteilungen darzulegen.

3.1.1 Optische Gefügeanalyse

Die Analyse des Werkstoffgefüges mit optischen Hilfsmitteln stellt die Grundlage jeder metallographischen Untersuchung dar und wird speziell im Bereich der Wärmebehandlung zur Charakterisierung der Veränderungen im Werkstoff eingesetzt. In dem für unsere Untersuchungen wichtigen Fall der Randschichtaufkohlung stellt es ein äußerst informatives Verfahren zur Beurteilung der entstehenden Randschicht dar. Betrachtet werden insbesondere die Tiefe der Diffusionszone, Gefügeveränderungen wie Kornwachstum und ein qualitativer Verlauf[24] des Aufkohlungsprofils. Bei der Untersuchung handelt es sich um ein zerstörendes Verfahren. Zur Betrachtung von Randschichtaufkohlungen eignen sich im besonderen Schräg- und Querschliffe, die senkrecht zur Oberfläche präpariert werden. Bei der Präparation handelt es sich um ein Einebnen (wichtig wegen geringer Tiefenschärfe optischer Verfahren), Polieren und Kontrastieren der zu untersuchenden Oberfläche für optimale Untersuchungsbedingungen. Das Einebnen und Polieren erfolgt mit Schleifpapieren unterschiedlicher Körnung sowie Diamant- und Tonerde-Polierpasten und ist in einschlägiger Fachliteratur [10] nachzulesen. Die Kontrastierung dient der besseren Erkennbarkeit der Gefügestrukturen durch Änderung des Reflexionsverhaltens. Dies kann physikalisch (zum Beispiel thermisches Ätzen oder kathodische Zerstäubung) oder, wie in der Laborpraxis überwiegend angewendet, chemisch (durch Anwendung verschiedener Ätzmittel zum selektiven Angriff der unterschiedlichen Gefügebestandteile der Schliffffläche) erreicht werden.

Die Grenzen der optischen Verfahren liegen in ihrer geringen Tiefenschärfe (2 µm bei 100-facher bzw. 0,2 µm bei 1000-facher Vergrößerung) und dem physikalisch begrenzten Auflösungsvermögen (maximal 1500-fache Vergrößerung möglich).

Im Allgemeinen genügt das gegebene Auflösungsvermögen zur Charakterisierung der sich bei Randschichtaufkohlungen in Rand- und Kernzone einstellenden Gefüge. Für quantitative Aussagen über die Höhe der C-Konzentration in der Randschicht ist das Verfahren aber trotz digitaler Bildverarbeitungsprogramme aufgrund zu geringer Kontrastierung des sehr feinen perlitischen Gefüges nicht geeignet.

[24] Charakteristische Merkmale wie Auftreten von Sekundär-Zementit ab einer bestimmten Tiefe sowie der direkte Vergleich der vorhandenen Zementitauscheidungen mit Bildern aus einschlägiger Fachliteratur ermöglichen qualitative Aussagen zum C-Profil. Auch optische Bildauswertungsprogramme können, in Verbindung mit speziellen Ätzungen zur Dunkelfärbung des Kohlenstoffs, verwendet werden.

3.1.2 Härteprüfung

Die sich einstellende Härte eines Stahlgefüges hängt in direkter Form mit seinen Legierungselementen zusammen und macht dadurch Veränderungen im Legierungszustand sichtbar. Vor allem liegen Untersuchungen betreffend die Zusammenhänge zwischen C-Konzentration und maximal erreichbarer Härte vor. Abbildung 14 zeigt einen Vergleich unterschiedlicher empirischer Formeln zur erreichbaren Gefügehärte abhängig vom C-Gehalt [3].

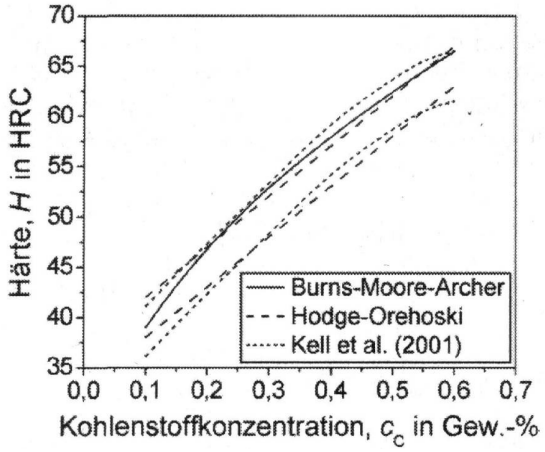


Abbildung 14: *Vergleich unterschiedlicher bekannter Beziehungen der erreichbaren Aufhärtbarkeit von Stahl, abhängig von der C-Konzentration* [3]

Die in Abbildung 14 dargestellten Beziehungen gelten bei optimalen Abschreckbedingungen und vollständiger Gefügeumwandlung zu maximal möglichem Martensitanteil. Laut [3] regelt, bei optimalen Abschreckbedingungen, hauptsächlich der C-Gehalt die erzielbare Maximalhärte. Es wird berichtet, dass Legierungselemente des Stahls, von denen die Einhärtbarkeit abhängt, diese Korrelation nicht beeinflussen.

Wie in Abbildung 14 sehr gut erkennbar, ist die Streubreite bei den vorliegenden empirisch ermittelten Beziehungen groß, was dazu führt, dass vom Härtegrad keine quantitativen Rückschlüsse auf die C-Konzentration gemacht werden können. Eine qualitative Darstellung des Aufkohlungsprofils ist aber aufgrund des mehr oder weniger konstanten Anstiegs der Härte mit der C-Konzentration sehr gut möglich. Eine Zunahme der Härte kann bis ca. 0,6 Massen%-C beobachtet werden. Bei weiter steigender C-Konzentration verändert sich die Härte nicht mehr und bleibt bei Werten zwischen 65 und 67HRC konstant. Die Bewertung von Kohlenstoffprofilen kann also nur bis 0,6 Massen%-C erfolgen.

Ein weiteres Problem der Analyse des Kohlenstoffprofils stellt das begrenzte örtliche Auflösungsvermögen dar. Um bei Aufkohlungstiefen von nur einem Millimeter dennoch eine ausreichend exakte Auflösung zu erreichen, verwendet man die Kleinlast-Härteprüfung, gebräuchlich für die Analyse von C-Profilen ist HV1[25]. Im randnahen Bereich verwendet man noch kleinere Prüfkräfte (HV0,5 und HV0,2) und erreicht so Messungen bis 10 µm Randabstand. Die Prüfkraft noch weiter zu reduzieren empfiehlt sich nicht, da sonst möglicherweise einzelne Phasen verstärkt

[25] Kleinlast-Verfahren nach Vickers, Prüfkraft 9,81 N

in die Messung eingehen. Die Eindrücke werden mithilfe eines Stelltisches punktgenau positioniert und die entstehenden Diagonalen des Eindrucks mit einer entsprechenden sich am Härteprüfgerät befindlichen Optik vermessen.

3.1.3 LECO (Verbrennungsanalysator)

Bei LECO handelt es sich um ein integrales Verfahren zur ortsungebundenen chemischen Stückanalyse. Die Bestimmung des C-Massengehaltes erfolgt über einen Verbrennungsanalysator, welcher das zu untersuchende Probenmaterial unter Sauerstoffüberschuss verbrennt und das dabei entstehende CO_2 mithilfe eines Infrarotdetektors misst.

Die Messgenauigkeit und Wiederholbarkeit dieses Verfahrens ist sehr gut, durch das fehlende örtliche Auflösungsvermögen ist es aber zur C-Profilanalyse grundsätzlich nicht einsetzbar. Man behilft sich, indem man die aufgekohlte Oberfläche mechanisch Schicht für Schicht abträgt und durch Analyse der schichtweise anfallenden Späne den mittleren C-Massengehalt ermittelt. Je dünner die abgetragenen Schichten sind, desto höher ist das Auflösungsvermögen. Begrenzt wird das Verfahren durch die Toleranzen der mechanischen Fertigung, die Mindestmenge[26] des Probenmaterials und somit durch den großen Messaufwand.

LECO eignet sich ausgezeichnet zur Kalibrierung anderer Messverfahren sowie zur Messung des Kohlenstoffgehalts des Ausgangsmaterials und zur Bestimmung des C-Pegels der Aufkohlungsatmosphäre mithilfe der Folienmethode (beschrieben in *2.3.4.1*).

3.1.4 GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)

Eine häufig eingesetzte Methode zur Analyse des Kohlenstoffprofils ist die Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy kurz GDOES (auch GDOS oder GD-OS genannt). Sie funktioniert über eine punktuelle Ionisierung des Probenwerkstoffs durch Glimmentladung und atomare Zerstäubung unter Schutzgas-Niederdruckatmosphäre. Durch die mit einigen nm/s bis einigen Hundert nm/s planparallel ins Probeninnere fortschreitende Ionisierung erhält man eine homogene und stabile Emissionsquelle, welche mit Atomspektrometrie analysiert und der entsprechenden Probentiefe mit einer Auflösung von 10 nm zugeordnet werden kann.

Die gelieferten Messwerte sind bei einer stabilen Emission exakt und zuverlässig, der Nachteil bei GDOES besteht darin, dass aufgrund schlechter Randauflösung des Messverfahrens die Messung immer senkrecht zur Probenoberfläche erfolgen muss. Stellt man die maximale Eindringtiefen des Messverfahrens von einigen Hundert µm typischen Aufkohlungstiefen im Millimeter-Bereich gegenüber, so wird klar, dass auch bei diesem Analyseverfahren mehrfacher mechanischer Schichtabtrag mit allen Fehlerquellen und Toleranzen bei entsprechendem Mehraufwand notwendig ist. Bedingt durch den Abtrag kann des Weiteren eine Prüfung an derselben Messstelle nicht wiederholt und somit auch nicht überprüft werden.

[26] Das im Zuge dieser Arbeit verwendete LECO-Analysegerät erfordert zur Sicherstellung der Messgenauigkeit ca. 200 mg Probenmaterial pro Messung.

3.2 Experimenteller Aufbau

Im experimentellen Aufbau wird die verwendete Gasaufkohlungsanlage vorgestellt und Modifikationen zur ursprünglich vorhandenen Anlage beschrieben und begründet.

3.2.1 Layout der Aufkohlungsanlage

Der in Abbildung 15 schematisch dargestellte Versuchsaufbau zeigt die wesentlichen Komponenten des experimentellen Aufbaues und stellt deren Kombination in anschaulicher Art und Weise dar.

Die Hauptkomponenten sind

- **(a)** das vorgemischte C-Trägergas in der Zusammensetzung 19,9% CO; 39,8% H_2; 39,8% N_2 und 0,5% C_3H_8 (Propan)
- **(b)** Argon als Schutz- und Spülgas
- **(c)** Armaturen zur Messung und Steuerung der Gasströme
- **(d)** die Gaswaschanlage zur gezielten Befeuchtung der Aufkohlungsatmosphäre
- **(e)** ein Quarzrohr mit Anschlussmuffen zur Gaszufuhr und –abfuhr
- **(f)** ein Rohrofen mit regelbarem Temperaturbereich 800 – 1100°C
- **(g)** die Probenstücke
- **(h)** das Gas Outlet-System zur kontrollierten Abfackelung der überschüssigen Aufkohlungsatmosphäre

Für eine nähere Betrachtung der Anlagenkomponenten im Bereich Ofen-Aufkohlungsraum siehe dessen nicht maßstäbliche Detailskizze in Abbildung 16.

- **(f)** Rohrofen
- **(m)** Steinwolle zur Isolierung des beheizten Raumes
- **(e)** Quarzrohr / Aufkohlungsraum
- **(i)** eingangsseitige Anschlussmuffe
- **(j)** ausgangsseitige Anschlussmuffe mit abnehmbarem Deckel
- **(k)** Silikonschläuche zur Kühlung der Aluminium-Anschlussmuffen mit Wasser
- **(n)** Lineareinheit zur Lagerung und Manipulation des Quarzrohrs (e)

Weitere Details betreffend die einzelnen Elemente des Versuchsaufbaues sind im Anhang *Projektarbeit Randschichtaufkohlen Kapitel 6.3 Versuchsaufbau* nachzulesen.

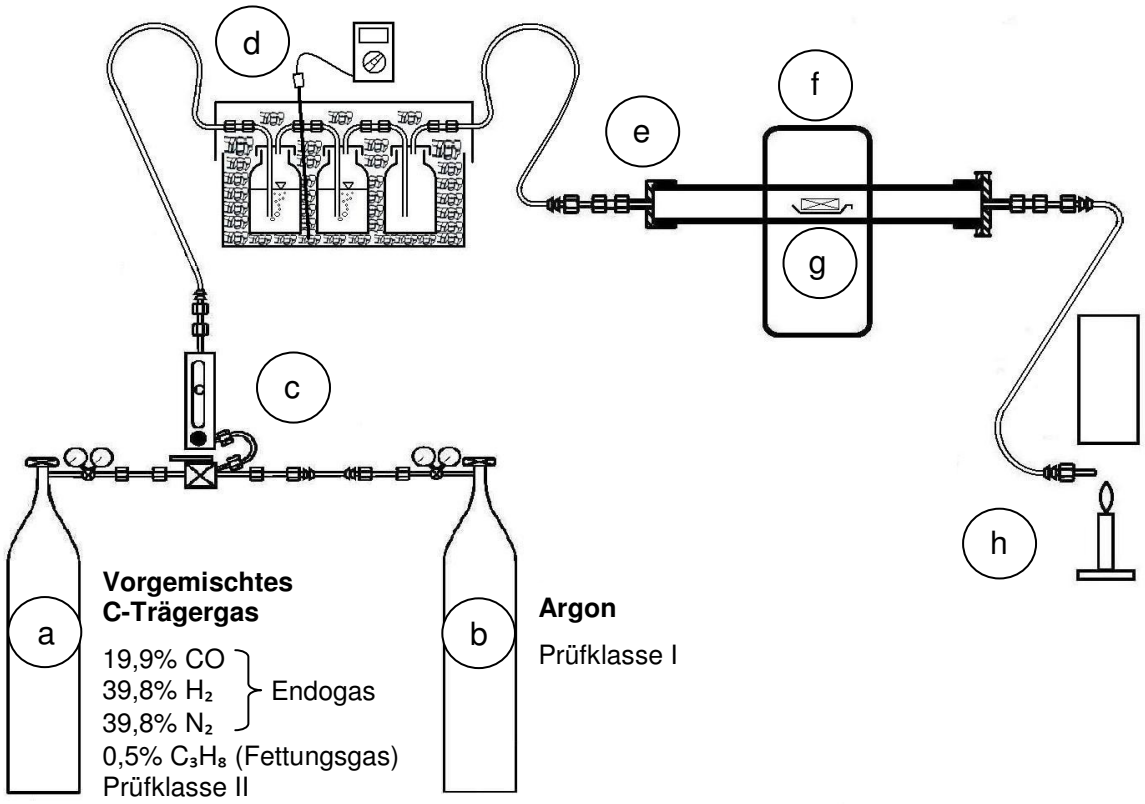


Abbildung 15: *Schematisches Layout der experimentellen Gas-Aufkohlungsanlage*

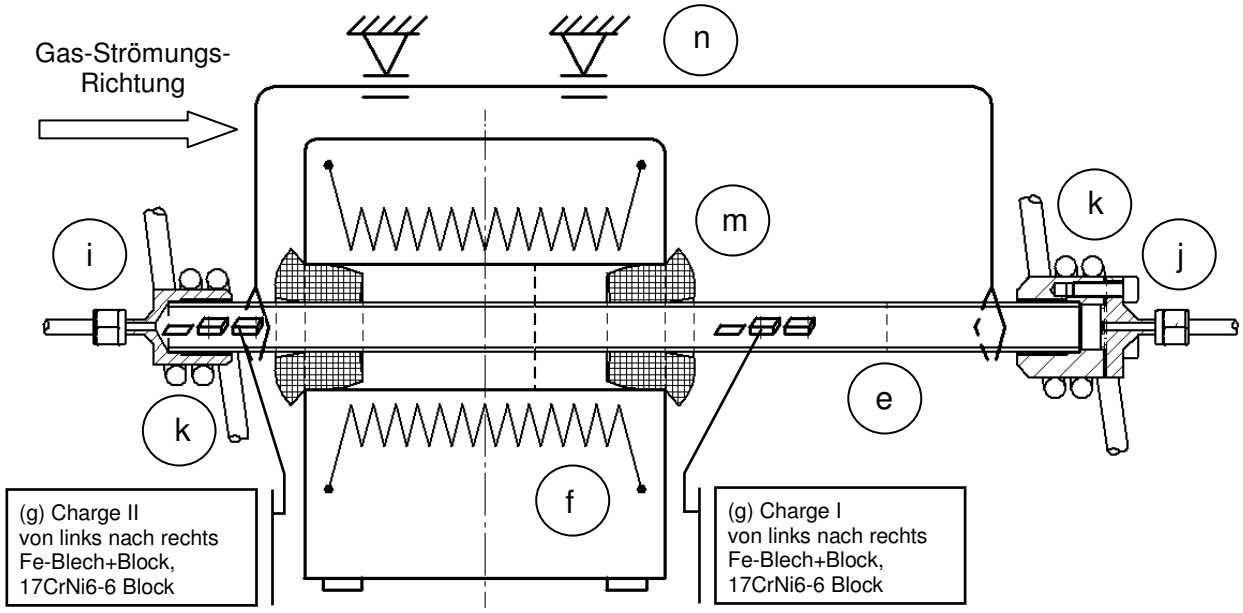


Abbildung 16: *Ofen/Aufkohlungsraumdetail mit Position der Probenstücke vor Beginn der Aufkohlung*

In dieser Arbeit vorangegangenen Experimenten wurde der in Abbildung 15 dargestellte schematische Aufbau ohne die Gaswaschanlage (d) verwendet. Der C-Pegel kann bei dieser vereinfachten Konfiguration nur durch die Temperatur beeinflusst werden. Modifikationen der ursprünglichen experimentellen Anordnung erweisen sich, aufgrund von starker Rußbildung im Reaktionsraum und resultierender schlechter Wiederholbarkeit der Experimente, als notwendig. Die Rußbildung findet in der Aufkohlungsatmosphäre statt und wird ausgelöst durch das Ausfallen von Kohlenstoff bei Überschreitung einer C-Aktivität von 1. Das Ausfallen von Ruß erfolgt unkontrolliert und sorgt für instabile Verhältnisse in der Gasatmosphäre. Als Abhilfe dient eine Gaswaschanlage (d), in welcher man das Trägergas durch drei Waschflaschen (500 ml) leitet und so mithilfe der Temperatur, bei welcher die Waschung stattfindet, den Wassergehalt der Atmosphäre[27] einstellen kann. Der C-Pegel sinkt und eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Aufkohlungsatmosphäre ist gegeben.

Die Waschanlage besteht aus drei in Reihe geschalteten Waschflaschen (siehe (d) in Abbildung 15), wobei nur die ersten beiden zu etwa 2/3 mit Leitungswasser gefüllt sind, während die dritte zur Abscheidung von etwaigen mitgerissenen Wassertropfen leer verbleibt. Als Temperatursteuerung dient herkömmliches Crushed Ice, mit welchem die drei Waschflaschen bestmöglich bedeckt werden und welches ca. 0,5-0,7°C (siehe Abbildung 17) liefert. Um die Temperatur in der Waschanlage konstant zu halten, erfolgt eine Isolierung durch einen Styropor-Behälter sowie zerknäulter Aluminiumfolie. Für einen realistischen Eindruck der aufgebauten Waschanlage siehe Abbildung 17 bis 19.

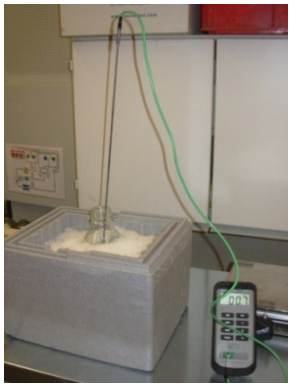


Abbildung 17: *Messung der sich in der Waschflasche einstellenden Temperatur*

Abbildung 18: *Anordnung, Verbindung und Bedeckung der Waschflaschen im Crushed-Ice*

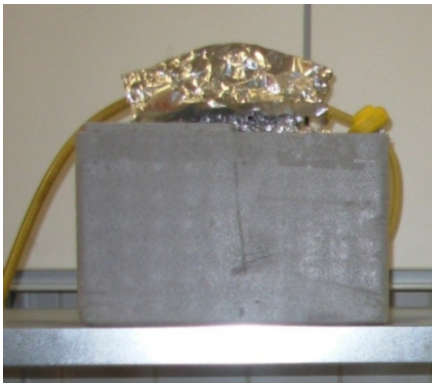


Abbildung 19: *Waschanlage während der Experimente mit zerknäulter Aluminiumfolie zur besseren Wärmeisolation bedeckt*

Abbildung 20 und Abbildung 21 verdeutlichen den Effekt der zusätzlich eingebauten Waschanlage. Die ohne Waschung aufgekohlte Probe ist durch eine Rußschicht dunkel gefärbt, während das mit befeuchteter Atmosphäre behandelte Probenstück nur eine Oxidschicht aufweist. Die Oxidation der Proben erhöht sich durch den erhöhten H_2O-Partialdruck. Zu dem Zeitunterschied der Aufkohlungsdauer von drei zu vier Stunden sei zu bemerken, dass sich dieser auf die Rußbildung nicht auswirkt.

[27] Wasser hat eine stark entkohlende Wirkung, vergleiche 2.3.1

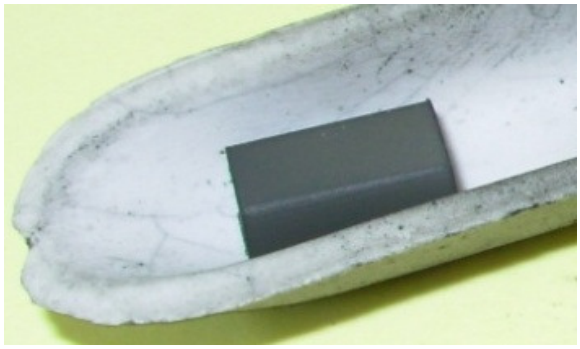


Abbildung 20: *Reineisen-Probenstück nach 4 Stunden Aufkohlung bei 890°C ohne Waschung des C-Trägergases*

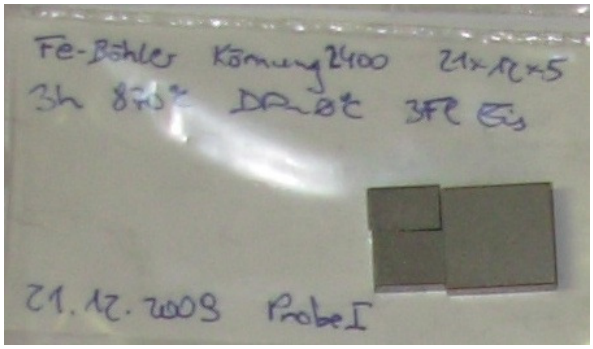


Abbildung 21: *Reineisen-Probenstück nach 3 Stunden Aufkohlung bei 870°C mit bei 0°C gewaschenem C-Trägergas*

3.2.2 Verwendete Probenstücke

Bei den verwendeten Probenwerkstoffen handelt es sich um hochreines Eisen und den niedriglegierten Stahl 17CrNi6-6.

Hochreines Eisen (99,9%)

Lieferant:	Böhlerstahl GmbH
Sonderproben ID:	-
Gefüge:	siehe Abbildung 22
Legierungsanteile:	siehe Anhang

Einsatzstahl 17CrNi6-6 nach DIN17210

Lieferant:	Stahl Judenburg GmbH
Charge:	428082
Gefüge:	siehe Abbildung 23
Legierungsanteile:	siehe Anhang

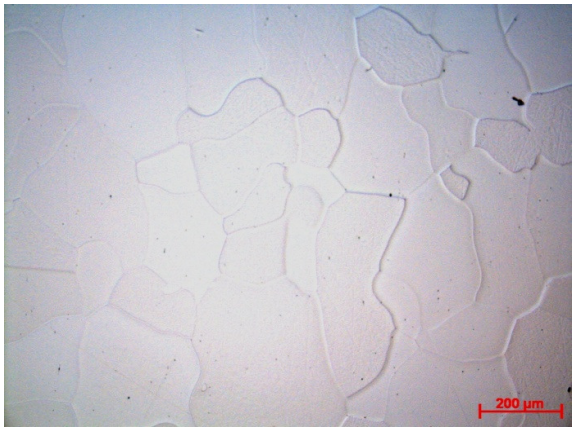


Abbildung 22: *Hochreines Fe-Probenmaterial, ungeätzt 100x*

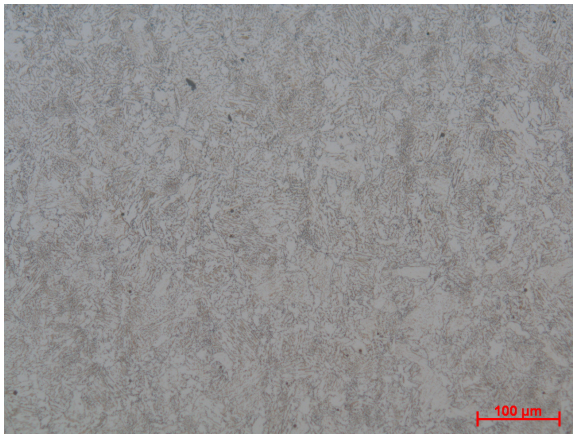


Abbildung 23: *17CrNi6-6 Probenmaterial, geätzt mit Nital 200x*

Die Probenstücke aus dem hochreinen Eisen (wird im Weiteren mit Fe bezeichnet) dienen einer, durch Legierungsanteile, unbeeinflussten Untersuchung der Diffusionsvorgänge bei der Aufkohlung. Mit dem Einsatzstahl 17CrNi6-6 wird der Einfluss von Legierungselementen auf die Aufkohlung betrachtet.

Der Festlegung der Geometrie der für die Versuche verwendeten Probenstücke liegt der sparsame Umgang mit dem Probenmaterial, die Abmessungen des Aufkohlungsraumes sowie vorangegangene Probleme bei der Materialanalyse durch unzureichend große Messbereiche zugrunde.

So erfordert beispielsweise die Verwendung des uns zur Verfügung stehenden GDOES zur Feststellung des C-Tiefenprofiles eine ebene Messstelle von mindestens 10 x 10 mm. Will man weitere Analysen durchführen, erfordert das noch größere Proben. Eine eindeutige Identifikation der Position abgetrennter Probenteile wird durch zwei abgefaste Längskanten erreicht. Für homogene Bedingungen beim Übergang zwischen Atmosphäre und Probenstück sowie eine gut erkennbare scharfe Kante für die C-Profilmessungen werden alle Oberflächen des Würfels mit Korn 2400 nass geschliffen. Des Weiteren wird die Probe mit Methanol gereinigt. Die aufgrund dieser Überlegungen gewählte Probengeometrie ist dargestellt in Abbildung 24.

Neben den Proben zur Untersuchung des Kohlenstoffprofils wird eine weitere Probengeometrie zur Untersuchung des C-Pegels während der Aufkohlung verwendet. Diese ist eine dünne (0,20 – 0,30 mm) Metallfolie (siehe Abbildung 25) aus Fe, welche die Aufgabe hat, bei der Aufkohlung möglichst rasch und exakt das C-Potential der Aufkohlungsatmosphäre anzunehmen und dieses so messbar zu machen (vergleiche 2.3.4.1). Die Oberfläche dieser Probenstücke ist für die Analyse (Verbrennung mit LECO) nicht wichtig, aus Fertigungsgründen und um eine metallisch blanke Oberfläche zu erhalten wird sie mit Korn 300 nass geschliffen und mit Methanol gereinigt. Die rauere Oberfläche dieser Probenstücke bietet den Vorteil einer schnelleren C-Aufnahme durch die vergrößerte Materialoberfläche.

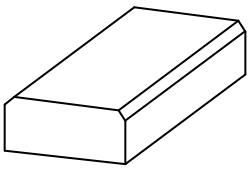


Abbildung 24: *Probengeometrie für C-Profil-Analyse, ca. 18 x 12 x 5 mm, Oberfläche geschliffen (Korn 2400) und gereinigt (Methanol)*

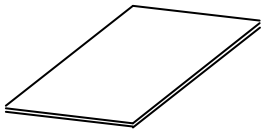


Abbildung 25: *Probengeometrie für C-Pegel-Messung, ca. 18 x 12 x 0,3 mm, Oberfläche geschliffen (Korn 300) und gereinigt (Methanol)*

3.2.3 Steuermöglichkeiten der Aufkohlungsanlage

Im gegenwärtigen Zustand bietet die von uns verwendete Aufkohlungsanlage folgende Möglichkeiten zur Einflussnahme auf den Aufkohlungsprozess.

- Temperatur, bei welcher die Aufkohlung von statten geht.
  Höhere Temperatur bedeutet niedrigere C-Aktivität in der Atmosphäre (vergleiche 2.3.4) und damit geringere Aufkohlung bei beschleunigender Wirkung auf die Diffusion der C-Atome in die Probe.
- Chemische Zusammensetzung der Aufkohlungsatmosphäre.
  Das von uns verwendete Endogas mit Propanzugabe kann über die Waschanlage (siehe (d) in Abbildung 15) in seinem Wassergehalt verändert werden. H_2O wirkt stark entkohlend, verringert also die C-Aktivität in der Aufkohlungsatmosphäre (vergleiche Abbildung 12)
- Zeit, welche die Proben der Aufkohlungsatmosphäre bei erhöhter Temperatur ausgesetzt sind. Bei ausreichend langer Zeit der Aufkohlung treten Schwankungen in der Gasrandschicht (insbesondere bei dessen Ausbildung am Beginn der Aufkohlung) in den Hintergrund und der Kohlenstoff erhält Zeit durch Diffusion ins Innere der Probe zu wandern.

3.3 Experimentelle Durchführung

Ziel der Experimente ist es, Aufkohlungen zu erzeugen und durch deren Analysierung das Aufkohlungsverhalten des experimentellen Aufbaus zu untersuchen. Den Erwartungen an die Experimente liegen getroffene Annahmen zugrunde, welche anhand der Aufkohlungsergebnisse diskutiert werden sollen. Die Untersuchungen decken den gesamten, für industrielle Aufkohlungen üblichen, Temperaturbereich (850-1100°C) ab und werden unter Berücksichtigung der unter 2.2 vorgestellten Gesetzmäßigkeiten durchgeführt.

Tabelle 3 präsentiert die an die Experimente gestellten Erwartungen und die dafür notwendigen Bedingungen, die bei den Experimenten als näherungsweise gegeben angenommen werden.

Erwartungen	**Annahmen**
1. Vergleichbarkeit und Übereinstimmung der Experimente mit den in 2.2 vorgestellten, bekannten Gesetzmäßigkeiten der Kohlenstoff Absorption und Diffusion 2. Reproduzierbare Ergebnisse 3. Bestimmbarkeit des C-Pegels der Aufkohlungsatmosphäre mittels Folienmethode	1. Die Atmosphäre befindet sich bei konstanter Zusammensetzung und Temperatur im Reaktionsgleichgewicht $Cp, T = konstant$ 2. Die Aufkohlungsatmosphäre besitzt einen C-Pegel Cp oberhalb der C-Konzentration (kurz C_O) des Ausgangsmaterials und unterhalb der C-Löslichkeitsgrenze (kurz C_L) des Austenit $C_O < Cp < C_L$ 3. Cp der Atmosphäre kann, unter Vernachlässigung der Propanzugabe, über das Reaktionsgleichgewicht einer dominierenden Reaktion nach (Gl. 30) und Abbildung 12**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** abgeschätzt werden 4. Die C-Massen% in der Probenrandschicht C_R nähert sich über die Aufkohlungsdauer Cp an $C_{R(t=3h)} \approx Cp \quad und \quad C_{R(t)} < Cp$ 5. Ausreichend lange Aufkohlungsdauer um C-Konzentration der Fe-Folie über gesamte Dicke an Cp anzunähern

Tabelle 3: *Zusammenfasssung der an die Experimente gestellten Erwartungen und den dafür als näherungsweise gegeben betrachteten Annahmen*

3.3.1 Genereller Ablauf der Experimente

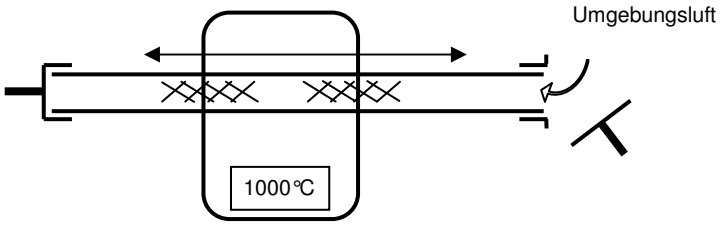
Der im Folgenden dargestellte Ablauf der vorgenommenen Experimente resultiert aus vorausgehenden Erfahrungen und wird für alle Versuche ident und ohne Unterbrechungen durchgeführt.

Als einzige Variable der Experimente dient die Temperatur, bei welcher die Probenstücke in der Aufkohlungsatmosphäre verbleiben. Die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Aufkohlungsdauer werden für alle Experimente gleichgesetzt.

Bemerkung: Um an einem Tag zwei Aufkohlungsexperimente durchführen zu können, befinden sich immer die Proben-Chargen zweier Experimente im Aufkohlungsraum. Diese sind der Aufkohlungsatmosphäre während beider Experimente ausgesetzt. Eine Aufkohlung findet nur im heißen Bereich des Aufkohlungsraums statt, welcher durch Bewegen des Quarzrohres von einer Charge zur anderen verschoben wird. Aufgrund der langsamen C-Diffusion bei Raumtemperatur wird die Zeit im kalten Bereich des Quarzrohres vernachlässigt.

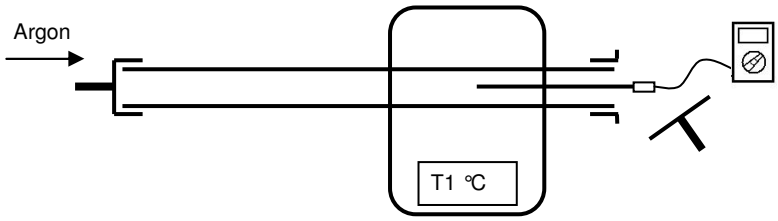
1. Quarzrohr säubern

- Abnehmen des Deckels an ausgangsseitiger Muffe
- Rohrofen auf ca. 1.000 °C erwärmen
- Durch Verschieben des Quarzrohres alle verrußten Abschnitte erhitzen und Verunreinigungen unter Anwesenheit von Umgebungsluft abbrennen.



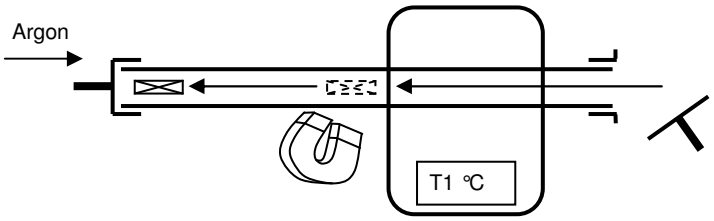
2. Rohrofen auf Temperatur für erstes Experiment einstellen

- Einstellen der gewünschten Aufkohlungstemperatur am Rohrofen
- Anlage für etwa 30 Minuten mit Argon (10 Liter/Stunde) spülen
- Nach Einpendeln der Temperaturanzeige am Rohrofen die tatsächliche Ofentemperatur mithilfe einer Thermoelement/Multimeter-Kombination aufnehmen (Ofentemperatur gegebenenfalls nachjustieren)

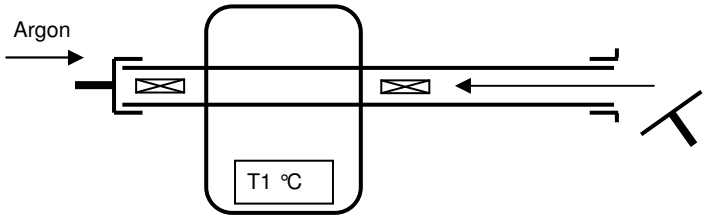


3. Einbringen der Probenstücke in den Aufkohlungsraum

- Quarzrohr nach links verschieben (ca. 5 cm Abstand zwischen Muffe und Ofen)
- Probenstücke des zweiten Experiments in der Reihenfolge Fe-Blech, Fe-Block, 17CrNi6-6 Block unter ständigem Argonfluss durch Rohrofen schieben
- Probenstücke mithilfe eines Magneten an den linken Rand des Aufkohlungsraums bewegen

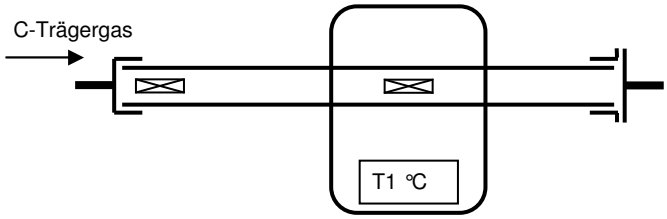


- Aufkohlungsraum nach rechts verschieben (ca. 5 cm Abstand zwischen Proben und Ofen)
- Probenstücke des ersten Experiments in der Reihenfolge Fe-Blech, Fe-Block, 17CrNi6-6 Block ca. 5 cm rechts vom Rohrofen mit jeweils 0,5 cm Abstand positionieren



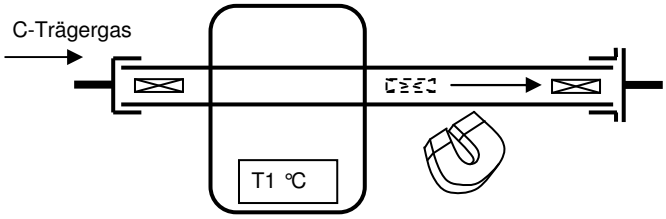
4. Beginn des ersten Experiments

- Muffe verschließen und durch Längsverschieben des Aufkohlungsraumes Einrücken der Probenstücke des ersten Experiments in die Mitte des Rohrofens
- Brenner des Gas-Outlet-Systems entzünden
- Argonfluss stoppen
- Gasfluss von 10 Liter/Stunde C-Trägergas starten
- Beginn Zeitnehmung erstes Experiment



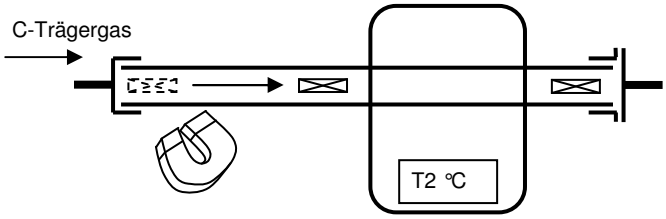
5. Ende des ersten Experiments

- Nach Ablauf von 3 Stunden Verschieben des Aufkohlungsraumes nach rechts bis die Probenstücke des ersten Experiments sich außerhalb des Ofens befinden
- Probenstücke des ersten Experiments mit Magnet aus warmem Ofenrandbereich an den rechten Rand des Aufkohlungsraumes bewegen

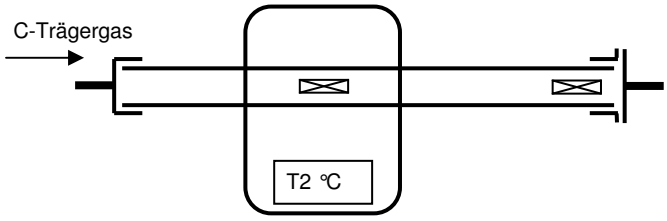


6. Beginn des zweiten Experiments

- Aufkohlungstemperatur für zweites Experiment am Rohrofen einstellen (entsprechend Erfahrungen über die Temperaturverteilung aus vorhergegangenen Messungen, tatsächliche Temperatur wird beim zweiten Experiment nicht gemessen)
- Aufkohlungsraum nach links schieben (ca. 5 cm Abstand zwischen Proben und Ofen)
- Probenstücke des zweiten Experiments mit Magnet ca. 5 cm links des Rohrofens mit 0,5 cm Abstand zueinander positionieren

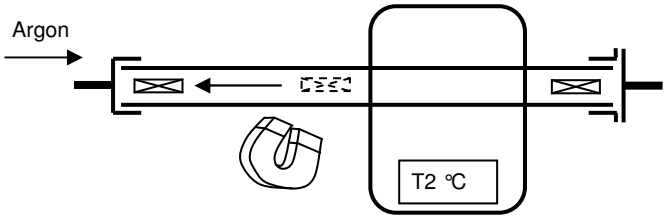


- Einrücken der Probenstücke des zweiten Experiments in die Mitte des Rohrofens durch Verschieben des Aufkohlungsraumes
- Beginn Zeitnehmung des zweiten Experiments



7. Ende des zweiten Experiments

- Nach Ablauf von 3 Stunden Verschieben des Aufkohlungsraumes nach links bis die Probenstücke des zweiten Experiments sich außerhalb des Ofens befinden
- Probenstücke des zweiten Experiments mit Magnet aus warmem Ofenrandbereich an den linken Rand des Aufkohlungsraumes bewegen
- C-Trägergas stoppen
- Argonspülung starten
- Rohrofen ausschalten



8. Proben Entnahme

- Argon nach etwa einer Stunde abschalten
- Nach Abkühlung des Rohrofens den Deckel der ausgangsseitigen Muffe abnehmen und Probenstücke entnehmen

3.3.2 Aufkohlungsexperimente

Wie bereits erwähnt wird bei den Aufkohlungsexperimenten der Wassergehalt der Atmosphäre[28], über die Waschanlage, konstant auf einem Taupunkt (oder DP für Dew Point) von ca. 0 °C gehalten und die Dauer der Aufkohlung mit 3 Stunden[29] festgelegt. Als variable Größe zur Untersuchung des Aufkohlungsverhaltens dient die Temperatur. Diese ist für die Dauer eines Experiments konstant und in ihrer Größe festgelegt mit 880 °C[30], 980 °C und 1080 °C[31].

Um eine Aussage über die Wiederholbarkeit der Versuche treffen zu können, werden mindestens zwei Experimente unter identen Randbedingungen aufgekohlt.

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der Experimente und deren Randbedingungen.

	Datum der Durchführung	Temperatur	Temperatur der Gaswaschanlage	Aufkohlungsdauer
Experiment 1	18.12.2009	880 °C	ca. 0 °C	3 h
Experiment 2		980 °C		
Experiment 3	21.12.2009	880 °C		
Experiment 4		1080 °C		
Experiment 5	22.12.2009	980 °C		
Experiment 6		1080 °C		
Experiment 7	23.12.2009	980 °C		
Experiment 8		980 °C		

Tabelle 4: *Aufstellung der Experimente und deren Randbedingungen*

Aufgrund der vorhandenen Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten am jeweiligen Tag stattfindenden Experiment (nähere Erklärung unter 0) sind diese so aufgeteilt, dass Versuche gleicher Temperatur stets als erstes oder als zweites[32] stattfinden. Zur Abschätzung der Auswirkung der unterschiedlichen experimentellen Durchführung werden bei einer Aufkohlungstemperatur von 980 °C vier Experimente durchgeführt.

[28] Beim Eintritt der Gasatmosphäre in den Aufkohlungsraum
[29] Lange Aufkohlungsdauer reduziert die Einflussnahme nicht messbarer Randeffekte wie etwa die Ausbildung der Gasrandschicht und Schwankungen des C-Übergangskoeffizienten
[30] 880 °C stellt die untere Temperatur dar, bei welcher noch davon ausgegangen werden kann, dass während der Aufkohlung keine signifikanten Phasenwandlungen eintreten
[31] 1100 °C ist in industriellen Anlagen derzeit die Obergrenze, da mit steigender Temperatur das ungewollte Kornwachstum zunimmt
[32] Bezogen auf den unter 0 präsentierten Ablauf zweier in Folge ablaufender Experimente

3.3.3 Durchführung der Analysen

Folgend sei die Präparation der aufgekohlten Probenwerkstücke und die Durchführung der Analysen erläutert.

Eine Übersicht der Probenanalyse stellt Abbildung 26 dar.

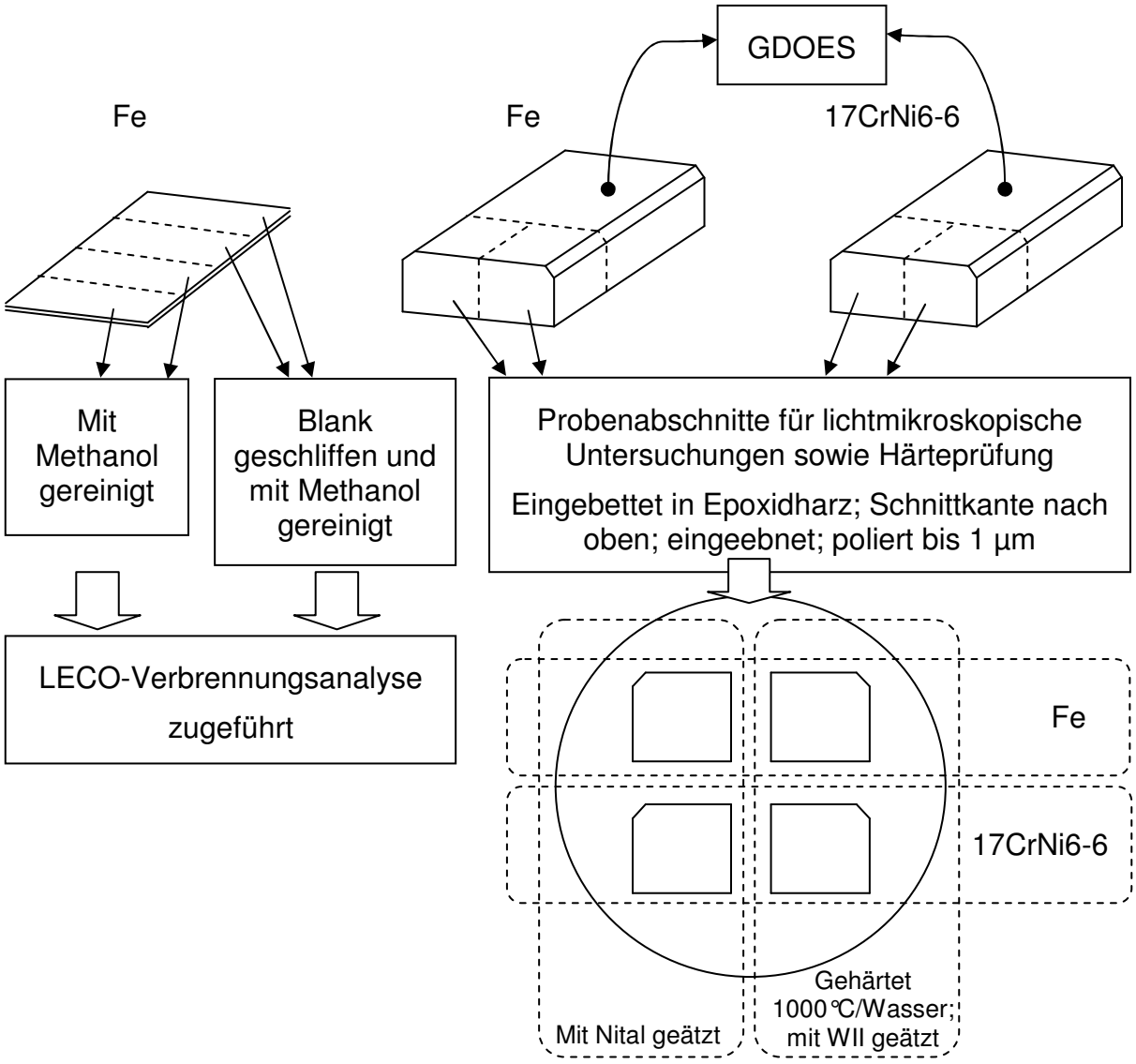


Abbildung 26: *Aufteilung und Präparation der Probenstücke eines Experiments zur Analyse*

3.3.3.1 Härteprüfung

Nach Präparation der Probenstücke laut Abbildung 26 erfolgt eine Kleinlast-Härteprüfung zur Feststellung des Härteprofils in der Randzone. Aufgenommen wird das Härteprofil durch schrittweises Messen der Probenhärte beginnend an dessen Oberfläche (60 µm Offset für gehärtete Proben, 100 µm für ungehärtete) und endend mit sich konstant einpendelnden Härtewerten. Die Schrittweite steigert sich mit zunehmender Tiefe von 60 bis auf 400 µm (exemplarisch siehe Abbildung 28).

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Kleinlast-Härteprüfgerät des Typs EMCO Test mit integrierter Kamera zur optischen Auswertung der Eindrücke. Verwendet wurde HV1.

Zur Sicherstellung möglichst identer Randbedingungen erfolgt die Härteprüfung nahe der Schnittkannte (Probenmitte). Statistische Sicherheit ist gegeben durch jeweils drei aufgenommene Härtewerte pro Tiefenschritt. Das so entstandene Prüfungsmuster siehe Abbildung 27 und 28. Abbildung 79 zeigt ebenfalls ein sehr gutes Beispiel eines sich einstellenden Prüfmusters, in welchem neben der Anordnung der Eindrücke auch der Härteeinfluss auf deren Tiefe in anschaulicher Weise betrachtet werden kann.

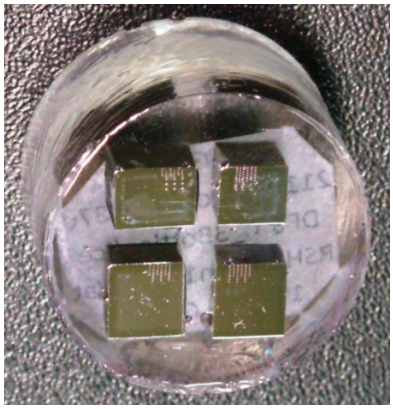


Abbildung 27: *In Epoxidharz eingebettete Proben nach Härteprüfung. Gut erkennbar das durch die Eindrücke entstandene Muster sowie dessen Position nahe der gemeinsamen Schnittkante. Ebenfalls erkennbar der etwas dunklere, aufgekohlte Randbereich der Proben*

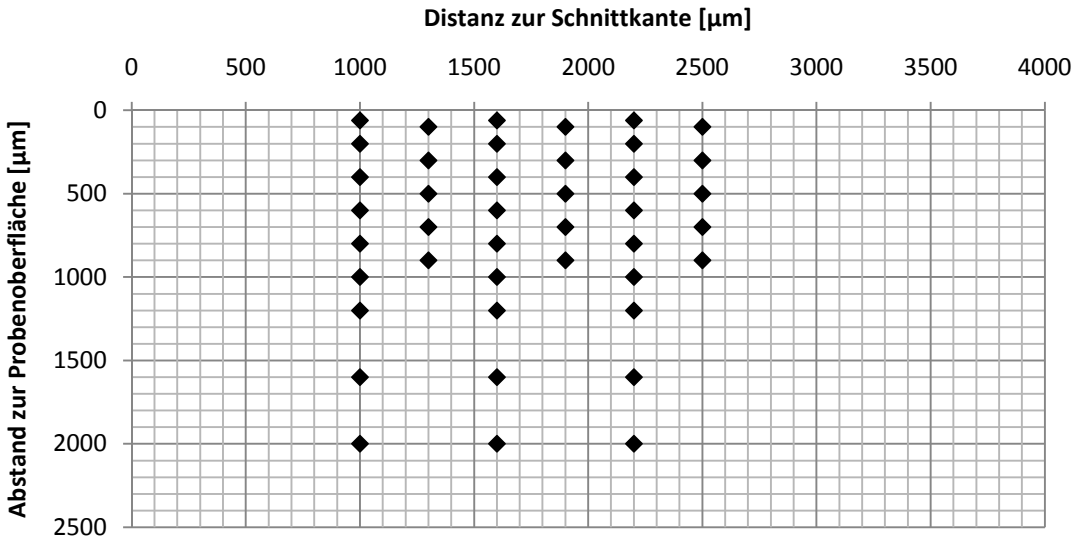


Abbildung 28: *Exemplarisches Muster der Härteprüfungen.*

3.3.3.2 Optische Gefügeanalyse

Die optische Analyse des sich in der Aufkohlungszone einstellenden Gefüges erfolgt nach der Härteprüfung und wird mit einem Axioplan Auflicht-Mikroskop der Firma Zeiss durchgeführt.

Die in der gegenwärtigen Arbeit dargestellten Querschliffe der Probenrandschichten setzen sich zusammen aus sich, wie in Abbildung 29 exemplarisch dargestellt, überschneidenden Aufnahmen (500x).

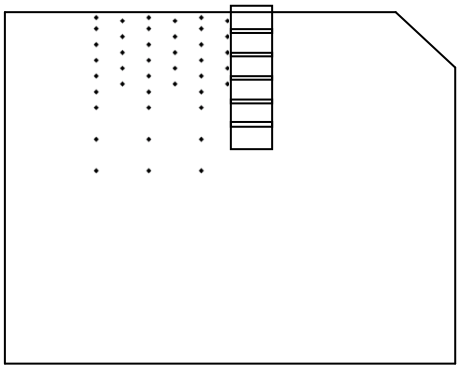


Abbildung 29: *Exemplarische Position der lichtmikroskopischen Aufnahmen (500x). Die in die Tiefe führenden Aufnahmen enden mit Erkennen einer gleichbleibenden Materialstruktur.*

3.3.3.3 GDOES

Die GDOES Analyse des C-Profils wird im Material Center Leoben mit einem Gerät des Typs GD-Profiler HR der Firma Horiba durchgeführt.

Die Messung erfolgt an einer zentral gelegenen Stelle der Oberseite der Probe und ist aufgrund der geringen Eindringtiefe der GDOES-Messung (einige Hundert µm) durch einen schichtweisen, mechanischen Abtrag der Probenoberfläche unterstützt. Nahe der Probenoberfläche erfolgt eine nahezu lückenlose Analyse des C-Profils, während mit zunehmender Tiefe die mechanischen Abtragungen größer werden (siehe schematisch Abbildung 30).

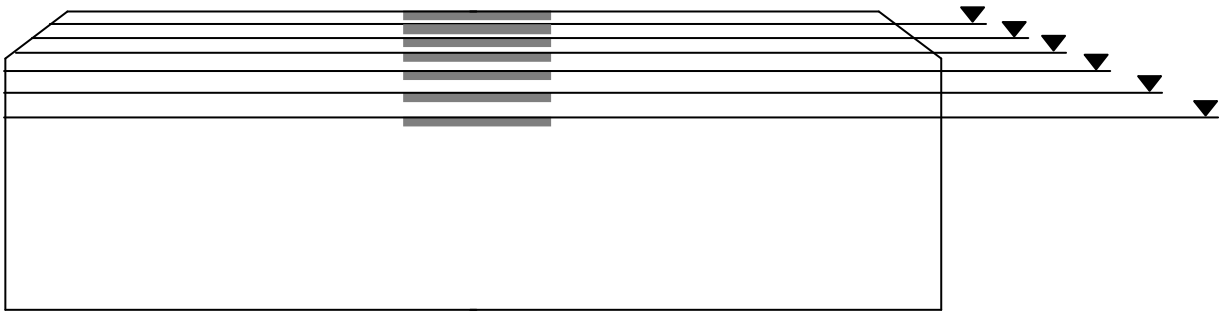


Abbildung 30: *Schematische Darstellung der mechanischen Abtragungen und der mit GDOES analysierten Bereiche der Probenoberfläche.*

4. Analyseergebnisse der Experimente

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Analysen der aus den Experimenten hervorgehenden Aufkohlungen präsentiert.

4.1.1 C-Profile der Fe-Proben

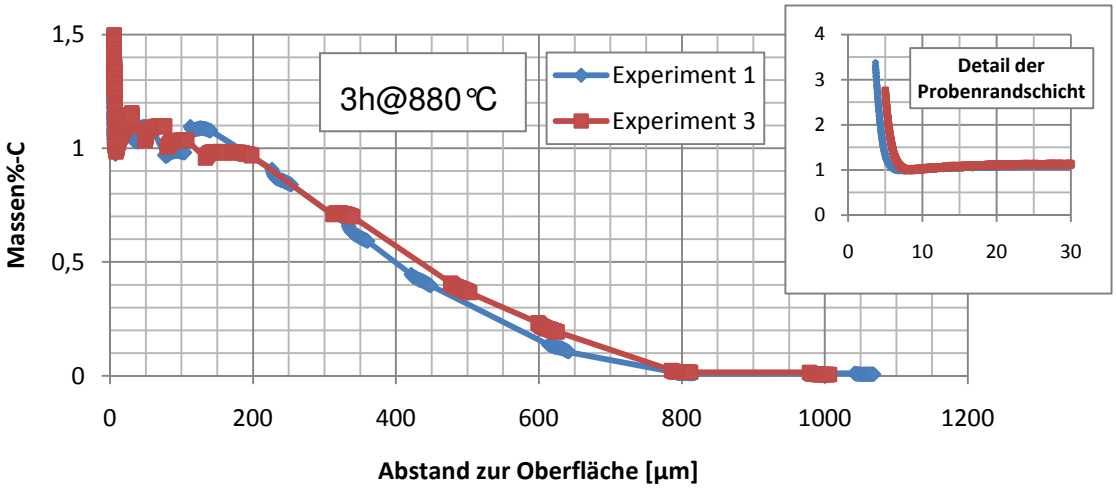


Abbildung 31: *C-Profile der Fe-Proben, aufgekohlt für 3h bei 880 °C*

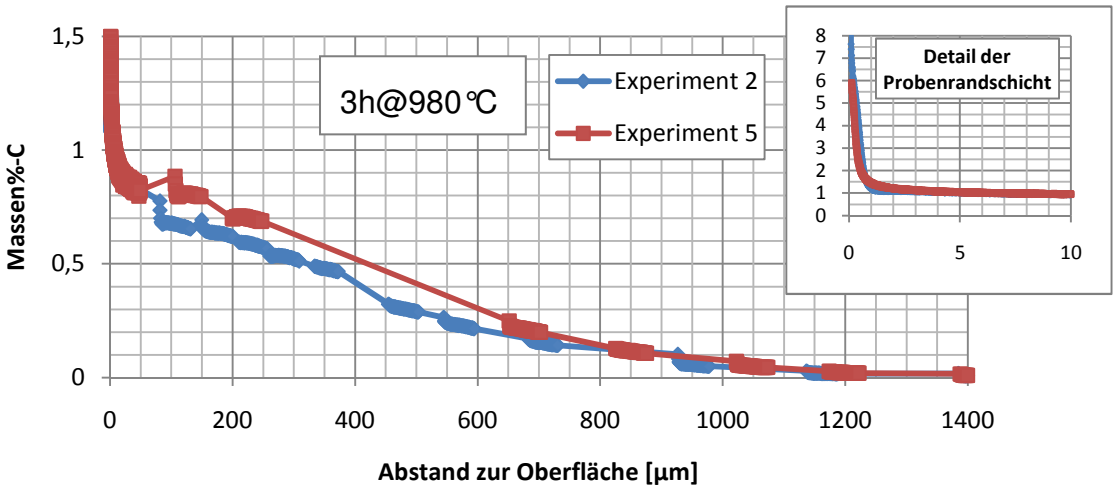


Abbildung 32: *C-Profile der Fe-Proben, aufgekohlt für 3h bei 980 °C*

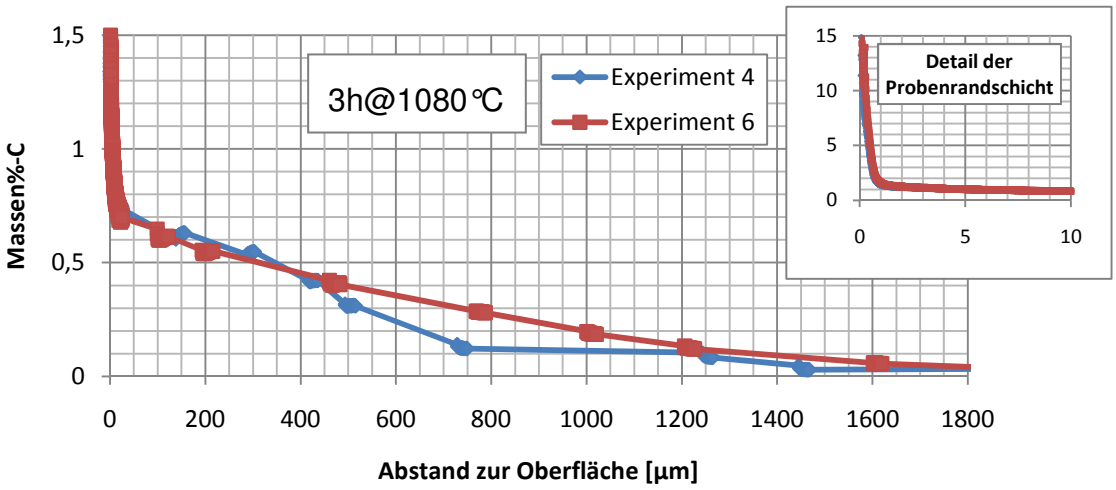


Abbildung 33: *C-Profile der Fe-Proben, aufgekohlt für 3h bei 1080 °C*

4.1.2 C-Profile der 17CrNi6-6 Proben

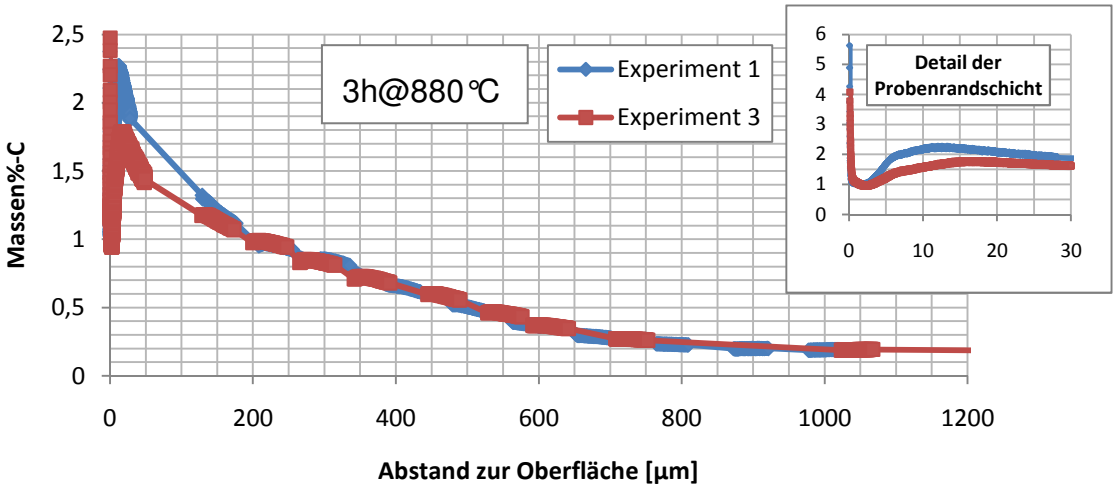


Abbildung 34: *C-Profile der 17CrNi6-6 Proben, aufgekohlt für 3h bei 880 °C*

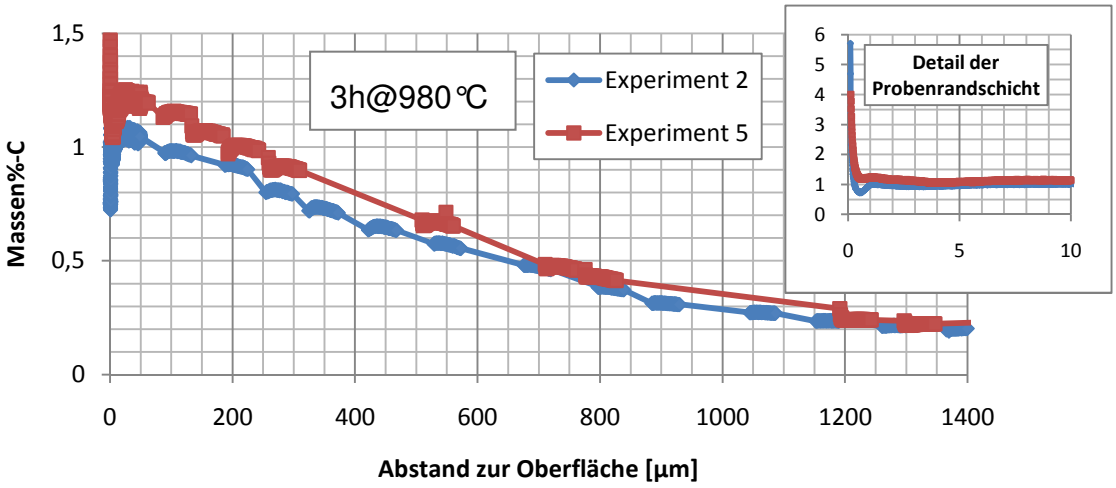


Abbildung 35: *C-Profile der 17CrNi6-6 Proben, aufgekohlt für 3h bei 980 °C*

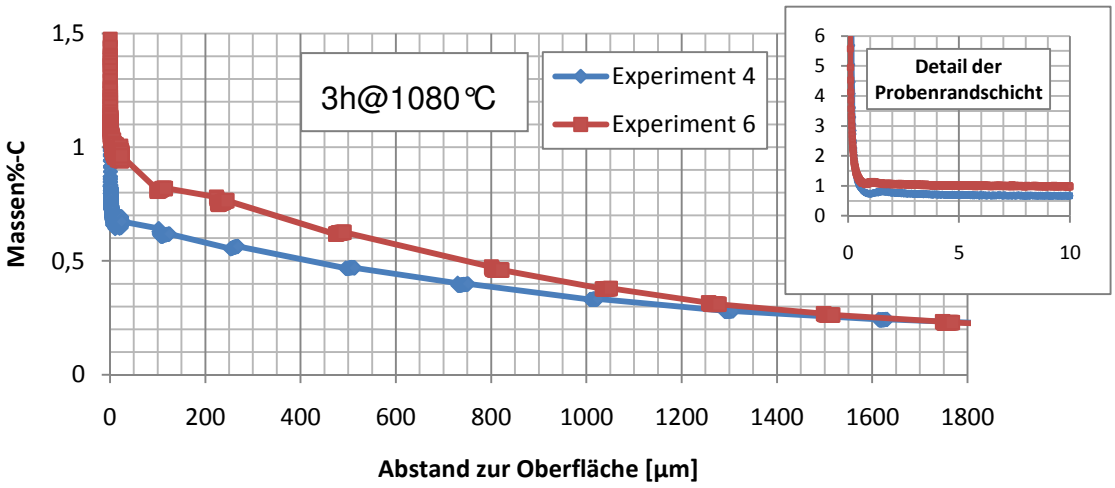


Abbildung 36: *C-Profile der 17CrNi6-6 Proben, aufgekohlt für 3h bei 1080 °C*

4.1.3 Härteprofile der Fe-Proben

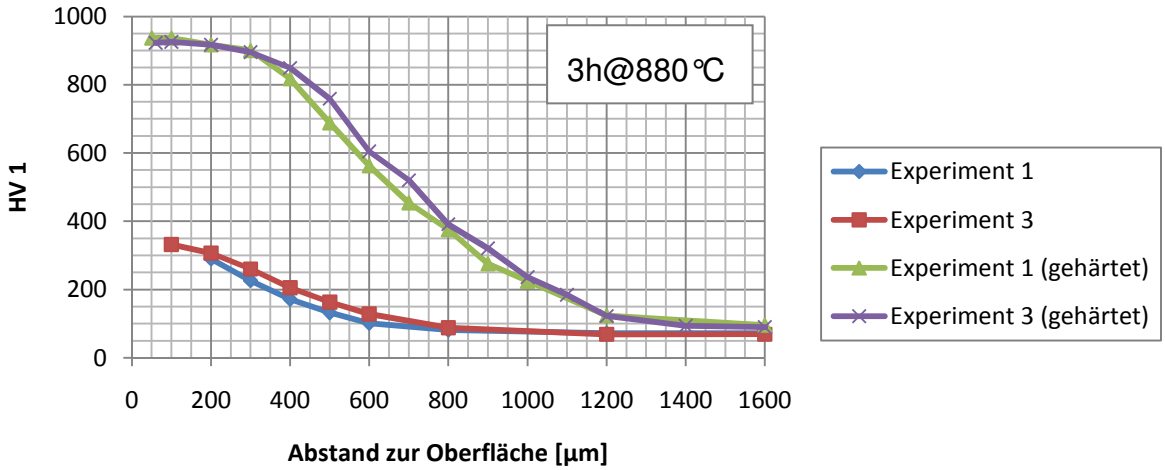


Abbildung 37: *Härteprofile der Fe-Proben, aufgekohlt für 3h bei 880 ℃*

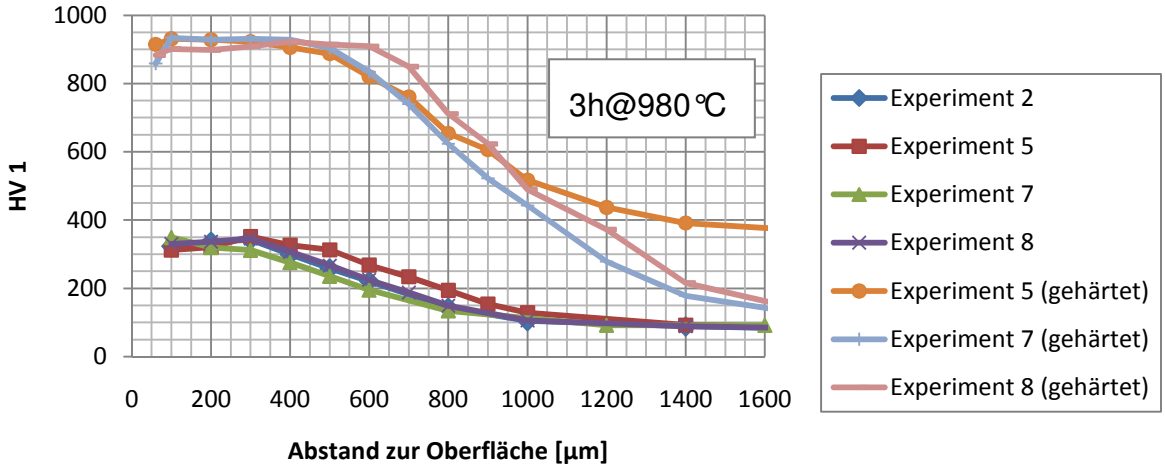


Abbildung 38: *Härteprofile der Fe-Proben, aufgekohlt für 3h bei 980 ℃*

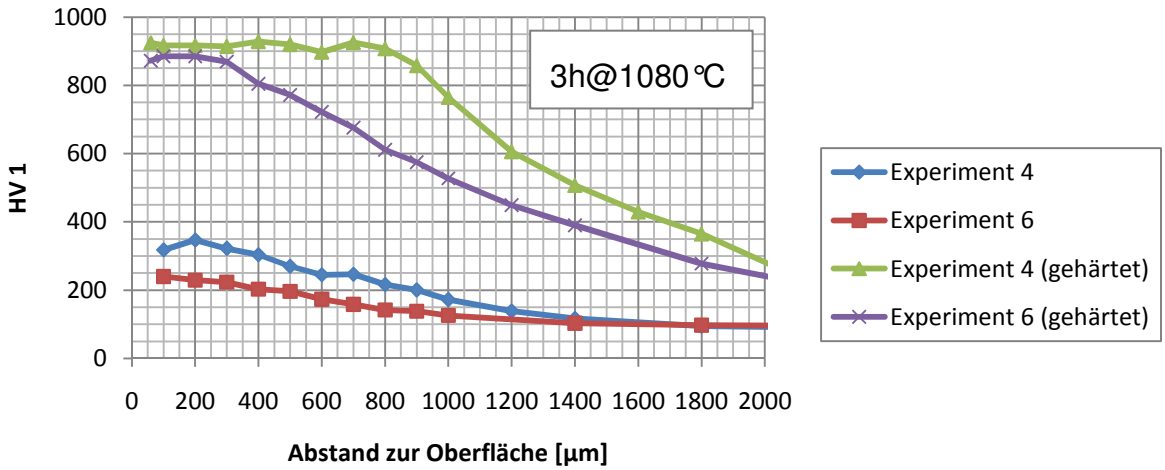


Abbildung 39: *Härteprofile der Fe-Proben, aufgekohlt für 3h bei 1080 ℃*

4.1.4 Härteprofile der 17CrNi6-6 Proben

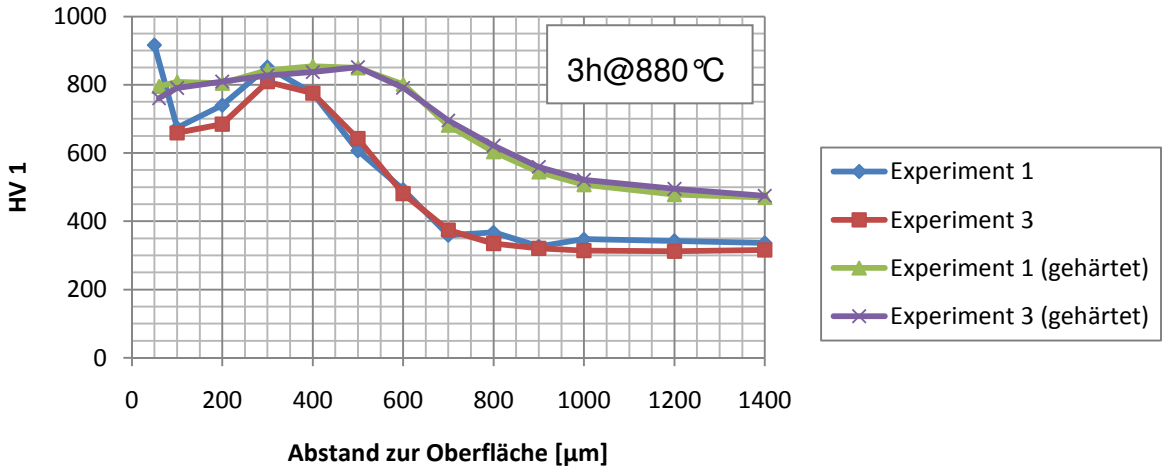


Abbildung 40: *Härteprofile der 17CrNi6-6 Proben, aufgekohlt für 3h bei 880℃*

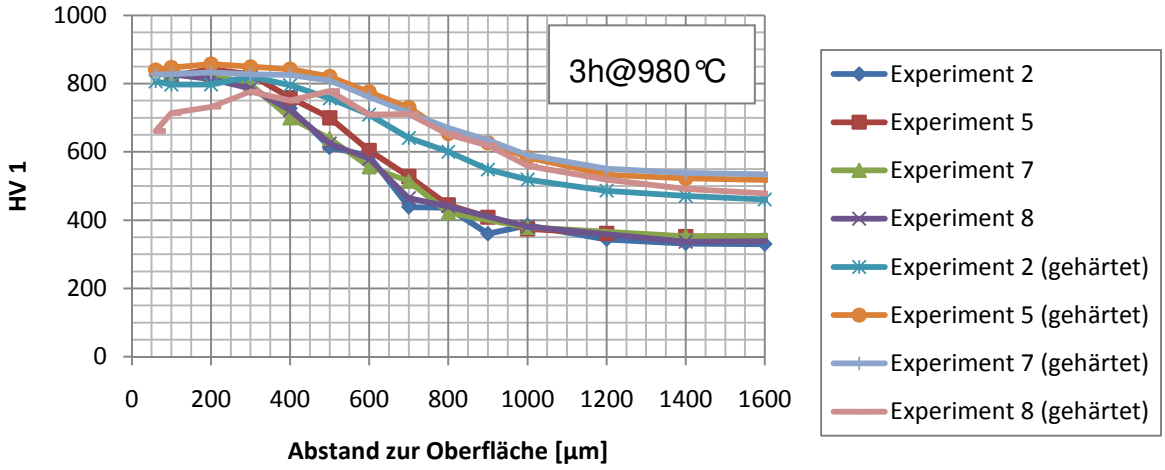


Abbildung 41: *Härteprofile der 17CrNi6-6 Proben, aufgekohlt für 3h bei 980℃*

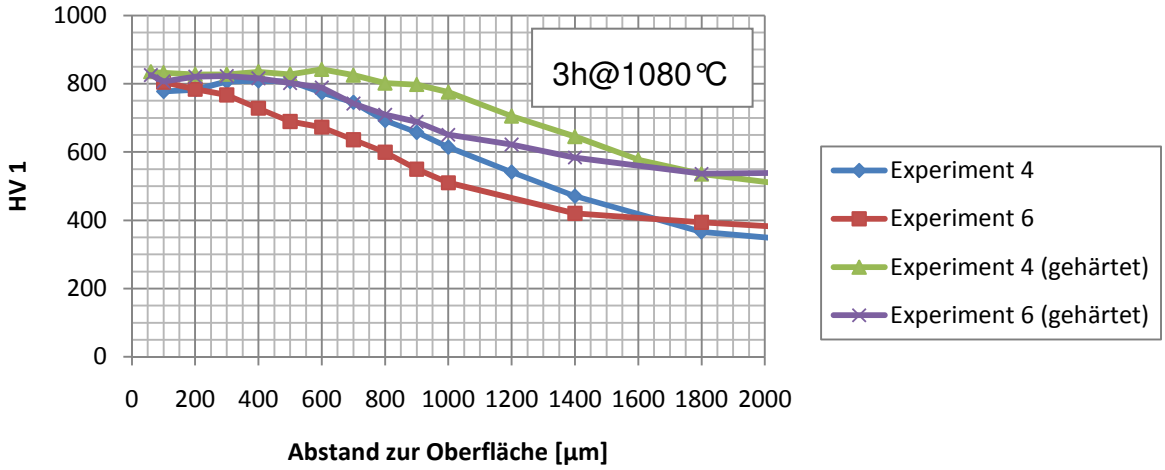


Abbildung 42: *Härteprofile der 17CrNi6-6 Proben, aufgekohlt für 3h bei 1080℃*

4.1.5 Ergebnisse der Fe-Folien-Analyse

Oberfläche	Erhaltene Messwerte [Massen%-C]								Mittel-Wert
880 °C									
	Experiment 1		Experiment 3						
Gereinigt	2,125	2,516	1,857	1,870					2,092
Geschliffen	1,280	1,292	1,301	1,344					1,305
980 °C									
	Experiment 2		Experiment 5		Experiment 7		Experiment 8		
Gereinigt	1,955	1,907	2,034	1,996	2,003	1,993	2,154	1,807	1,981
Geschliffen	1,530	1,546	1,580	1,565	1,402	1,408	1,537	1,497	1,508
1080 °C									
	Experiment 4		Experiment 6						
Gereinigt	2,086	2,075	2,310	2,343					2,203
Geschliffen	1,855	1,839	1,712	1,862					1,817

Tabelle 5: *Ergebnisse der Fe-Folien-Analyse mit LECO*

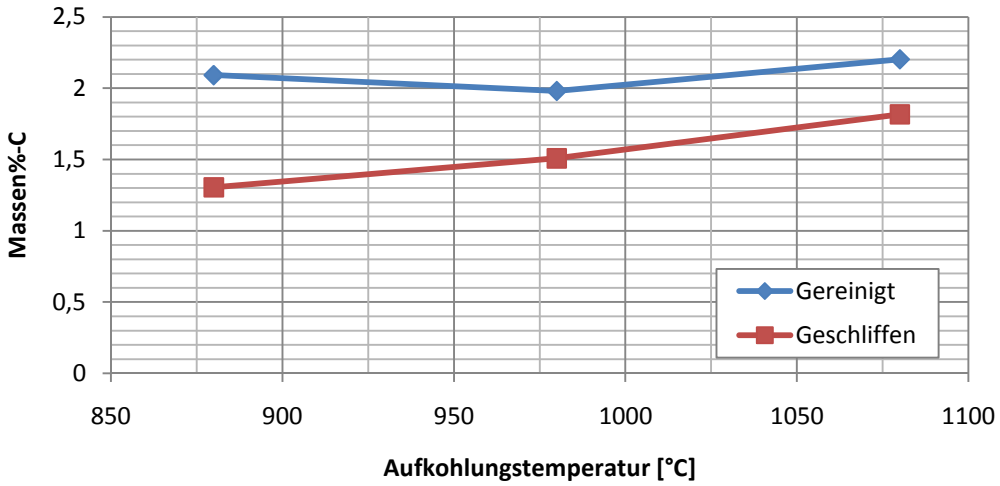


Abbildung 43: *Darstellung der, nach der Oberflächenbehandlung eingeteilten, gemittelten Messwerte der Fe-Folien-Analyse über die Aufkohlungstemperatur*

4.1.6 Gefügestrukturen der Fe-Proben

Fe-3h@880 °C; Experiment 1

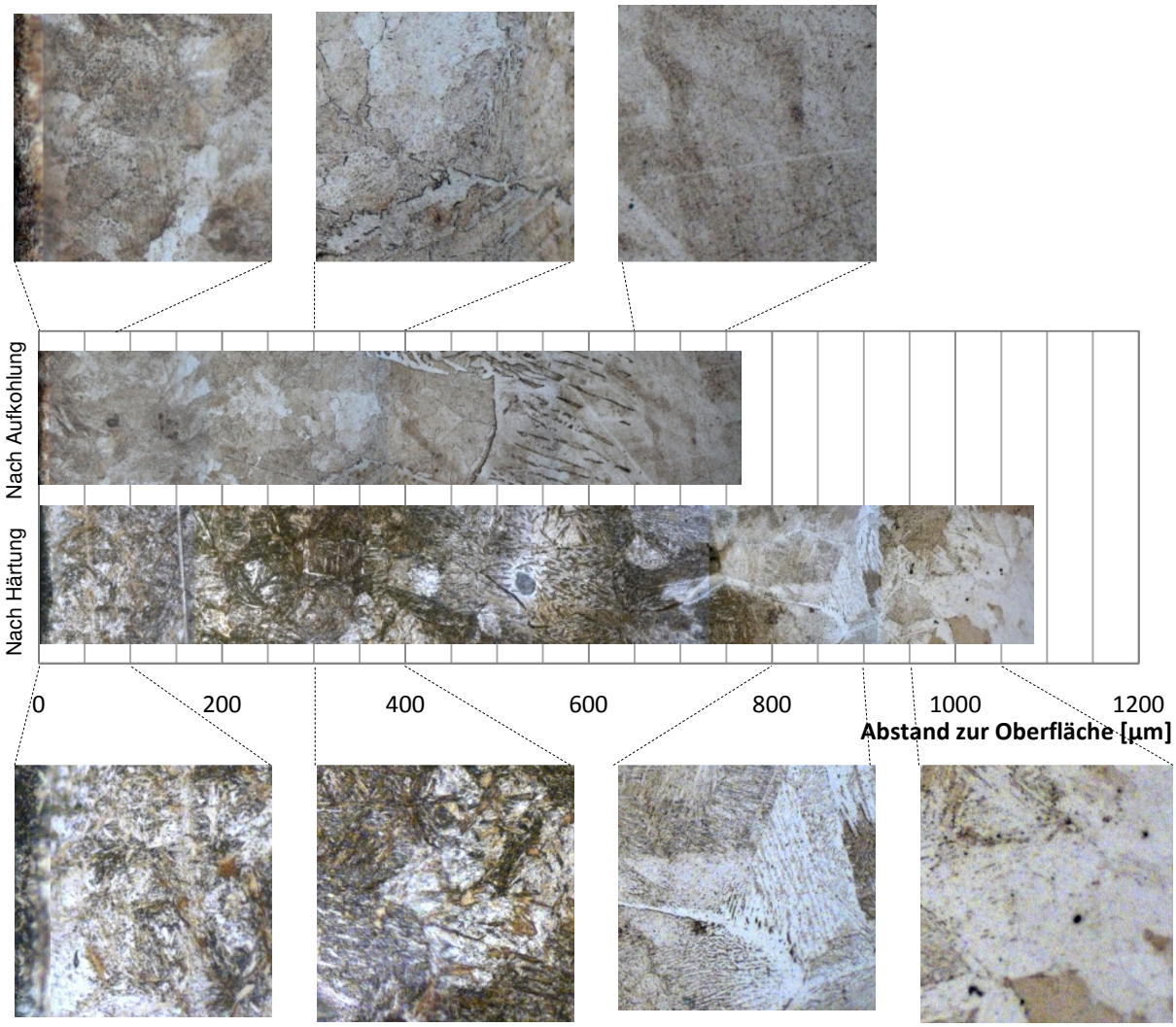


Abbildung 44: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 1, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

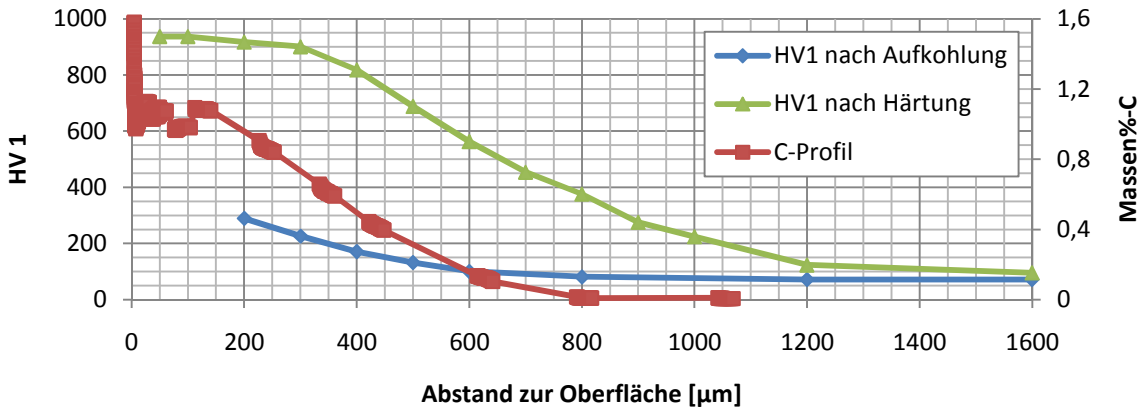


Abbildung 45: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 1*

Fe-3h@880℃; Experiment 3

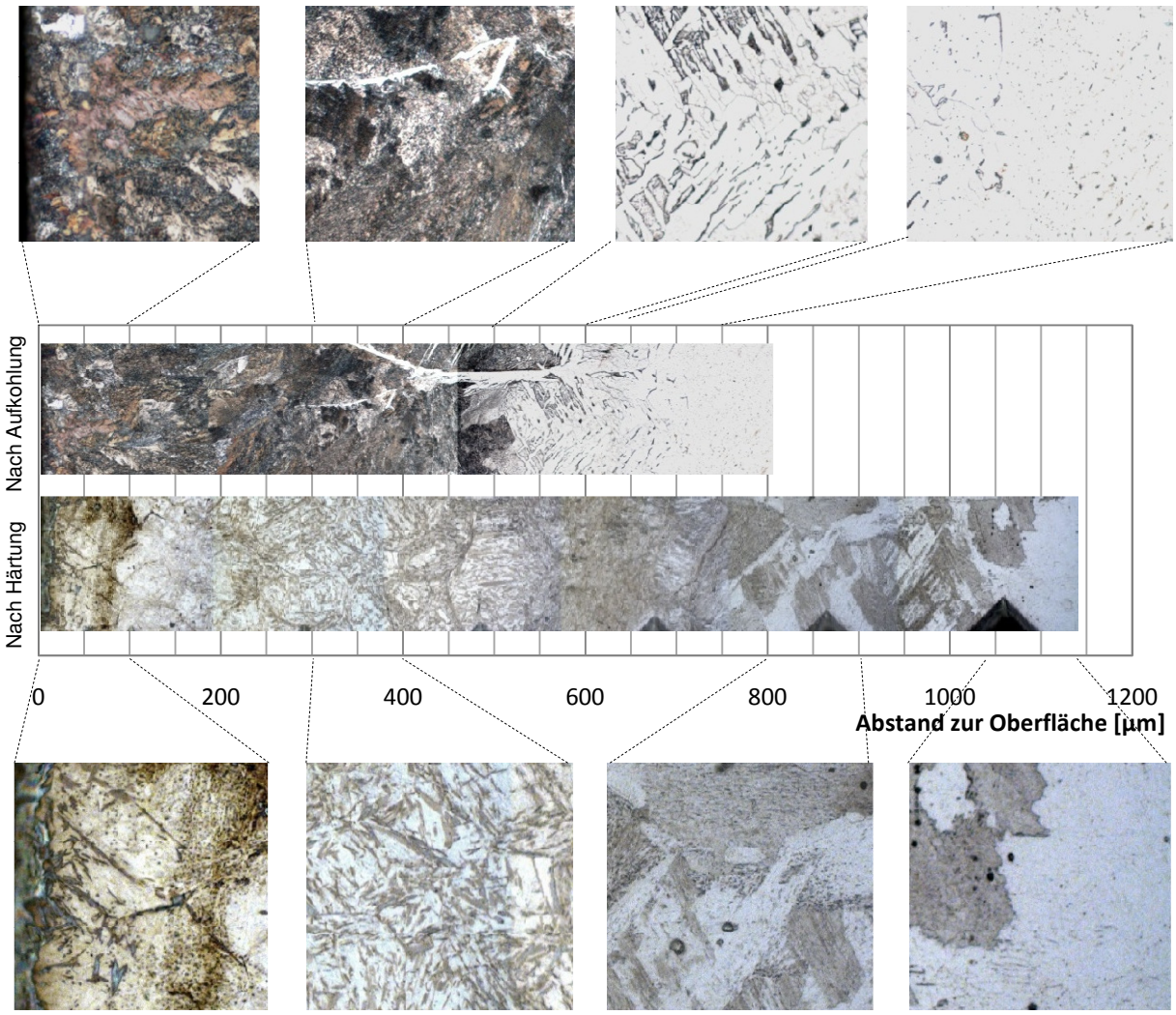


Abbildung 46: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 3, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

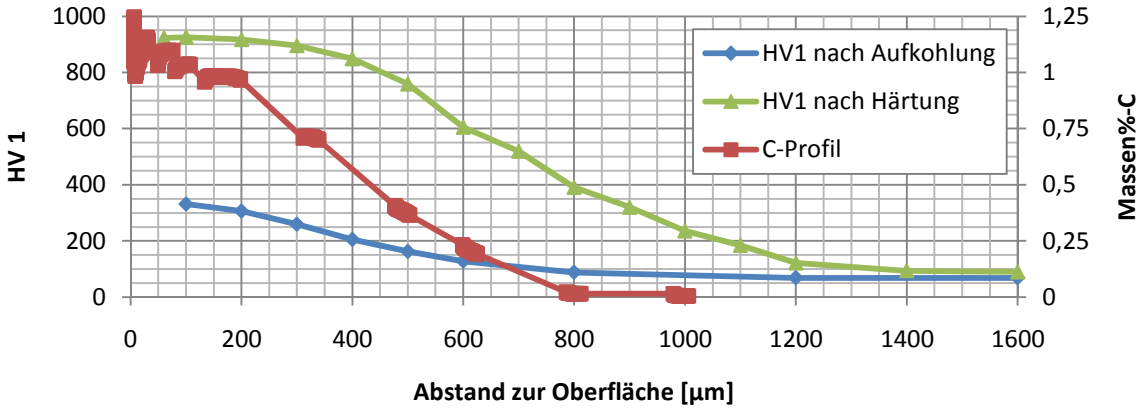


Abbildung 47: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 3*

Fe-3h@980℃; Experiment 2

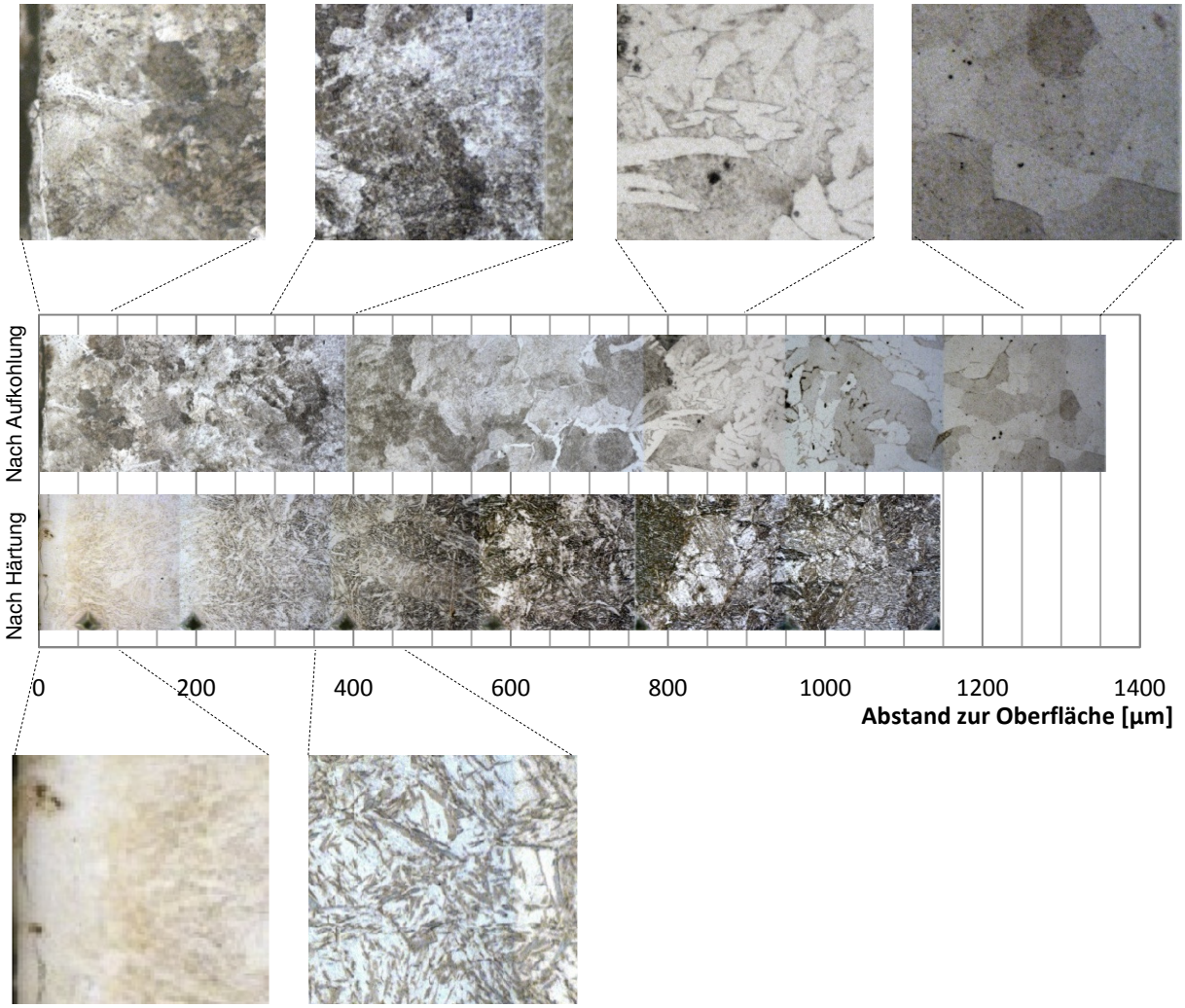


Abbildung 48: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 2, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

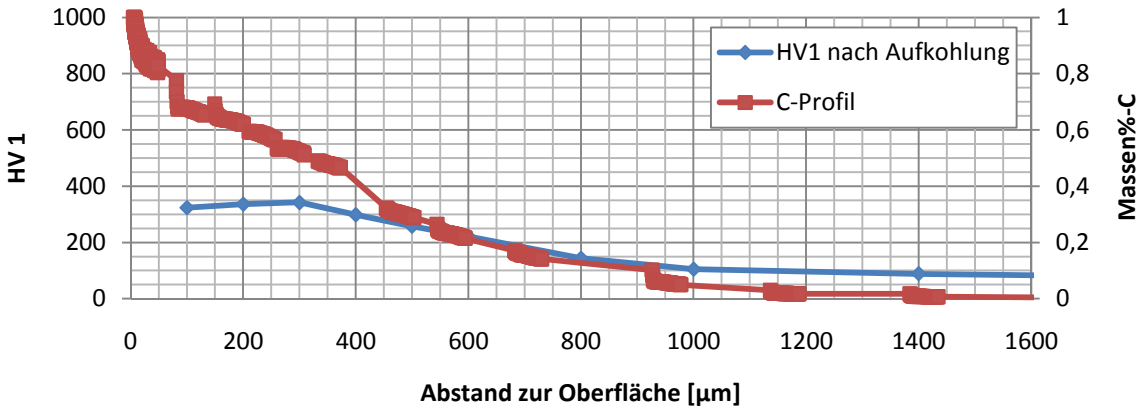


Abbildung 49: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 2*

Fe-3h@980°C; Experiment 5

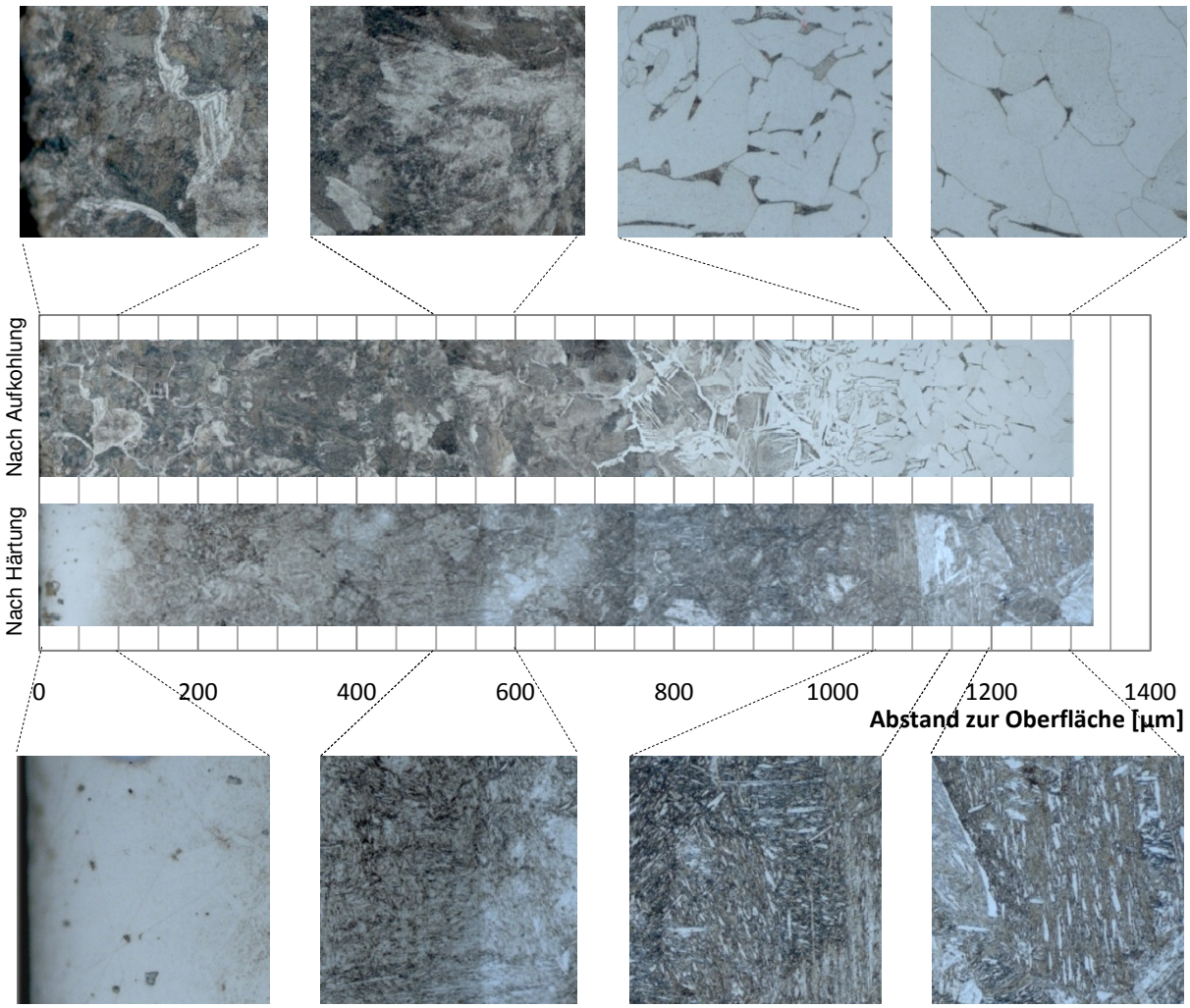


Abbildung 50: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 5, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

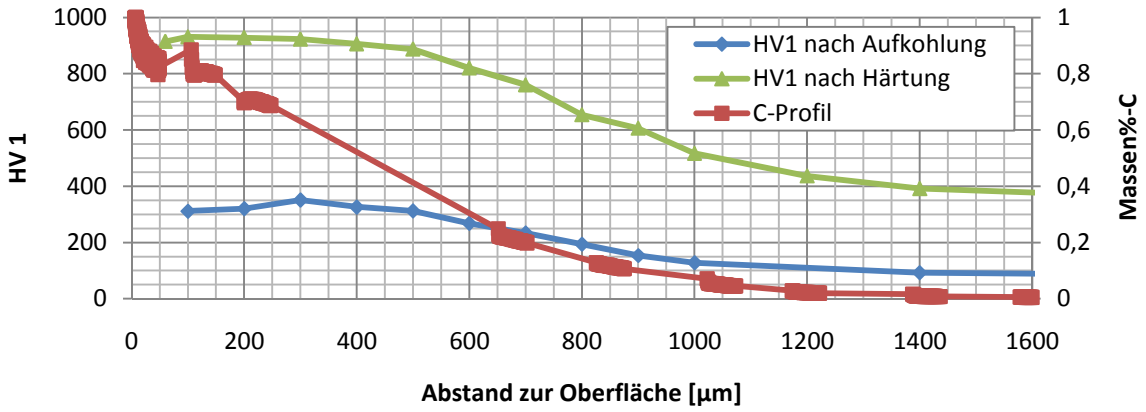


Abbildung 51: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 5*

Fe-3h@980°C; Experiment 7

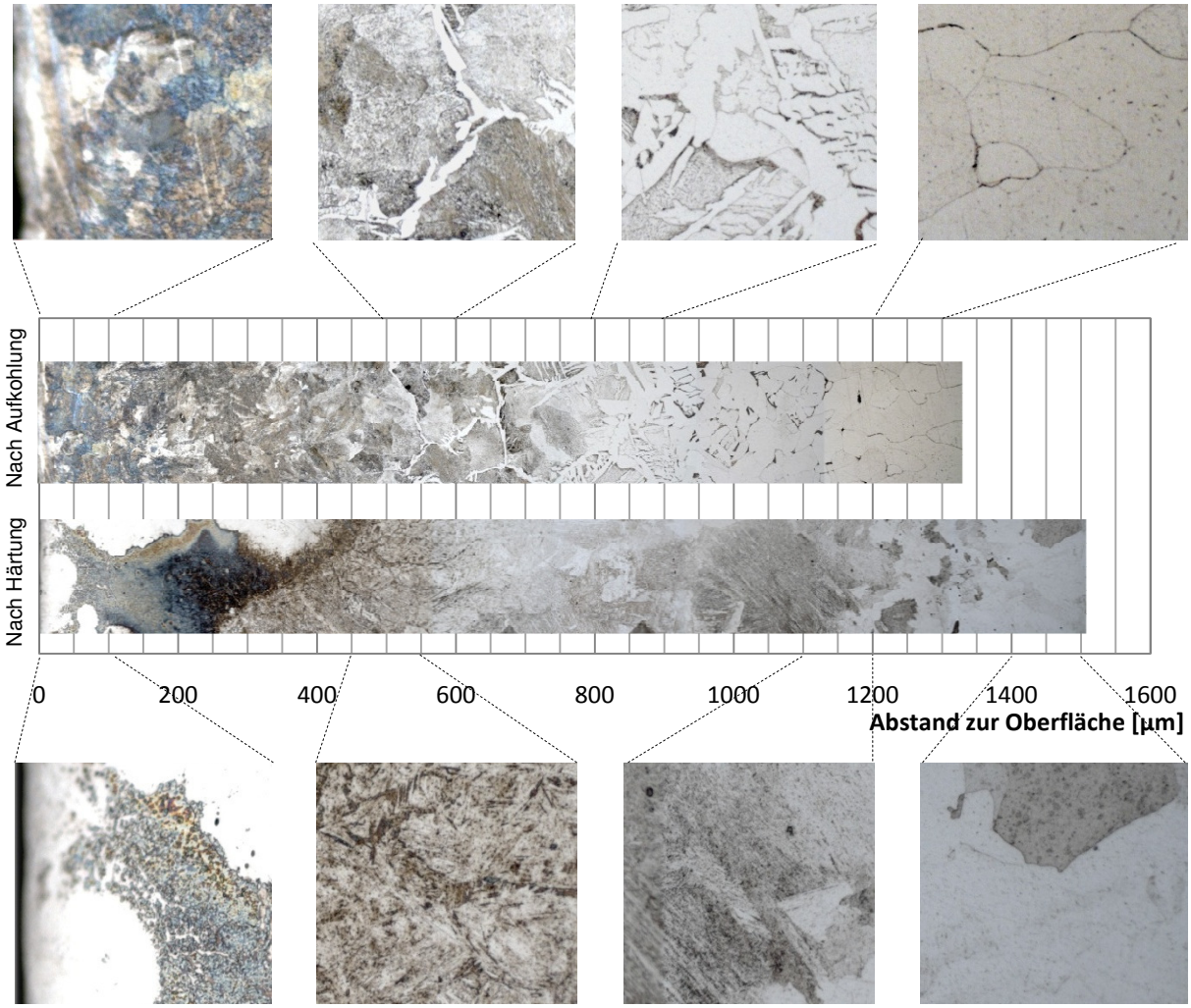


Abbildung 52: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 7, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

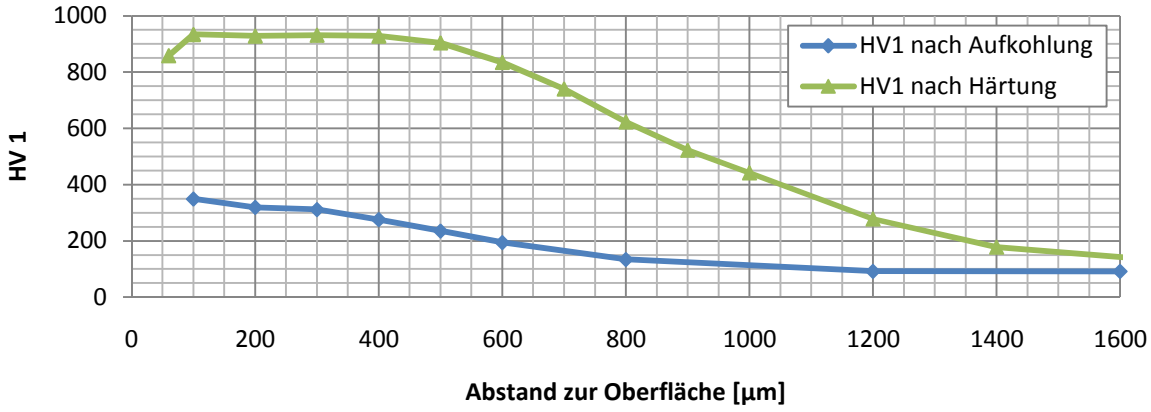


Abbildung 53: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 7*

Fe-3h@980°C; Experiment 8

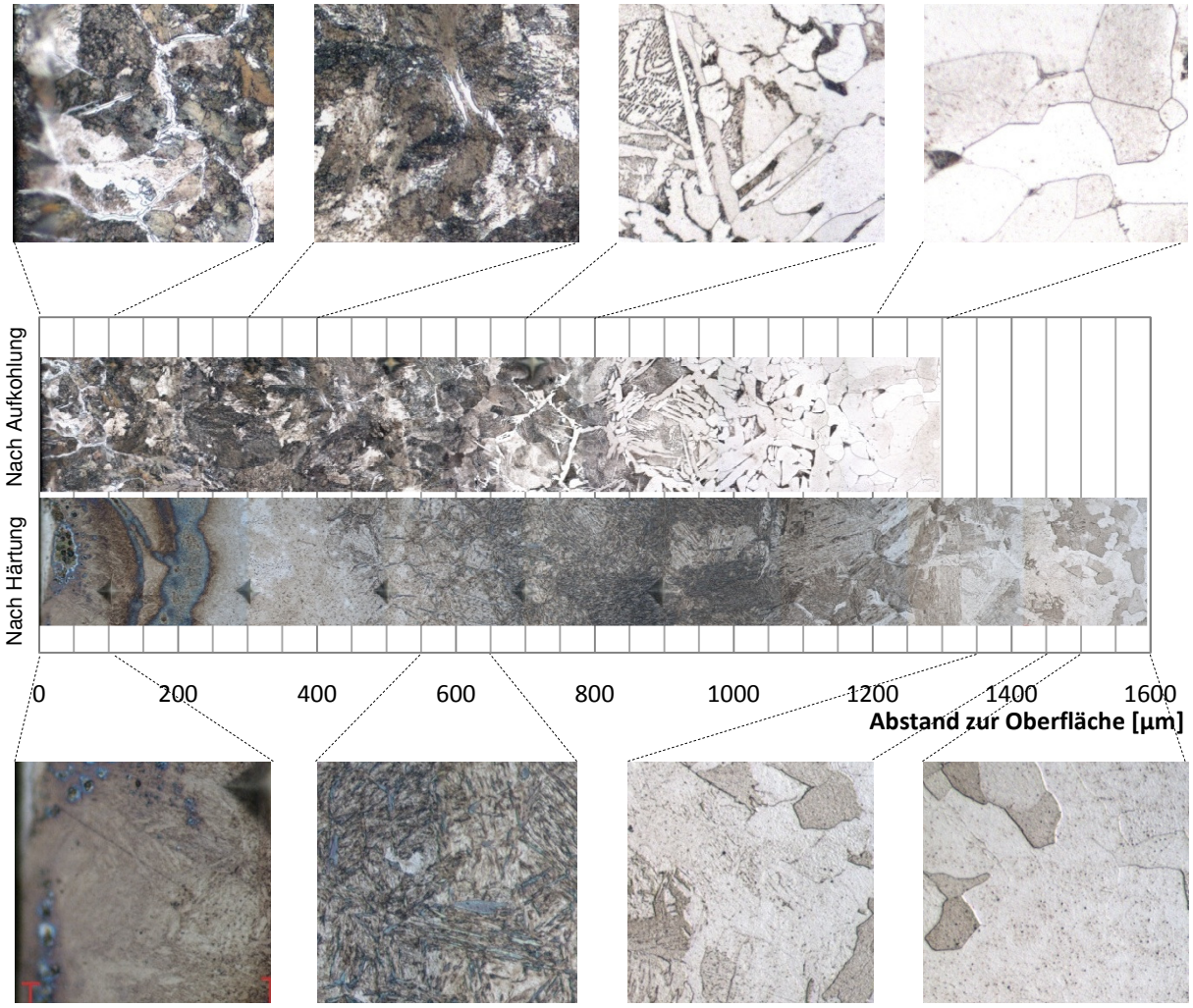


Abbildung 54: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 8, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

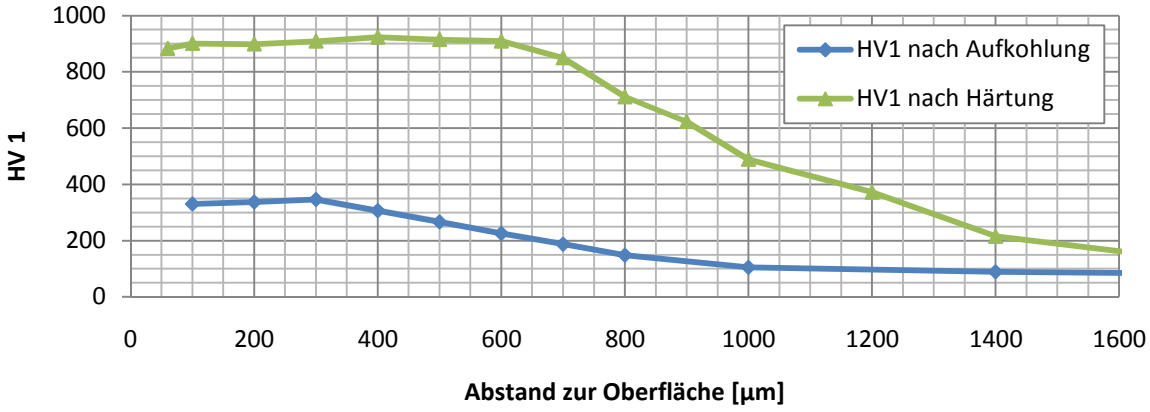


Abbildung 55: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 8*

Fe-3h@1080°C; Experiment 4

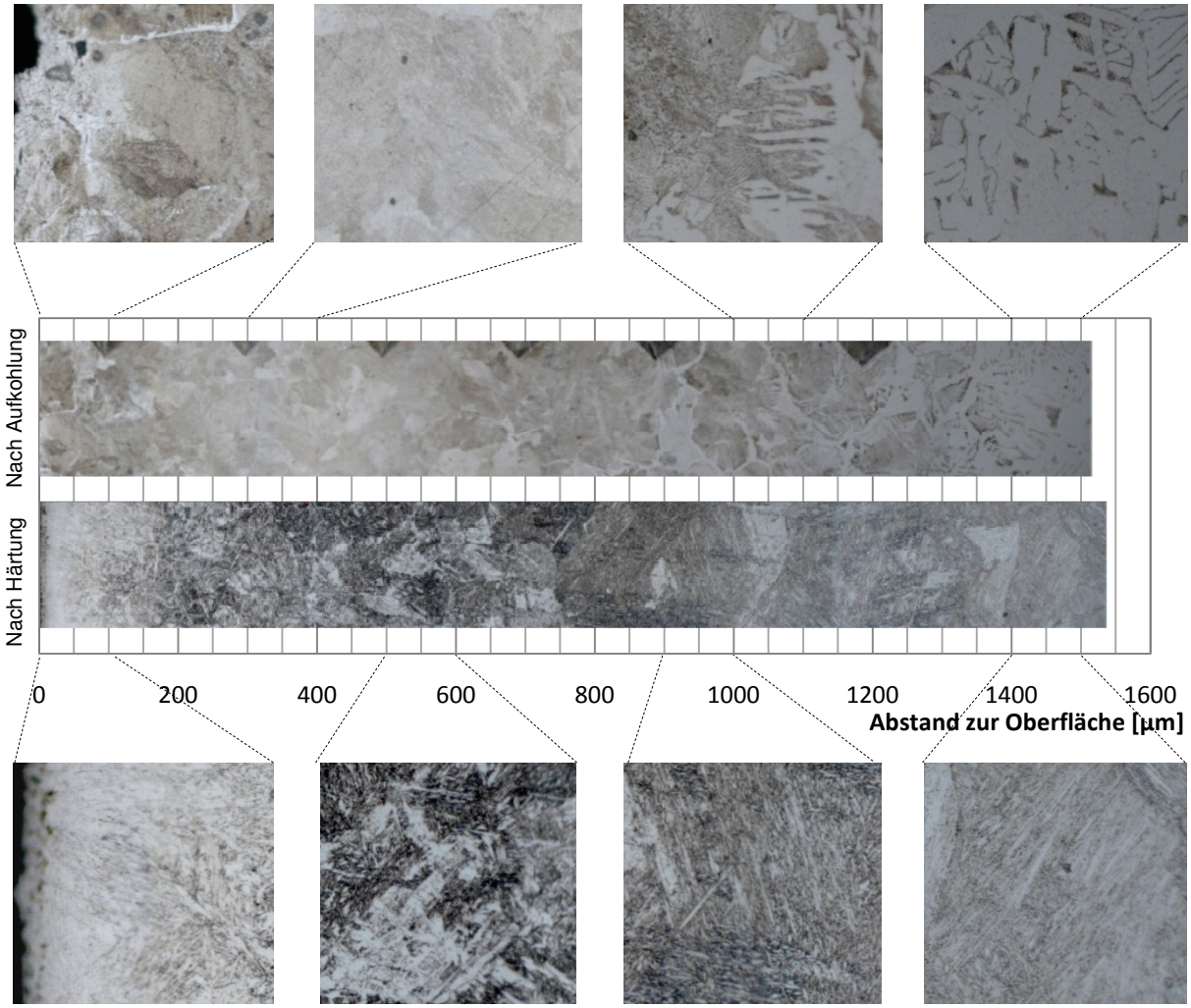


Abbildung 56: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 4, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

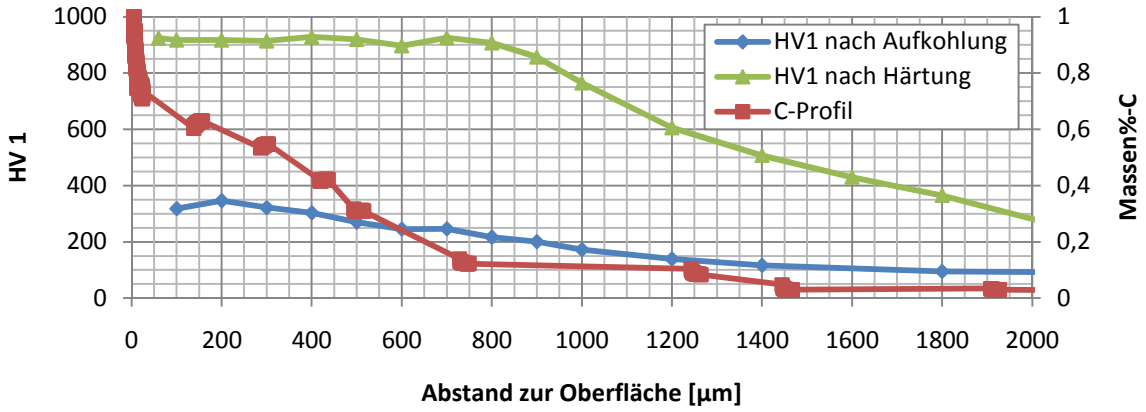


Abbildung 57: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 4*

Fe-3h@1080°C; Experiment 6

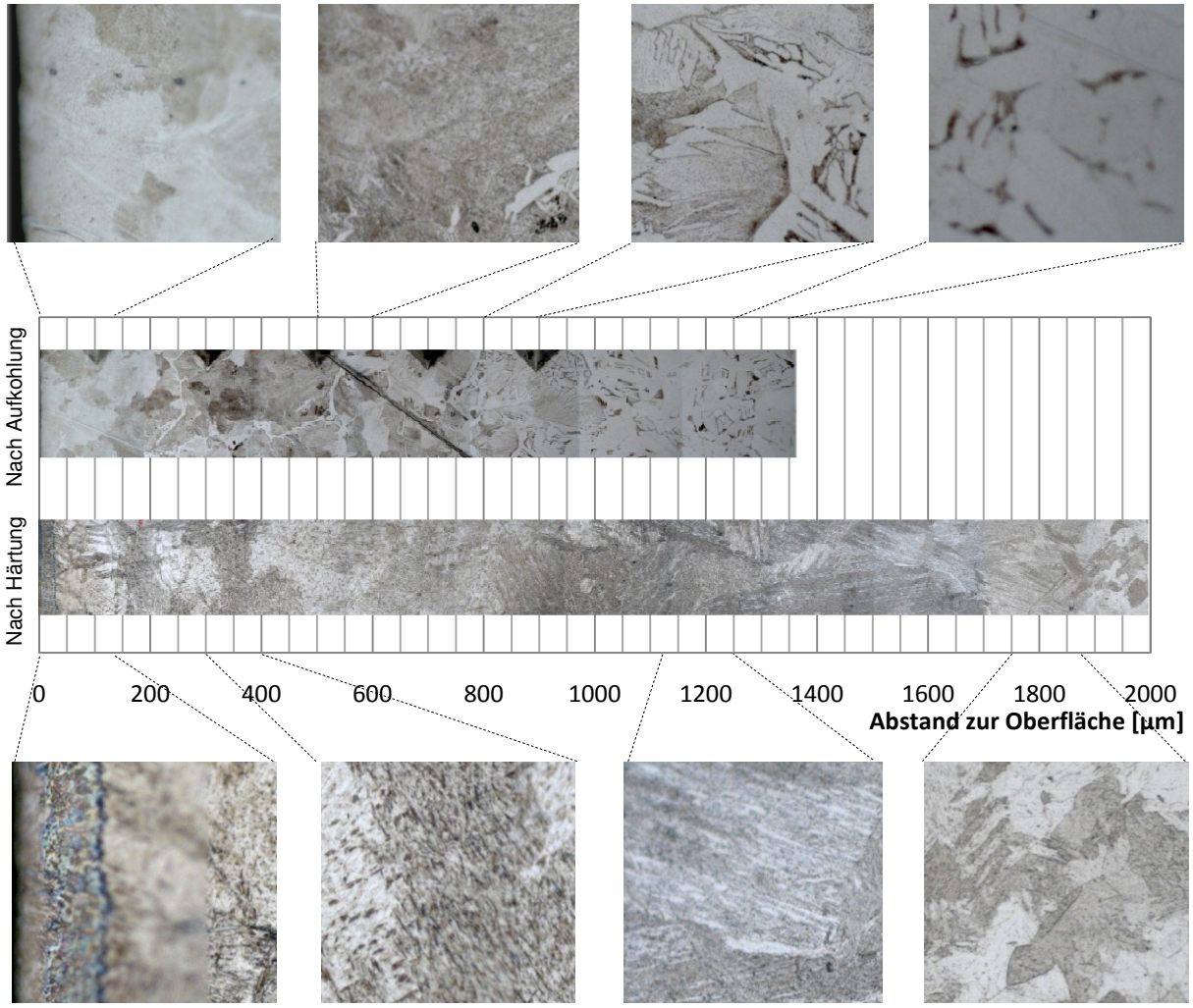


Abbildung 58: *Gefügestruktur der Fe-Probe aus Experiment 6, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

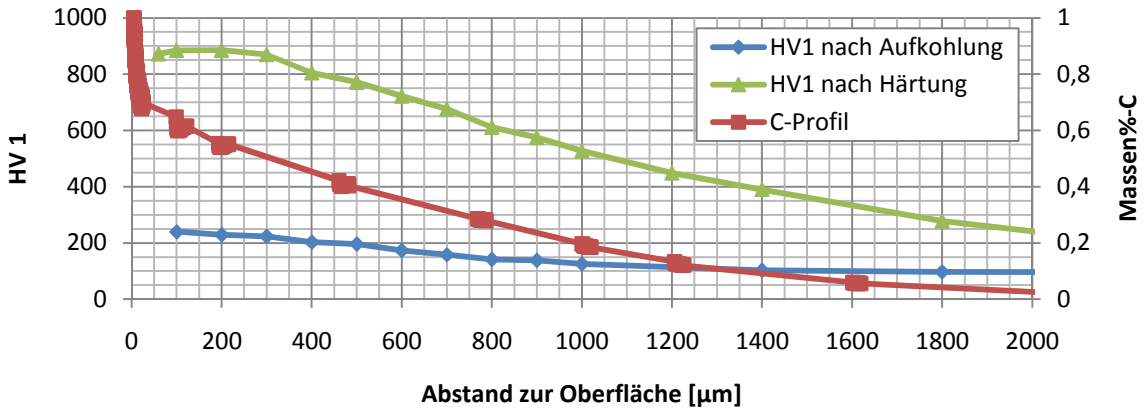


Abbildung 59: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 6*

4.1.7 Gefügestrukturen der 17CrNi6-6 Proben

17CrNi6-6 3h@880°C; Experiment 1

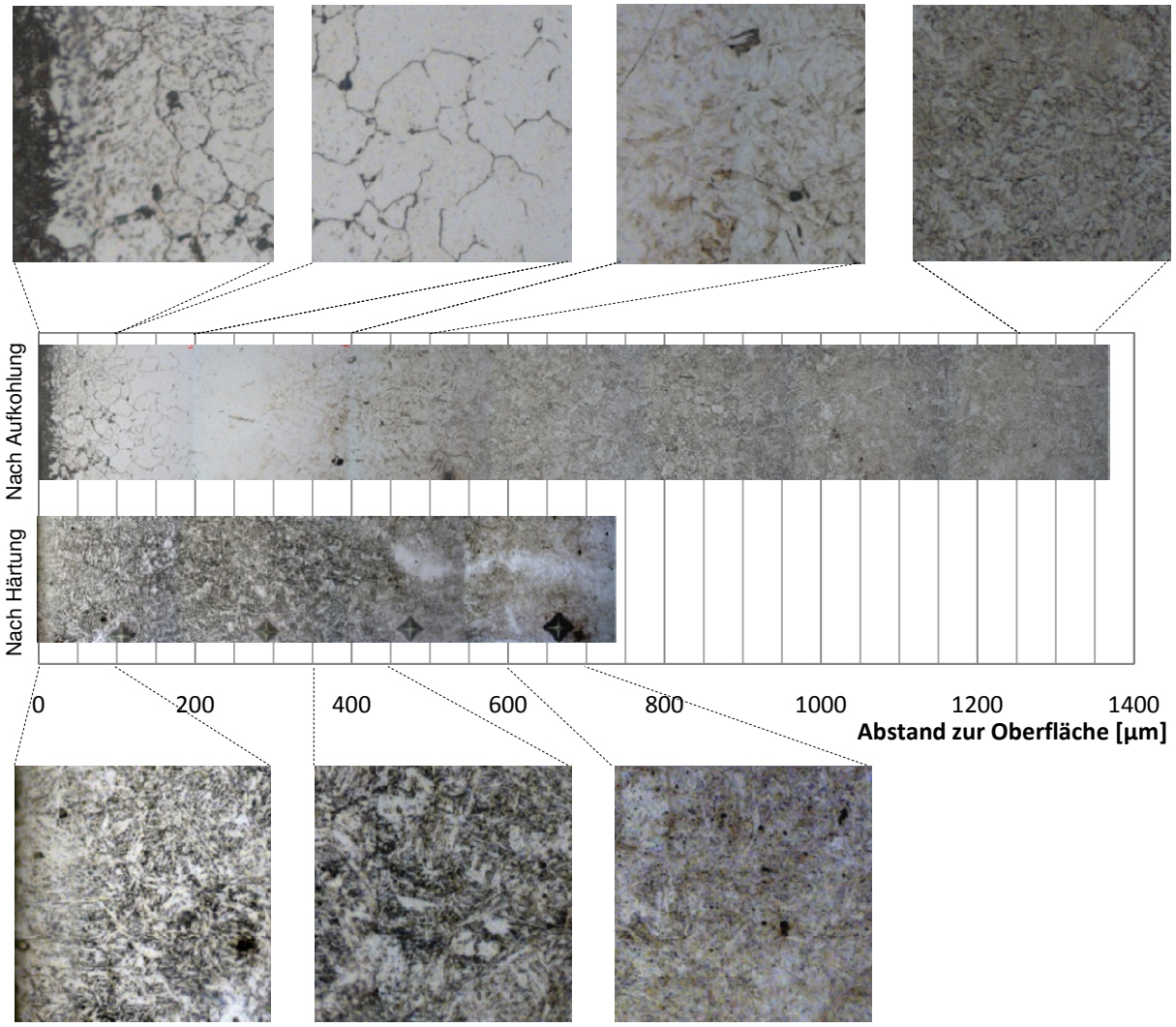


Abbildung 60: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 1, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

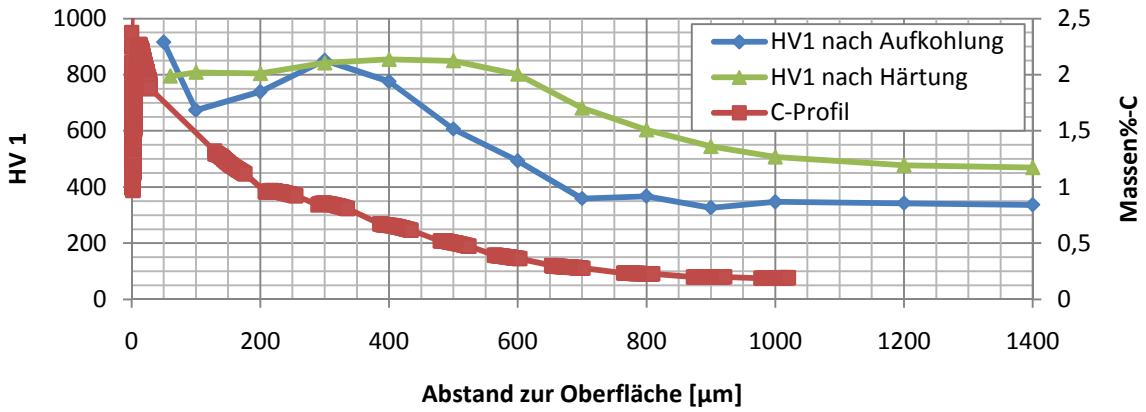


Abbildung 61: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 1*

17CrNi6-6 3h@880°C; Experiment 3

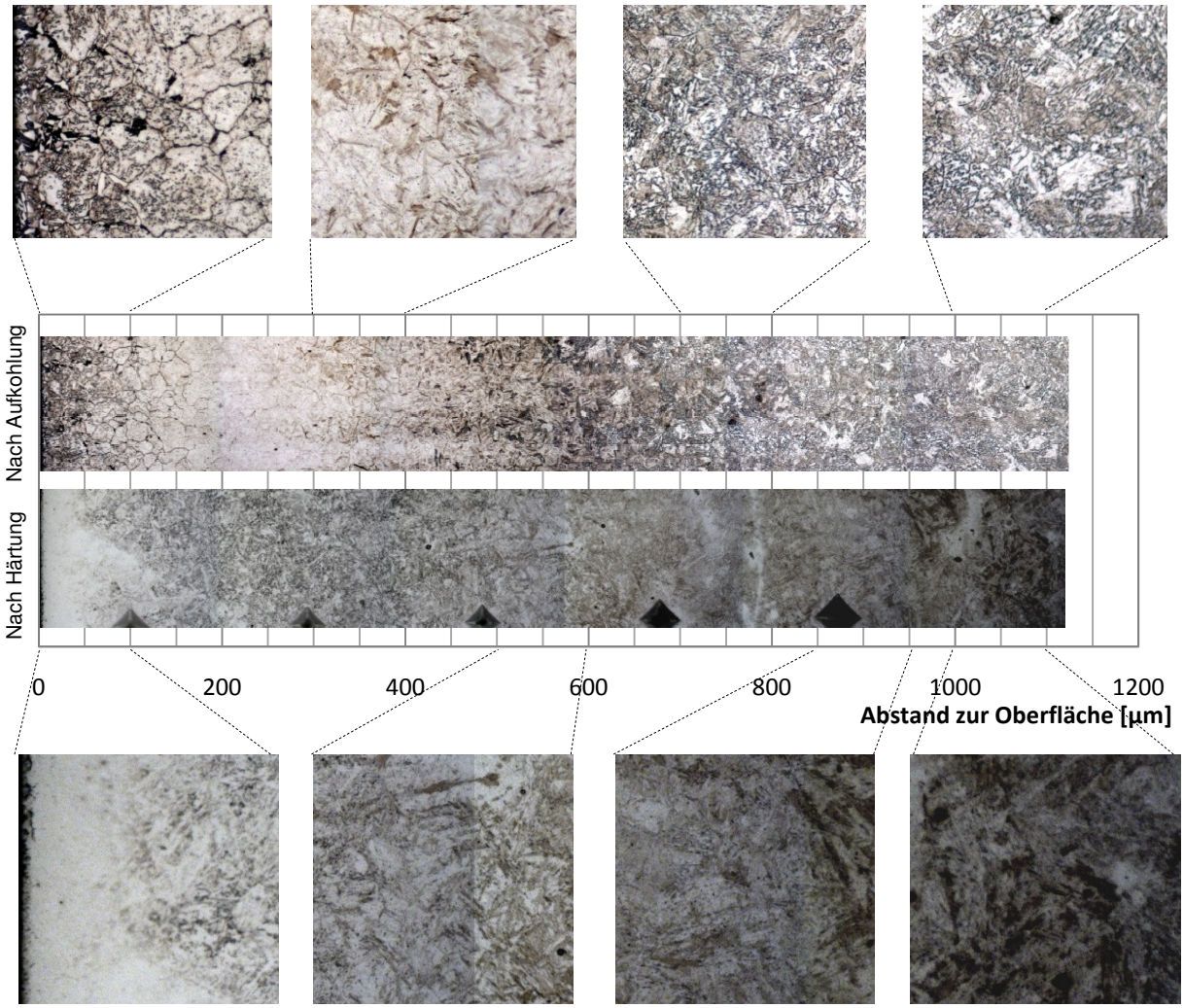


Abbildung 62: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 3, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

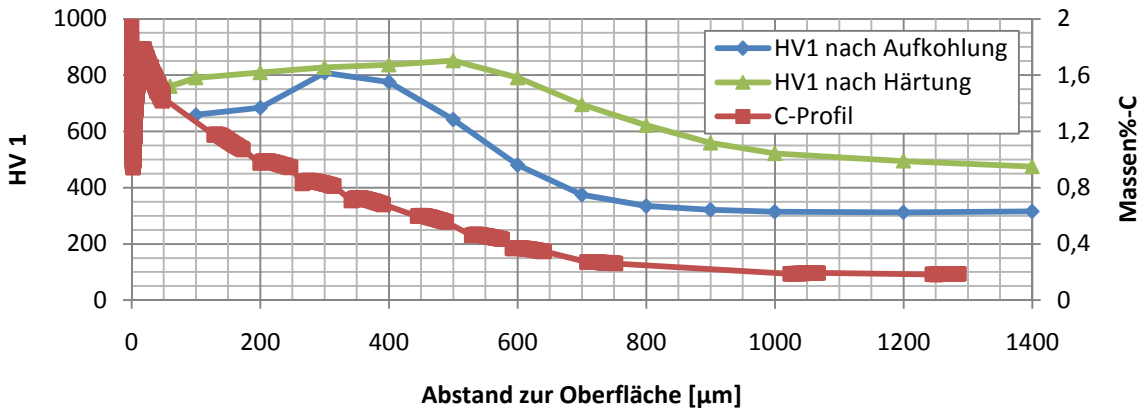


Abbildung 63: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 3*

17CrNi6-6 3h@980°C; Experiment 2

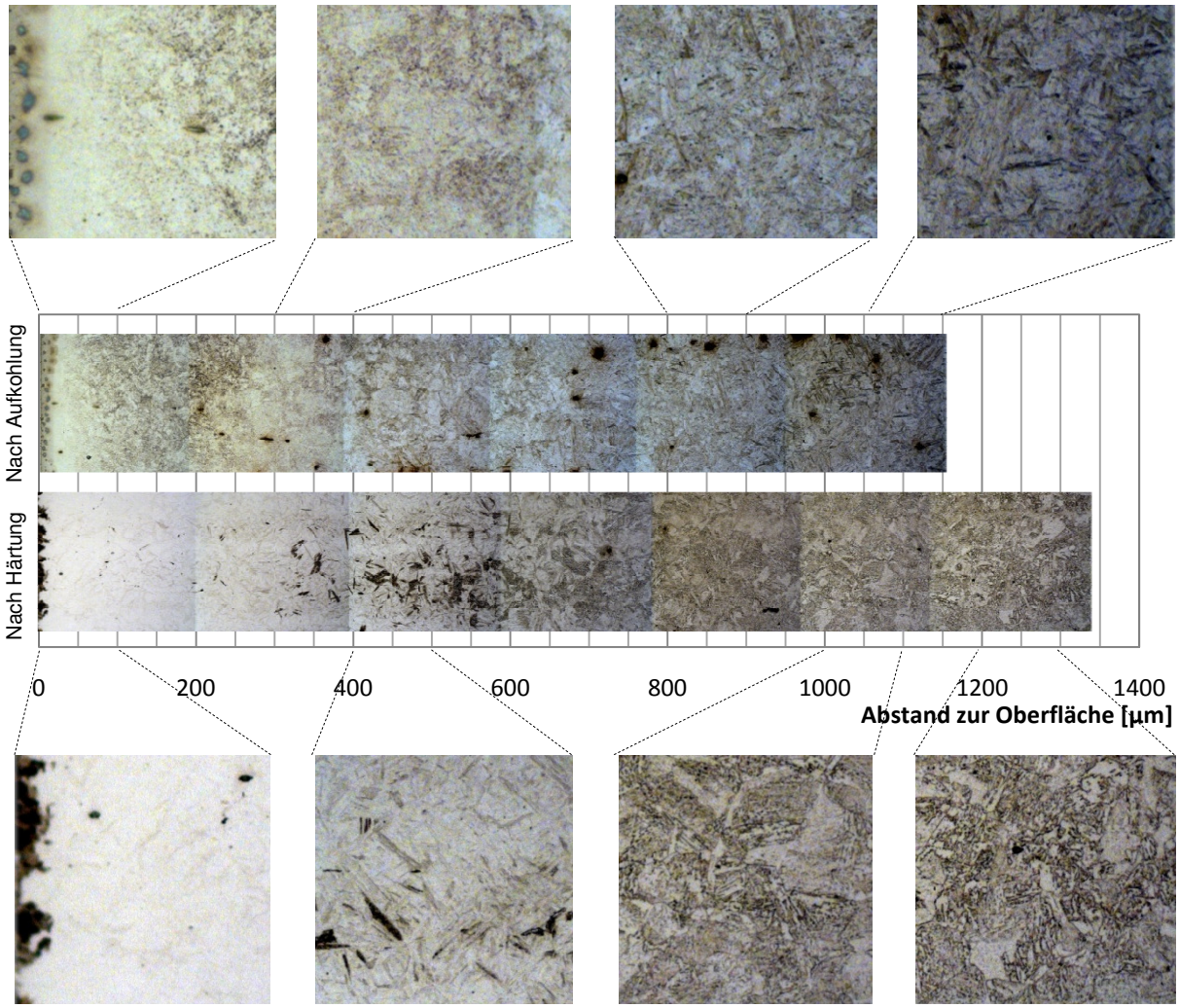


Abbildung 64: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 2, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

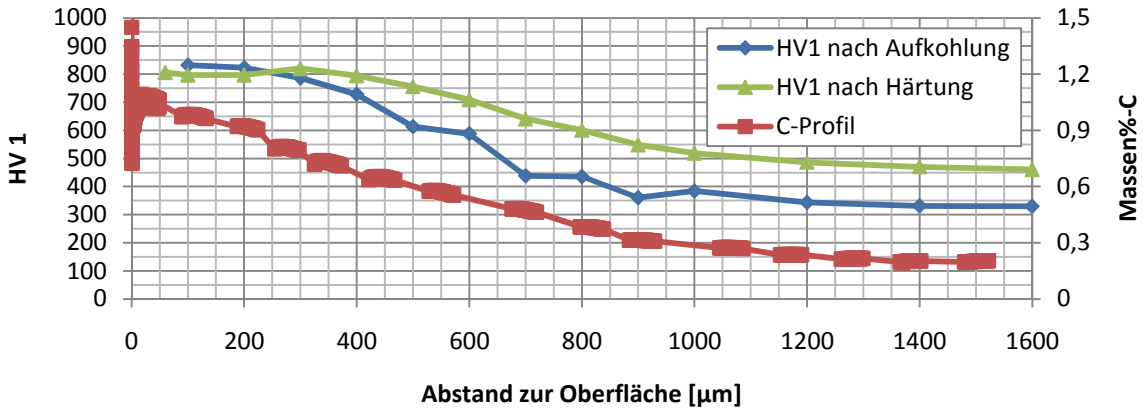


Abbildung 65: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 2*

17CrNi6-6 3h@980°C; Experiment 5

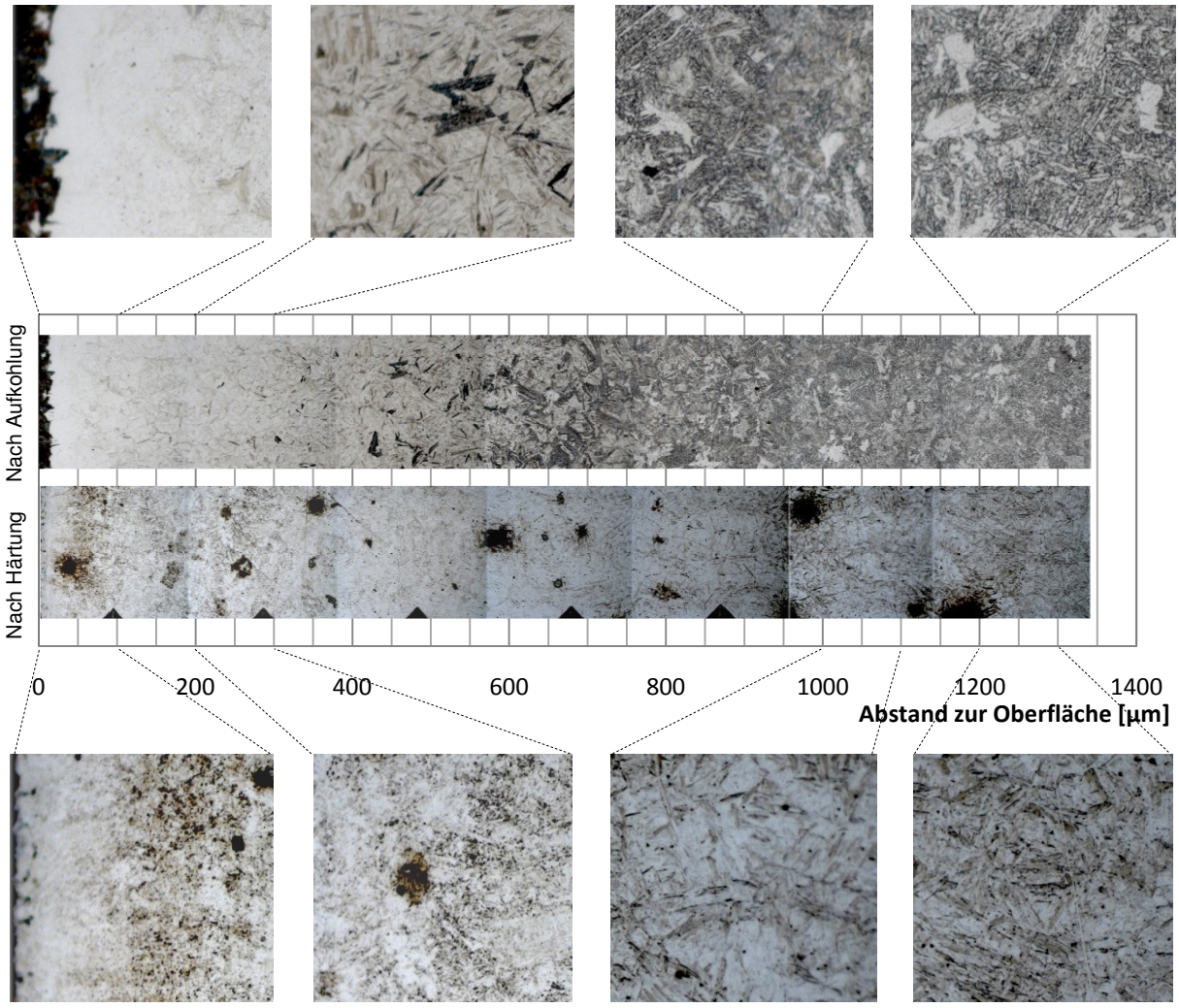


Abbildung 66: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 5, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

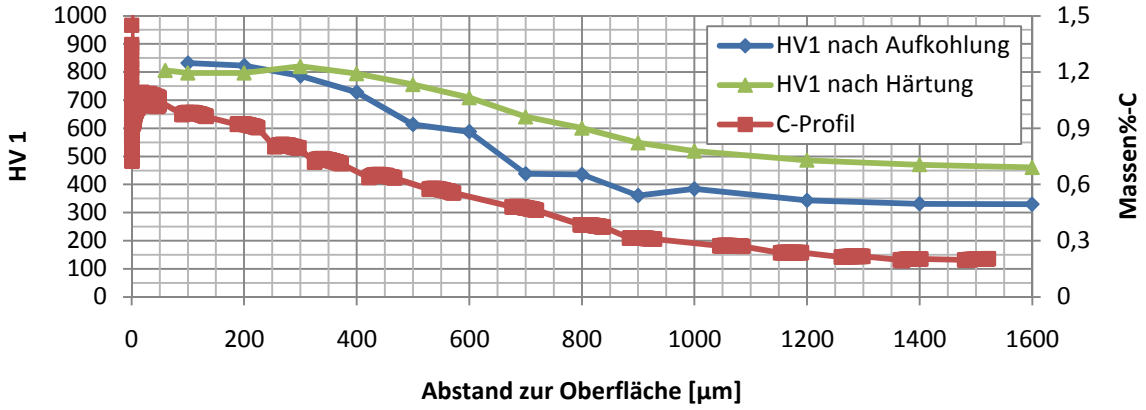


Abbildung 67: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 5*

17CrNi6-6 3h@980°C; Experiment 7

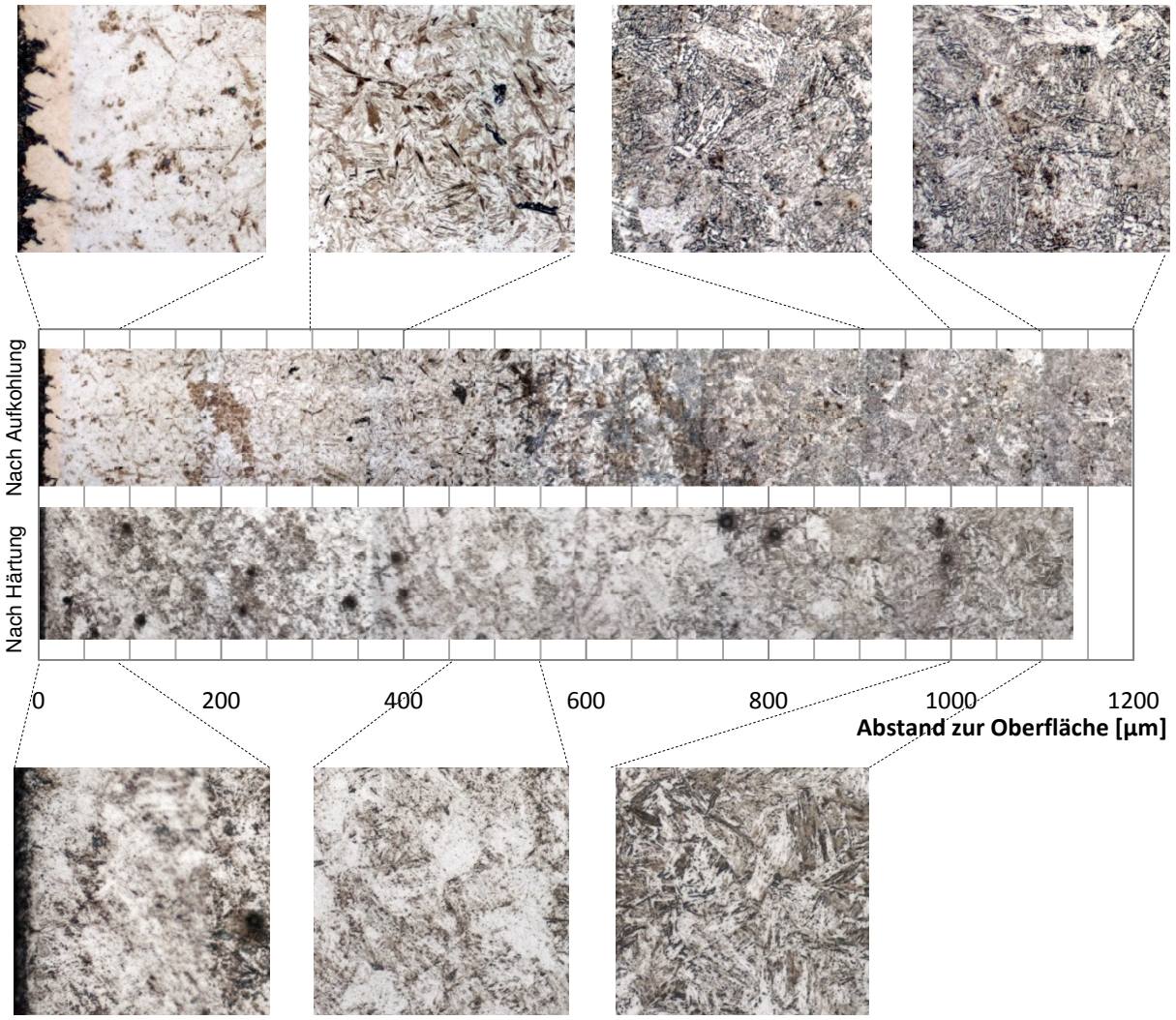


Abbildung 68: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 7, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

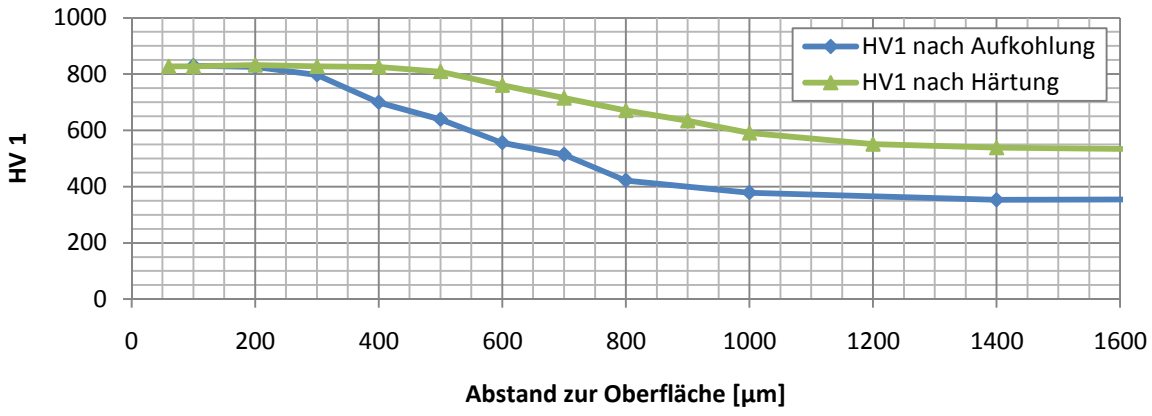


Abbildung 69: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 7*

17CrNi6-6 3h@980°C; Experiment 8

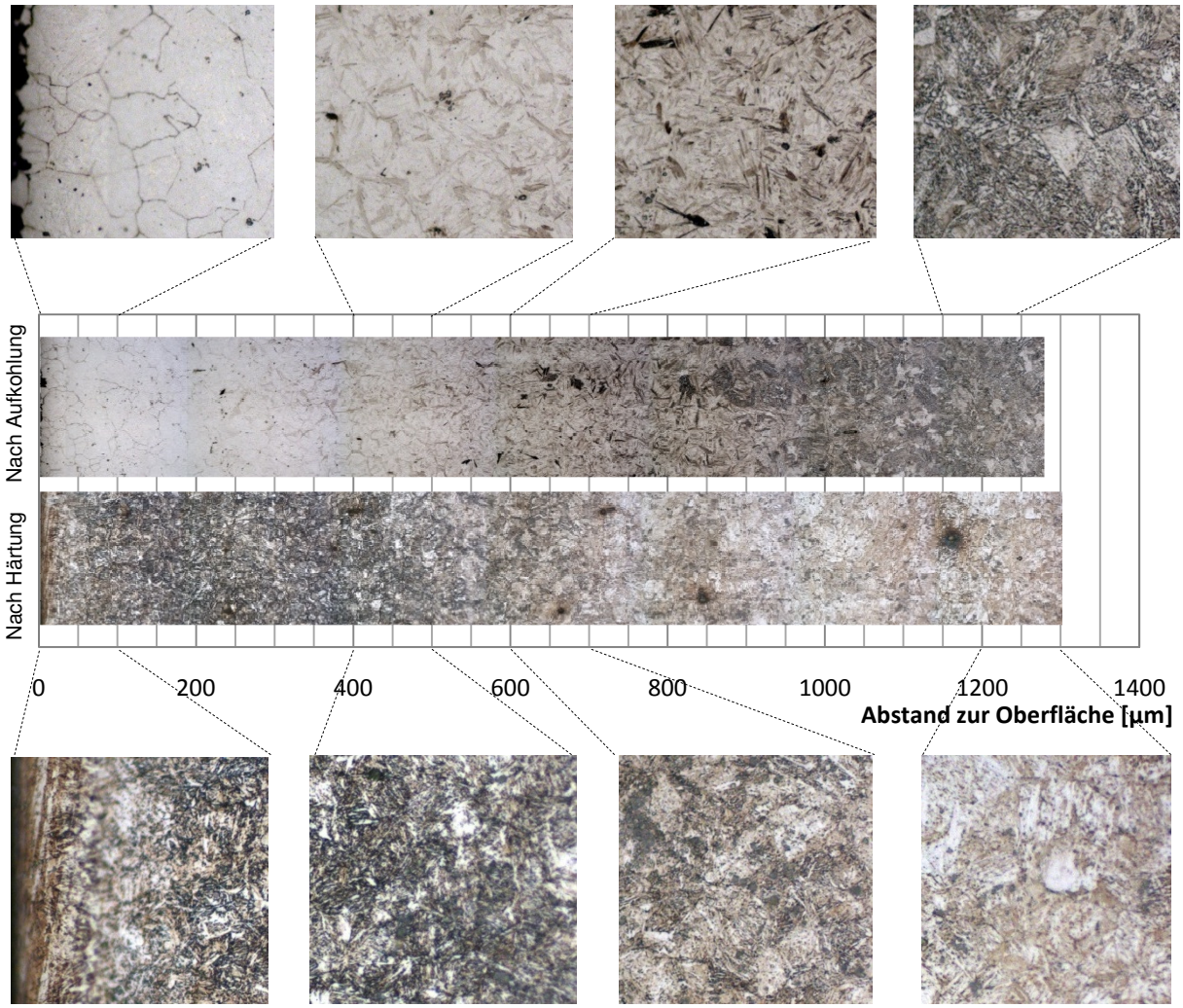


Abbildung 70: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 8, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

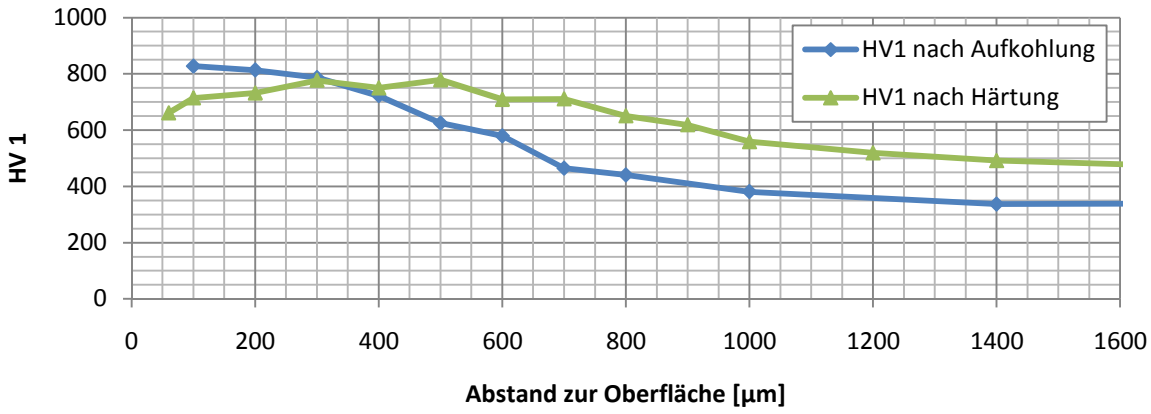


Abbildung 71: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 8*

17CrNi6-6 3h@1080℃; Experiment 4

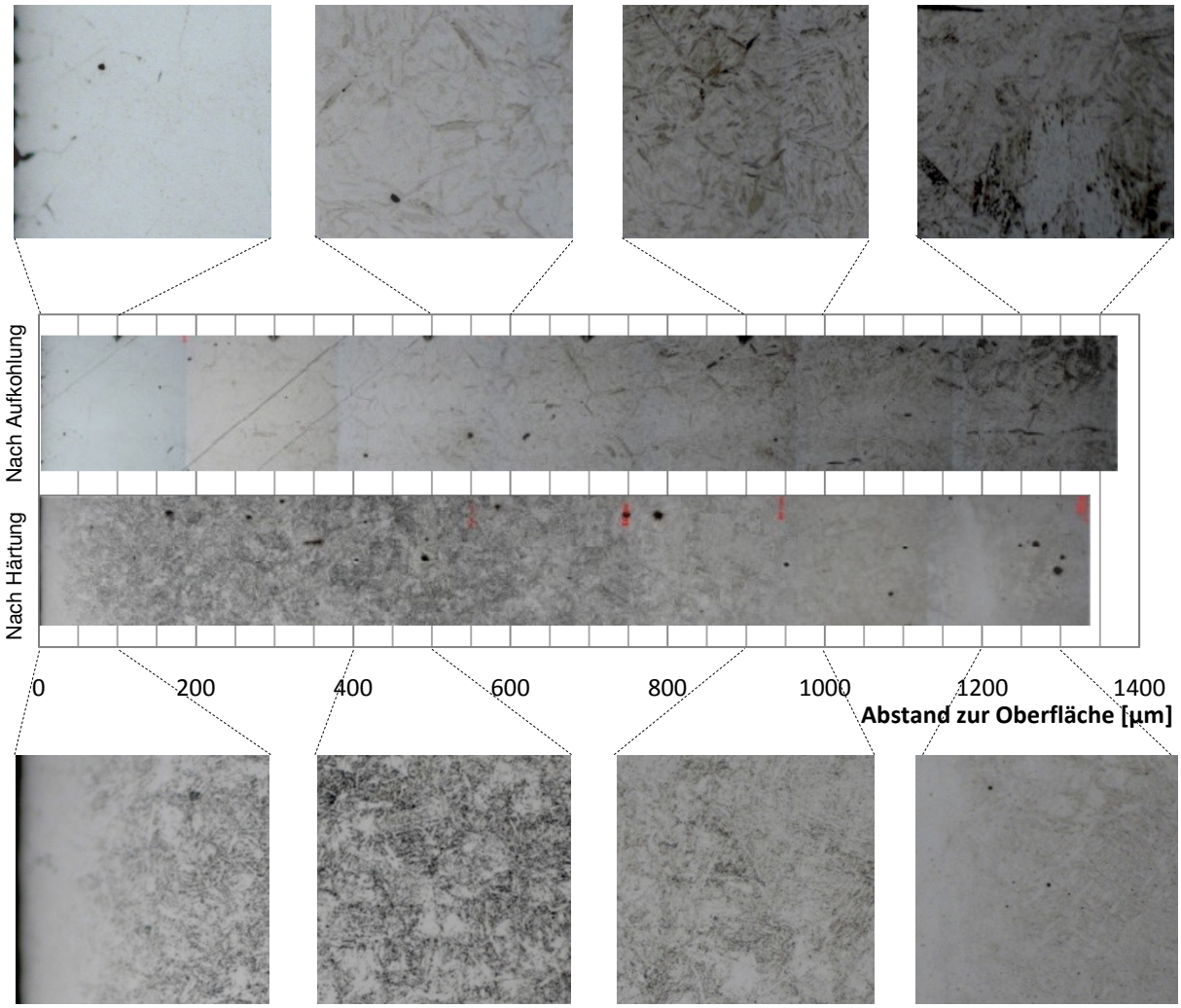


Abbildung 72: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 4, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

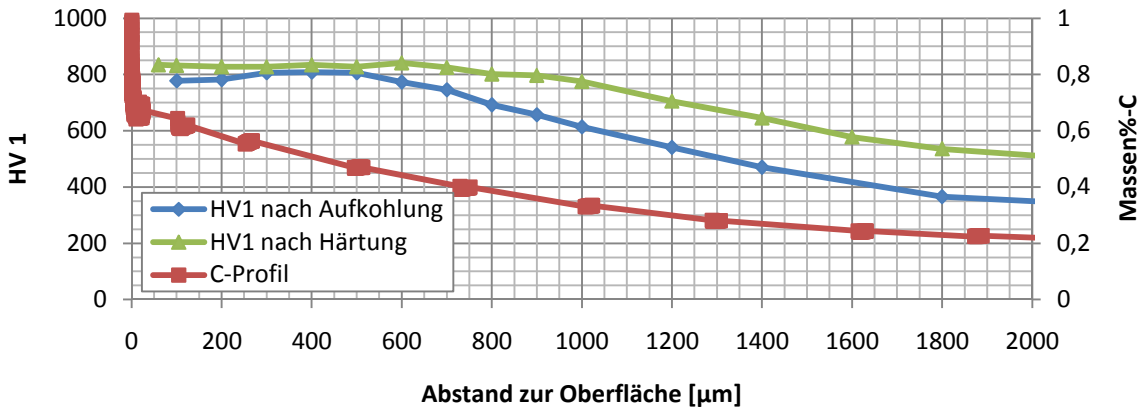


Abbildung 73: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 4*

17CrNi6-6 3h@1080℃; Experiment 6

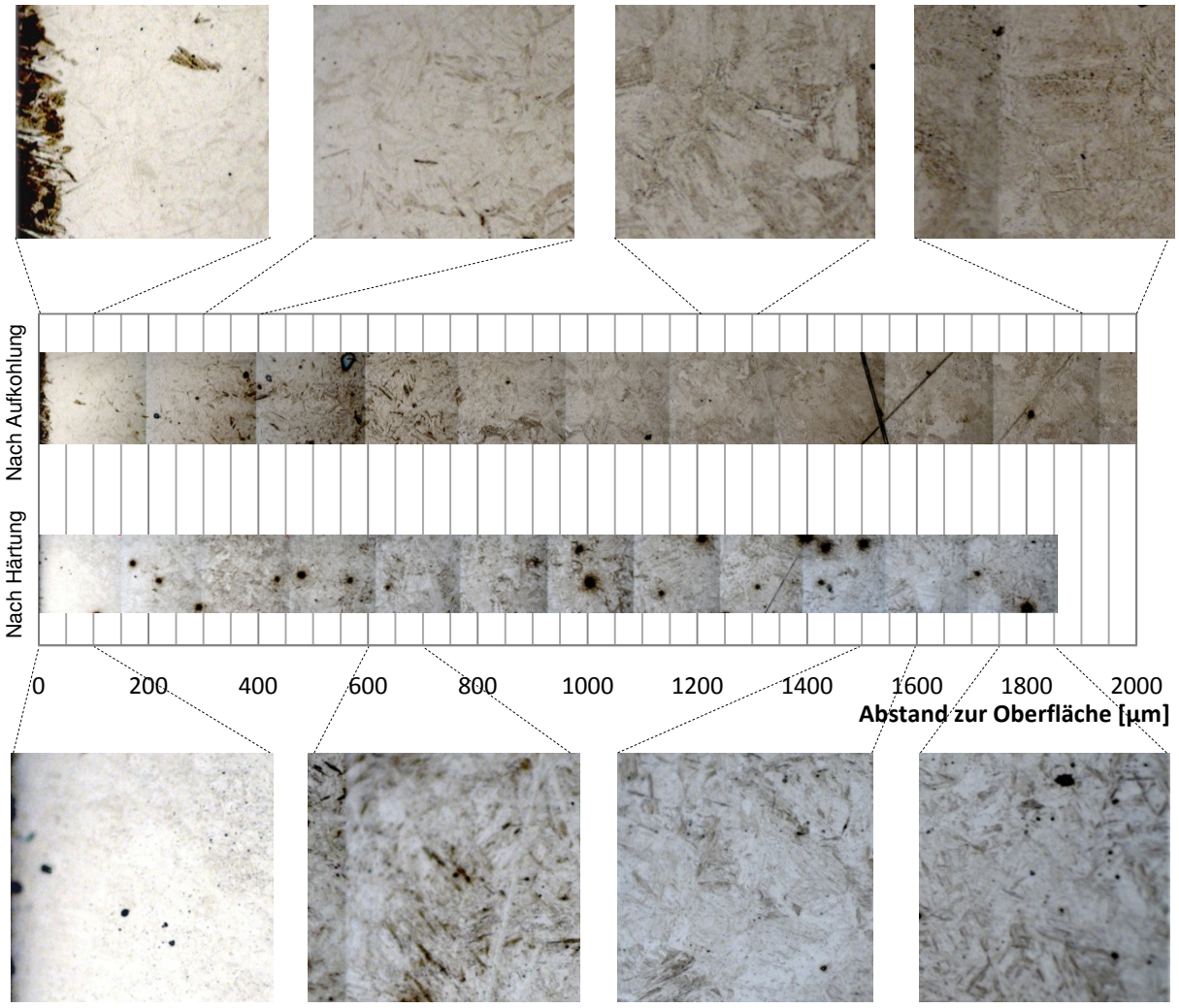


Abbildung 74: *Gefügestruktur der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 6, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

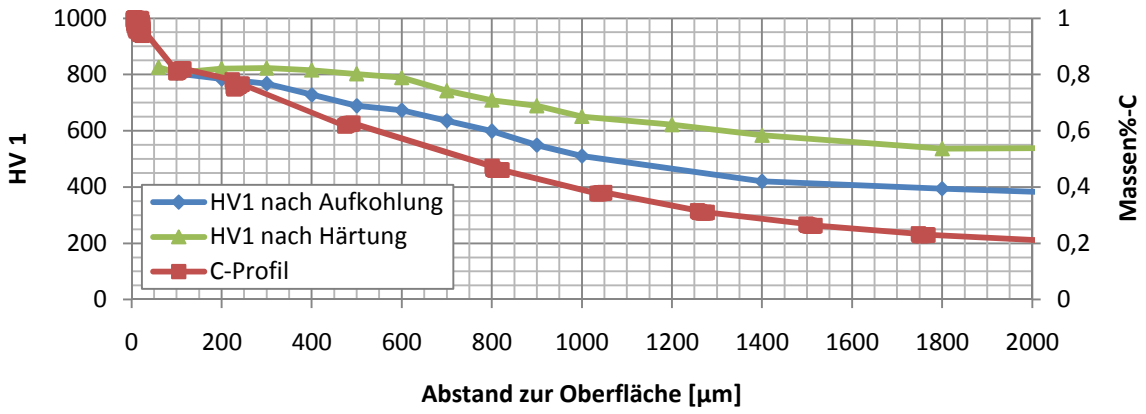


Abbildung 75: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-6 Probe aus Experiment 6*

5. Diskussion der Analyseergebnisse

Inhaltlich befasst sich die Diskussion mit den in Tabelle 3 angeführten Erwartungen und der Gültigkeit der getroffenen vereinfachenden Annahmen, unter welchen die Experimente ablaufen, sowie dem feststellbaren Aufkohlungsverhalten der Gasaufkohlungs-Apparatur.

Die an die Experimente gestellten Erwartungen und getroffenen Annahmen werden im Folgenden tabellarisch abgearbeitet und durch Vergleichen der Analyseergebnisse untereinander, als auch mit den einführenden Kapiteln dieser Arbeit und der Literatur, untersucht und diskutiert.

5.1 Vergleichbarkeit mit bekannten Diffusionsgesetzen

Die Gültigkeit und Vergleichbarkeit der Experimente mit den in Kapitel 2 vorgestellten bekannten Gesetzmäßigkeiten erfordert den austenitischen Zustand des aufzukohlenden Stahls sowie eine konstante Temperatur bei konstanter C-Aktivität der Atmosphäre. Die Einhaltung dieser Forderungen ist bei den Experimenten durch vereinfachende Annahmen vorausgesetzt, welche nun folgend diskutiert werden.

5.1.1 Konstanz der Atmosphäre

Als Konstanz der Atmosphäre versteht man im vorliegenden Fall eine konstante Aufkohlungswirkung auf die Probenstücke, was eine konstante C-Aktivität in der Atmosphäre erfordert. Um von einer konstanten Atmosphäre zu sprechen, ist eine zeitlich konstante, sich im Reaktionsgleichgewicht[33] befindliche, Atmosphärenzusammensetzung erforderlich. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 vorgestellten Gleichgewichtsbeziehungen kann damit bei konstanter Temperatur von einer zeitlich invarianten C-Aktivität ausgegangen werden. Im Folgenden betrachte man die für eine konstante Aufkohlungswirkung der Atmosphäre notwendigen Bedingungen.

Temperaturkonstanz kann in hinreichender Genauigkeit[34] aufgrund der Regelung des verwendeten Rohrofens angenommen werden.

Bei der Atmosphärenzusammensetzung handelt es sich um ein vorgemischtes Flaschengas mit H_2O-Zusatz. Abweichungen der Zusammensetzung sind daher nur beim H_2O-Gehalt möglich. H_2O besitzt eine stark entkohlende Wirkung und damit einen großen Einfluss auf die C-Aktivität. Die in den vorliegenden Experimenten benutzte Waschanlage zur Einstellung des H_2O-Gehalts lässt durch ihren einfachen Aufbau eine ausreichend konstante Zudosierung erwarten, kann aber mit den gegebenen Mitteln nicht überprüft werden.

Das vorliegen eines Reaktionsgleichgewichts im Aufkohlungsraum kann nicht direkt überprüft werden. Betrachtet man die Ergebnisse der Folienmethode in Abbildung 77 (a), (b), (c), unter Kenntnis der in Abbildung 3 dargestellten Beziehung zwischen C-

[33] Erforderlich im gesamten sich auf die Proben auswirkenden Gasvolumen
[34] Keine für die Ergebnisse der Experimente ausschlaggebenden Temperaturschwankungen

Aktivität und sich einstellendem C-Massengehalt für FeC-Systeme, so lässt sich im Aufkohlungsraum auf eine C-Aktivität von 1 schließen. Wird eine C-Aktivität von 1 erreicht, beginnt sich der Kohlenstoff als Ruß auszuscheiden und die Atmosphäre liegt nicht mehr im Gleichgewichtszustand vor. Geringe Mengen von Ruß im Aufkohlungsraum und an den Proben bestätigen diese Überlegungen. Gegen eine Atmosphäre im Gleichgewichtszustand spricht des Weiteren die in Abbildung 78 festzustellende zeitliche Abhängigkeit[35] des sich einstellenden C-Pegels.

Exakte Aussagen über die zeitliche Konstanz des C-Pegels während eines Aufkohlungsexperiments können nicht gemacht werden. Die vorhandene Übereinstimmung der Experimente gleicher Randbedingungen (mehr dazu siehe 0) lässt auf ähnliche zeitlich konstante oder nicht konstante C-Aktivitäten in der Aufkohlungsatmosphäre schließen.

5.1.2 Gültigkeit von $C_O < C_p < C_L$

Die Gültigkeit der Annahme Co < Cp ist durch das Vorhandensein erhöhter Rand-C-Gehalte gegenüber dem Kern (siehe GDOES Messergebnisse aus 4.1.1 und 4.1.2) eindeutig bewiesen. Auch die gemessenen C-Massengehalte der Fe-Folien sind eindeutig höher als im Grundwerkstoff und bestätigen damit das durch die GDOES Messungen gegebene Bild.

Für die Annahme $C_p < C_L$ ist eine eindeutige Aussage weniger einfach. Betrachtet man die GDOES Messergebnisse aus 4.1.1 und 4.1.2 so fällt auf, dass bei fast allen aufgekohlten Proben (ausgenommen die für 3h bei 880°C aufgekohlten 17CrNi6-6 Proben) die C-Konzentration, bis auf wenige µm vor der Probenoberfläche, unterhalb der Löslichkeitsgrenze der jeweiligen Temperatur verbleibt und nahe der Oberfläche auf Konzentrationen von 3 – 15 Massen%-C exponentiell ansteigt. Als Beispiel eines derartig verlaufenden C-Profils betrachte man in Abbildung 76 das C-Profil einer bei 980°C aufgekohlten Fe-Probe.

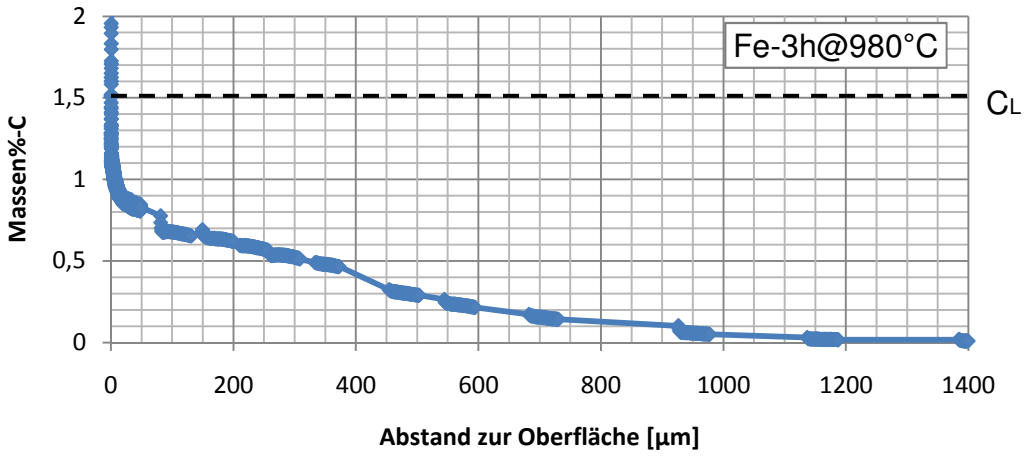


Abbildung 76: *C-Profil des Experiments 2, Fe aufgekohlt für 3h bei 980°C mit eingezeichneter C-Löslichkeitsgrenze C_L des Austenit bei 980°C*

[35] Ohne Berücksichtigung der Wärmeausdehnung des Gases erreicht dieses bei einem Fluss von 10 L/h die Probe nach ca. 30 Sekunden

Das in Abbildung 76 dargestellte C-Profil zeigt eindeutig C-Massen% oberhalb der Löslichkeitsgrenze der Proben und gibt Anlass zu der Annahme eines zu hohen C-Pegels in der Atmosphäre. Versucht man die hohen Messwerte auf Rußablagerungen an den Probenoberflächen zurückzuführen, deutet auch dies auf einen hohen[36] C-Pegel hin, eindeutige Aussagen können aber nicht getroffen werden.

Zur weiteren Diskussion zieht man die Ergebnisse der C-Pegel-Messungen (mittels Folienmethode) heran. Trägt man sie, wie in Abbildung 77, geschnitten mit der zugehörigen Aufkohlungstemperatur in einem FeC-Diagramm auf, so erkennt man, dass sich die Lage der Fe-Folien bei Aufkohlungsende exakt an der Löslichkeitsgrenze der jeweiligen Temperatur befindet und im Fall einer Aufkohlung bei 880°C diese sogar überschreitet.

Die exakte Übereinstimmung mit dem FeC-Diagramm bei allen drei Temperaturen sowie der große Anstieg der C-Massen% in der Randzone aller aus Experimenten, erhaltenen C-Profile beweisen, dass bei allen Versuchen eine Aufkohlung über oder an der Löslichkeitsgrenze stattgefunden hat and daher die Annahme eines atmosphärischen C-Pegels unterhalb der Löslichkeitsgrenze nicht zulässig ist.

Eine Aussage über die tatsächliche Höhe der atmosphärischen C-Pegel kann, aufgrund der Nichtgültigkeit der Folienmethode oberhalb der Löslichkeitsgrenze des Austenit, nicht gemacht werden.

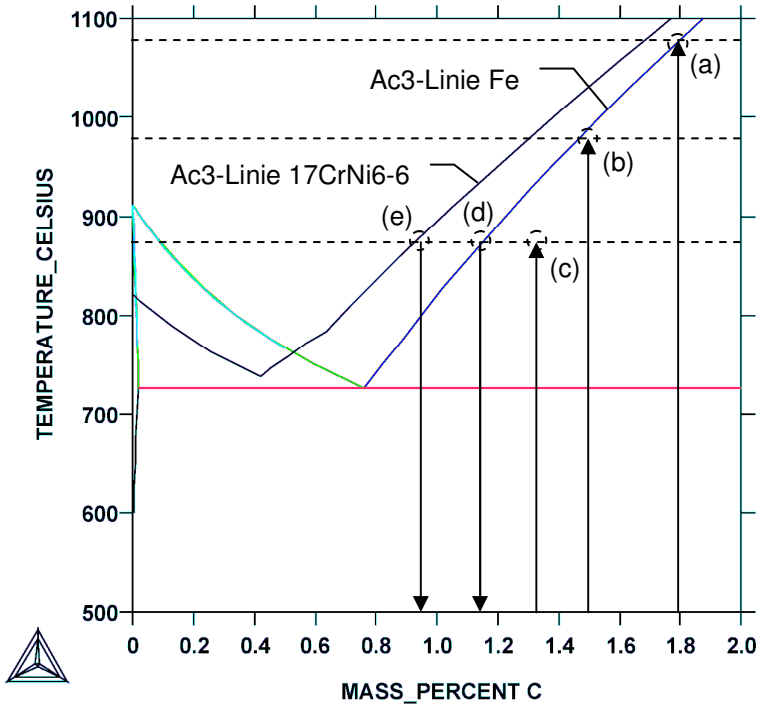


Abbildung 77: *Ac3 Linie des reinen Eisen-Kohlenstoff-Systems sowie für Legierungselemente der 17CrNi6-6 Proben berechnet mit THERMO-CALC. Lage der blank geschliffenen Fe-Folien (a),(b),(c) bei Aufkohlungsende. C-Löslichkeitsgrenze bei 880°C für Fe (d) und 17CrNi6-6 (e).*

[36] Ruß scheidet sich erst bei einer C-Aktivität = 1 aus und impliziert damit laut Abbildung 3 ein Aufkohlen an der Löslichkeitsgrenze

5.1.3 C-Pegel-Abschätzung durch dominierende Reaktion

Die C-Pegel-Abschätzung durch nur eine dominierende Reaktion unter Vernachlässigung der 0,5 Vol% Propanzugabe ist nicht zulässig. Dies folgt aus der in 5.1.1 gemachten Feststellung, dass die C-Pegel der Aufkohlungsatmosphären an oder oberhalb der C-Löslichkeitsgrenze der jeweiligen Temperatur liegen. Laut der getroffenen Annahme eines anhand von Abbildung 12 abschätzbaren C-Pegels sollten diese aber bedeutend kleiner sein und sprechen gegen die Gültigkeit der Annahme.

Publizierte Ergebnisse betreffend die Wirkung von Propan auf Endogas werden in [6] vorgestellt. Abbildung 78 zeigt die Zusammenfassung der in [6] präsentierten Experimente, bei welchen Endogas unter 925°C kontrolliert Propan in unterschiedlichen Volumsanteilen beigegeben und der C-Pegel der entstehenden Atmosphäre kontinuierlich überwacht wird. Es fällt auf, dass der Anstieg des C-Pegels durch Zudosierung von Propan, in den betrachteten Fällen von 1,43-5,71 Vol%, durchaus beachtlich ist und auch eine zeitliche Abhängigkeit des sich einstellenden C-Pegels besteht. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann in der Vernachlässigung der 0,5 Vol% Propanzugabe eine Erklärung für die Abweichungen der Ergebnisse von den Erwartungen gefunden werden.

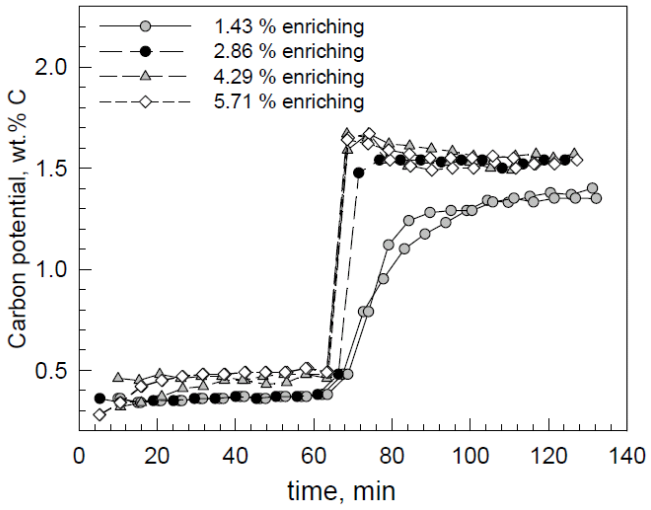


Abbildung 78: *Anstieg des C-Pegels über die Zeit ausgelöst durch Zudosierung unterschiedlicher Vol% Propan (Start nach 60 min) zu Endogas (20% CO; 40% H_2; 40% N_2; 925°C)* [6]

Genauere Untersuchungen betreffend die tatsächlichen Höhen der C-Pegel während der vorgestellten Aufkohlungsexperimente übersteigen den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

5.1.4 Gültigkeit von $C_{R(t=3h)} \approx Cp$

Aufgrund der Unkenntnis von Cp sowie dem Fehlen eines eindeutig bestimmbaren Rand-C-Massengehalts kann zu dieser Annahme keine Aussage gemacht werden.

5.1.5 Homogenität der Aufkohlungsbedingungen

Quantitative Messungen zur Untersuchung der Gleichmäßigkeit der Probenaufkohlung sind nicht vorhanden. Benutzt man die vorhandenen Probenquerschliffe, um einen Eindruck der Gleichmäßigkeit der Aufkohlungen über die gesamte Oberfläche zu erhalten, so lassen diese auf homogene Aufkohlungsbedingungen schließen. Abbildung 79 und 80 zeigen Beispiele der gleichmäßigen Aufkohlung der Oberflächen.

Eine Abweichung vom konstanten Verlauf der Aufkohlungstiefen kann an den Kanten der Werkstücke erkannt werden. Diese rührt aus dem sogenannten Kanteneffekt, welcher durch die im rechten Winkel zueinander ablaufende Kohlenstoffdiffusion an den Kanten. Bei genügend großem Abstand zu den Kanten verschwindet dieser Effekt und es kann von einem unendlichen Halbraum und einer, zur Oberfläche ausschließlich normalen Diffusionsrichtung gesprochen werden.

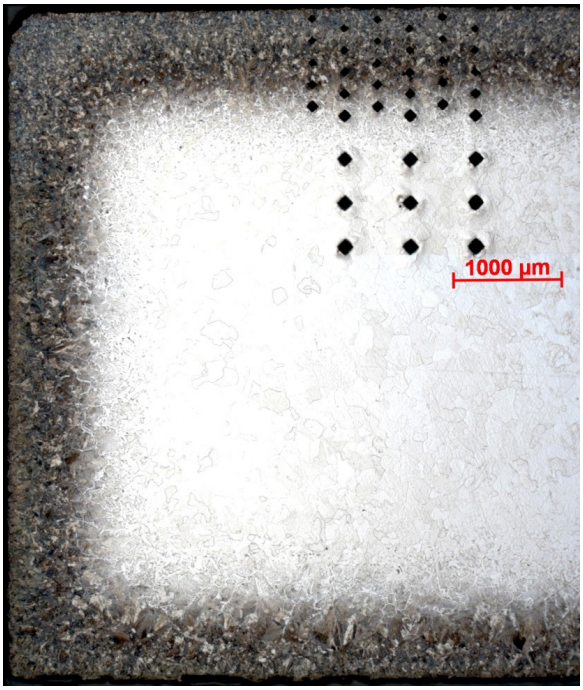


Abbildung 79: *Profilquerschliff (Nital, 25x) einer für 3h bei 980°C aufgekohlten Fe-Probe; Eindrücke aus Härtemessung*

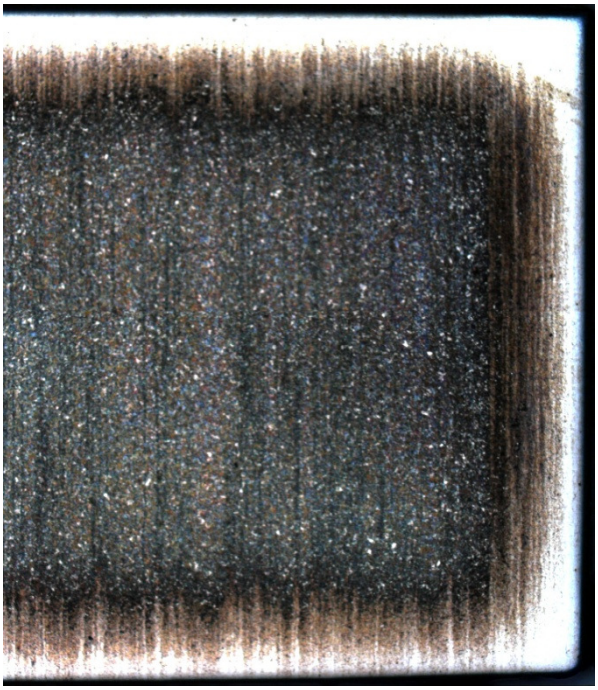


Abbildung 80: *Profilquerschliff (Nital, 25x) einer für 3h bei 1080°C aufgekohlten 17CrNi6-6 Probe*

5.2 Reproduzierbarkeit der Experimente

Die Reproduzierbarkeit der Versuche kann aufgrund der geringen Anzahl von unter identen Randbedingungen durchgeführten Experimenten nicht beurteilt werden.

Vergleicht man die aus den Experimenten erhaltenen Härte- und C-Profile aus 4.1.1 bis 4.1.4, so kann bei diesen von einer Übereinstimmung der Analyseergebnisse gesprochen werden. Der beobachtete Grad der Übereinstimmung variiert mit der Temperatur sowie mit dem betrachteten Probenmaterial in der in Tabelle 6 dargestellten Form.

Bessere Übereinstimmung	Schlechtere Übereinstimmung
Niedrigere Temperatur	Höhere Temperatur
Fe-Proben	17CrNi6-6 Proben

Tabelle 6: *Erkennbare Einflüsse[37] auf die Übereinstimmung der Ergebnisse der unter identen Randbedingungen durchgeführten Aufkohlungen*

Zur besseren Veranschaulichung der variierenden Übereinstimmung seien in Abbildung 81 und 82 noch einmal die Härte- und C-Profile der bei 880°C aufgekohlten Fe-Proben beziehungsweise der bei 1080°C aufgekohlten 17CrNi6-6 Proben gegenübergestellt.

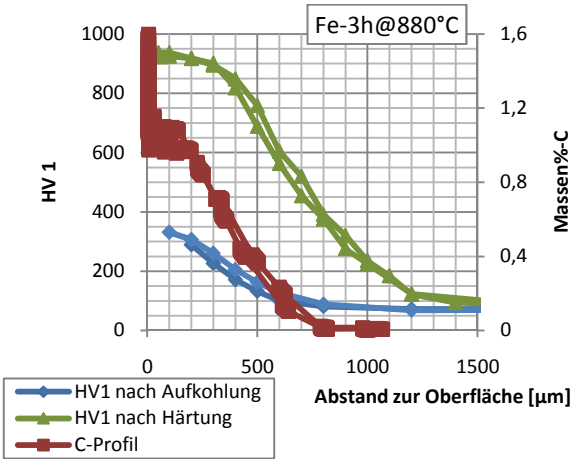


Abbildung 81: *Härte- und C-Profile der für 3h bei 880°C aufgekohlten Fe-Proben*

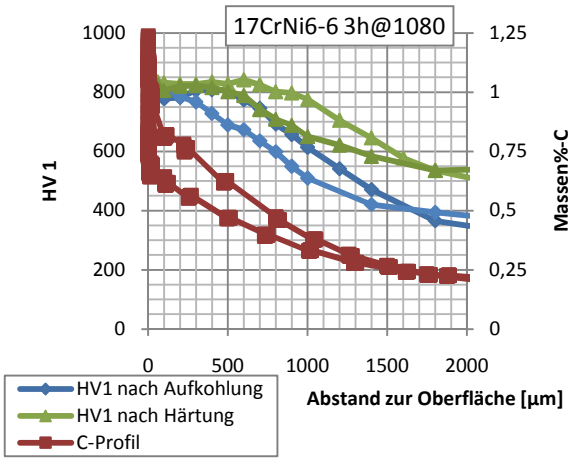


Abbildung 82: *Härte- und C-Profile der für 3h bei 1080°C aufgekohlten 17CrNi6-6 Proben*

Notwendig für eine Wiederholung eines Experiments mit größtmöglicher Reproduzierung sind exakt übereinstimmende Randbedingungen wie Temperatur, Aufkohlungsdauer und C-Aktivität der Atmosphäre.

Temperatur als auch die Dauer der Aufkohlung sind mit der verwendeten Apparatur gut beherrschbar, die Abweichungen bei den Experimentwiederholungen sind also in der Atmosphäre zu suchen. Die Annahme, die Atmosphären-Zusammensetzung und -Eigenschaften seien beliebig reproduzierbar, kann nicht bestätigt werden.

[37] Aufgrund von fehlender statistischer Sicherheit sind die vorliegenden Aussagen nur auf die betrachteten Experimente bezogen und können nicht als allgemein gültig angesehen werden.

Folgende den C-Pegel der Atmosphäre beeinflussende Faktoren können identifiziert werden: die Atmosphären-Zusammensetzung selbst und die Dynamik der Gleichgewichtsreaktionen. Als Ursachen für die Abweichungen kommen die nicht kontrollierbare Zudosierung von Wasser, in der dem Aufkohlungsraum vorgeschalteten Waschanlage, oder Instabilitäten der Atmosphäre in Frage. Als mögliche Instabilitäten können eine sich nicht im Reaktionsgleichgewicht befindliche Gasatmosphäre[38] und das in geringen Mengen ablaufende Ausscheiden von Ruß an den Probenoberflächen genannt werden.

5.3 C-Pegel-Messung mittels Folienmethode

Wie bereits unter 5.1.1 festgestellt, ist die C-Pegel-Messung der vorliegenden Aufkohlungsatmosphären mithilfe der Folienmethode nicht möglich, da diese oberhalb der C-Löslichkeitsgrenze des Austenits liegen.

Die Annahme einer ausreichend langen Aufkohlungsdauer[39], um den C-Massengehalt in den Fe-Folien über den gesamten Querschnitt an Cp anzunähern, wird durch den in Abbildung 83 abgebildeten Querschliff einer 3 Stunden bei 880°C aufgekohlten Fe-Folie unterstützt. Die Fe-Folie besitzt ein perlitisches Gefüge, das über die Dicke sehr gleichmäßig ausgebildet ist und dadurch auf eine konstante C-Konzentration schließen lässt.

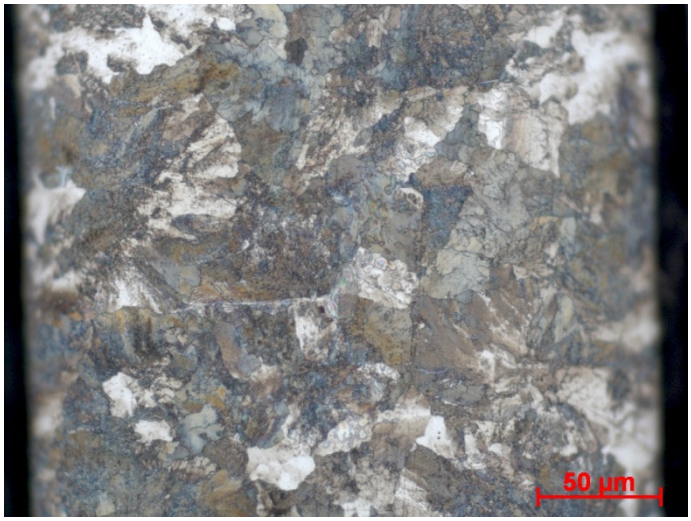


Abbildung 83: *Querschliff (500x) der Fe-Folie aus Experiment 3, aufgekohlt für 3h bei 880°C*

[38] Die in Abbildung 78 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, bei niedrigen Propandosierungen, Zeitspannen zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts, welche größer sind als die Zeit, welche die hier verwendete Gasatmosphäre im Aufkohlungsraum verbringt.

[39] Gültig wenn gilt $Cp < C_L$

5.4 Aufkohlungsverhalten der Apparatur

Bei dem festgestellten Aufkohlungsverhalten der verwendeten Apparatur handelt es sich um eine Randschichtaufkohlung bei einem atmosphärischen C-Pegel, der über der im Austenit löslichen C-Konzentration liegt. Vergleicht man die aus den Experimenten erhaltenen C-Profile mit den in Abbildung 84 dargestellten, so fällt eine gute Übereinstimmung mit dem Typ C auf. Dies bedeutet laut [11], dass der Kohlenstoffübergang auf die Proben langsamer erfolgt als der diffusionsbedingte Transport des Kohlenstoffs ins Probeninnere.

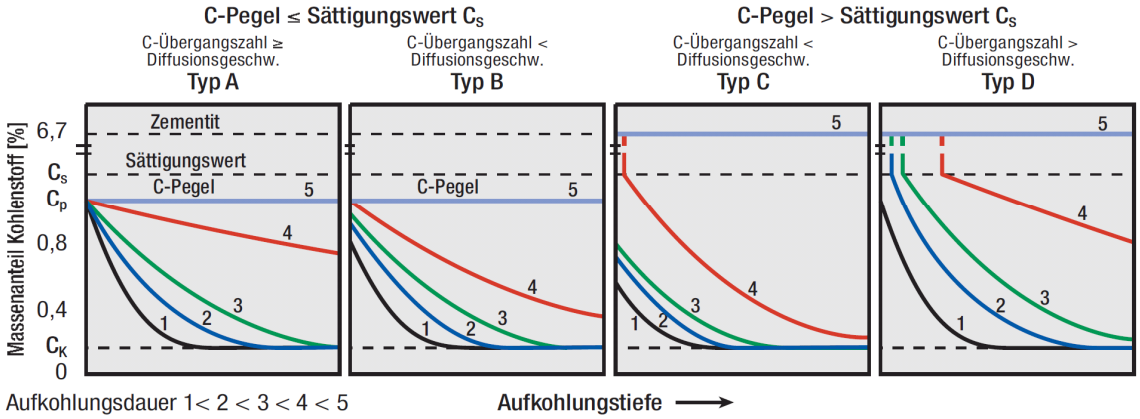


Abbildung 84: *Zusammenhang zwischen Kohlenstoffübergangszahl, Sättigungswert des Austenits für Kohlenstoff, C-Pegel, Aufkohlungsdauer, Diffusionsgeschwindigkeit und Aufkohlungskurven* [11]

Wird im Stahl die Löslichkeitsgrenze unterschritten gelten die in Kapitel 2 vorgestellten Fickschen Diffusionsgesetze. Den Nachweis für die Annahme eines kleinen C-Übergangskoeffizienten[40] und die Gültigkeit der Fickschen Diffusionsgesetze unterhalb von C_L gibt Abbildung 85. Vernachlässigt man die hohen C-Konzentrationen der äußersten 50 µm Randschicht, so liegt eine Übereinstimmung des numerisch berechneten C-Profils mit den Daten aus der GDOES-Messung vor. Die numerische Berechnung erfolgt nach den in 2.2 präsentierten Grundlagen der mathematischen Simulation und wird mit dem im Anhang befindlichen Makro durchgeführt. Die Eingabewerte für das Makro T = 980°C und t = 3h stammen aus dem simulierten Experiment, $C_p = C_L$ entspricht dem kleinstmöglichen Wert[41] für Cp und β = 40 nm/s resultiert aus der vorgenommenen Iteration, die berechnete Kurve über die Datenpunkte des gemessenen C-Profils zu legen.

Aus der angestellten Simulation kann also abgelesen werden, dass der sich bei einer Aufkohlung mit 980°C einstellende C-Übergangskoeffizient weit unter einem laut (Gl. 25) zu erwartenden Wert von 200 nm/s liegt.

[40] Da das verwendete Modell die Karbidbildung nicht berücksichtigt, wird an dieser Stelle vereinfacht angenommen, der C-Übergangskoeffizient beschreibt neben dem C-Übergang zwischen Gasphase und Probe auch die sich in den ersten Mikrometern einstellende stark karbidhaltige Schicht.

[41] Daraus folgt, ist Cp noch höher als angenommen, reduziert sich der C-Übergangskoeffizient β noch weiter

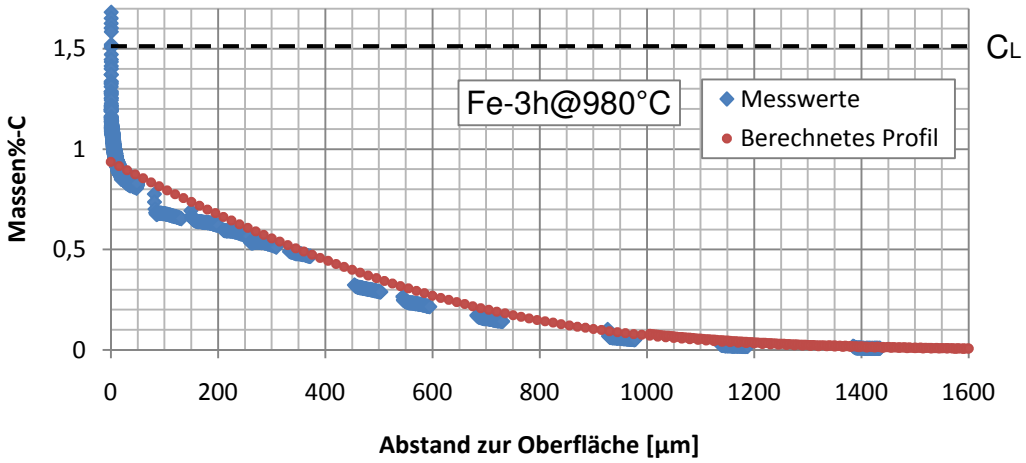


Abbildung 85: *Gegenüberstellung eines numerisch berechneten C-Profils (Eingabewerte: T=980 °C, t=3h, Cp=1,5Massen%, β=40nm/s) und eines mit GDOES gemessenen C-Profils einer für 3h bei 980 °C aufgekohlten Fe-Probe*

Für alle Aufkohlungsversuche gilt, der sich einstellende C-Übergangskoeffizient ist klein. Es liegt eine Behinderung des Kohlenstoffübergangs vor. Zwei Faktoren scheinen dafür ausschlaggebend zu sein. Erstens wird der Kohlenstoffübergang durch die Ausbildung einer dünnen[42] Oxidschicht[43] an den Probenoberflächen behindert und zweitens, der wohl gewichtigere Grund, wird die C-Diffusion durch das Ausscheiden von Zementit an den Korngrenzen behindert und führt, da die Diffusion dort am schnellsten abläuft, zu einer Barriere in der Randschicht der Proben.

5.4.1 Aufkohlungsverhalten bei Fe-Proben

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die unterschiedlichen C-Profile bei den untersuchten Temperaturen und vergleicht diese miteinaner, so ergeben sich schlüssige Formen, die die Annahme eines Aufkohlungsprofils der Form C (laut Abbildung 84) unterstützen, in welcher die Lage des Profils durch einen Engpass am Kohlenstoffübergang in das Probenmaterial bestimmt wird. Die in Abbildung 84 dargestellten C-Profile des Typs C gehen auf die Auswirkung von unterschiedlich langen Aufkohlungszeiten ein, während in den vorliegenden Versuchen die Zeit mit 3 Stunden konstant ist und lediglich die Aufkohlungstemperatur variiert. Abbildung 86 zeigt den bei den durchgeführten Experimenten festgestellten Einfluss der Aufkohlungstemperatur auf die Profilform. Wie zu erwarten, steigt die C-Diffusionsgeschwindigkeit (vergleiche (Gl. 26)) zur Probenmitte[44] mit der Temperatur. Interessant ist, dass trotz Ansteigen des C-Übergangskoeffizienten β mit der Temperatur (vergleiche (Gl. 25)) die C-Konzentration in der Probenrandschicht mit steigender Temperatur abnimmt[45], kann aber erklärt werden, berücksichtigt man das verhältnismäßig stärkere Ansteigen des Diffusionskoeffizienten D. Das bedeutet, der

[42] Einige µm
[43] In Gegenwart von Sauerstoff in einer Aufkohlungsatmosphäre bildet sich immer eine Oxidschicht. Chrom als Legierungselement fördert die Oxidation.
[44] Erkennbar durch den flacher werdenden Verlauf der C-Profile
[45] Ohne Berücksichtigung des überproportionalen C-Anstieges an der Probenoberfläche

über die Gasrandschicht eindringende Kohlenstoff diffundiert sofort weiter ins Probeninnere und führt daher bei Ansteigen des Diffusionskoeffizienten zu einem noch stärkeren Abfall der C-Konzentration in der Probenrandschicht.

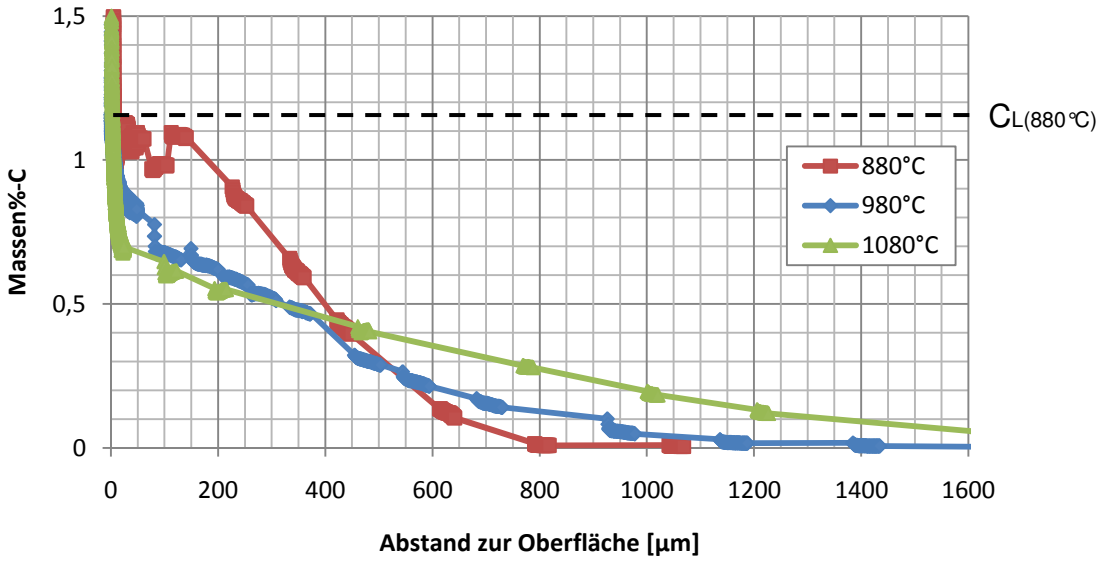


Abbildung 86: *Gegenüberstellung der Fe C-Profile, erzeugt durch Aufkohlen für 3 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen; C-Löslichkeitsgrenze des Austenit bei 880 °C für Fe*

Der in Abbildung 86 bei allen drei Aufkohlungsprofilen zu beobachtende sehr starke Anstieg der C-Konzentration in den ersten Mikrometern kann bis zu einem C-Massengehalt von 6,67% durch das Ausscheiden von Zementit an den Austenit-Korngrenzen bei Erreichen der C-Löslichkeitsgrenze erklärt werden. Darüber liegende, an den Oberflächen der bei 1080 °C aufgekohlten Proben gemessene, C-Gehalte sind möglicherweise auf Rußablagerungen zurückzuführen.

Der S-förmige Verlauf des bei 880 °C produzierten C-Profils entsteht durch das Erreichen der Austenit-Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff (vergleiche Punkt (d) in Abbildung 77), welche aufgrund langsamer Karbidbildung im FeC-System (vergleiche Abbildung 91) nur nahe der Probenoberfläche überschritten wird. Die Diffusion in die Probe erfolgt langsam und nach 3 Stunden Aufkohlung ist die Löslichkeitsgrenze bis ca. 200 µm Tiefe erreicht. Mit etwas Verzögerung erfolgt das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze durch Ausscheiden von Zementit (vergleiche Tiefe der C_L Überschreitung in Abbildung 31 bis Abbildung ***33***). Somit erklärt sich das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze der mit 880 °C aufgekohlten und blank geschliffenen Fe-Folien.

Neben den C-Profilen stellen die gemessenen Härteprofile und Gefügeaufnahmen eine weitere Möglichkeit zur Betrachtung des Aufkohlungsverhaltens dar. Die unterschiedlichen Analysen geben bessere Einblicke in die Abläufe bei der Aufkohlung und ermöglichen des Weiteren eine Einschätzung der Verlässlichkeit der Ergebnisse durch deren analysenübergreifenden Vergleich.

Die Härteprofile der Fe-Proben zeigen wie zu erwarten einen deutlichen Unterschied zwischen gehärteter beziehungsweise an der Luft abgekühlter Probe. Sehr gut übereinstimmend mit den Aussagen zur Härteprüfung aus 3.1.2 ist das generell

konstante Ansteigen der Härte mit der C-Konzentration sowie das abrupte Abflachen der Härteprofile der gehärteten Proben bei einem C-Massengehalt von ca. 0,6% und einer Härte im Bereich von 900 HV (Beispiel siehe in Abbildung 87). Das Erreichen dieser großen Härte impliziert des Weiteren, dass das Gefüge zu annähernd 100% martensitisch ist. Wie schon unter 3.1.2 erwähnt, stellt die Härteprüfung auch bei vollkommen martensitischem Gefüge keine quantitative Bewertung der C-Massen%-Verteilung in einer aufgekohlten Randschicht dar, kann aber bis 0,6 Massen%-C zu dessen Abschätzung herangezogen werden.

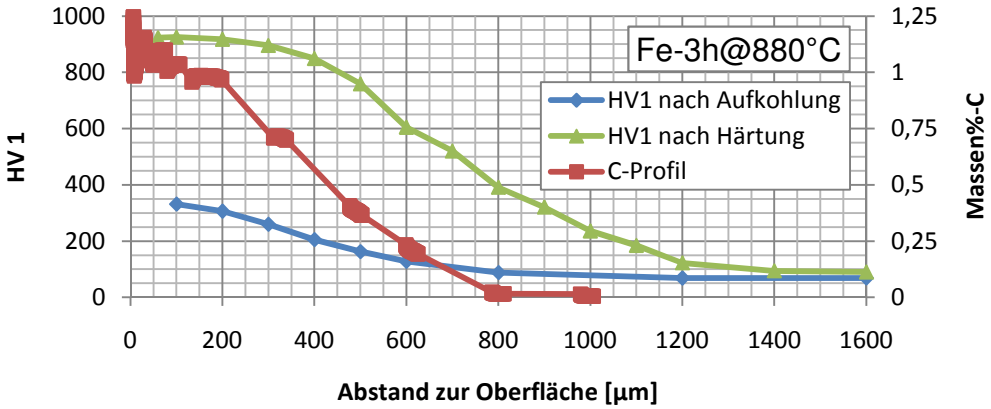


Abbildung 87: *Härte- und C-Profil Übersicht der Fe-Probe aus Experiment 3*

Die mikroskopischen Aufnahmen (vergleiche 4.1.6 oder exemplarisch Abbildung 89) der aufgekohlten Fe-Probenrandzone zeigen generell im unbehandelten, mit Nital geätzten Zustand ein sehr Martensit-freies Gefüge. Der Kohlenstoff ist erkennbar als Zementit (Fe_3C) in Form von Zementitlamellen im perlitischen Gefüge, Sekundär-Zementit an den Korngrenzen kann trotz Überschreiten von 0,8 Massen%-C nicht erkannt werden(vergleiche (a) und (b) in Abbildung 89). Ferritische Körner können erst unterhalb von 0,1 Massen%-C erkannt werden (vergleiche (d) in Abbildung 89), während von 0,8 Massen% bis 0,1 Massen% Kohlenstoff der Perlit zunehmend durch Ferrit in Widmanstätten-Ausformung abgelöst wird (vergleiche (c) in Abbildung 89). Der Anstieg der C-Konzentration in der Gefügestruktur ist sehr gut erkennbar, gibt aber nur einen qualitativen Eindruck über das C-Profil sowie die Reproduzierbarkeit der Experimente. Im nicht aufgekohlten Kernbereich der Proben tritt bei 880°C sehr starkes Kornwachstum auf. Der in Abbildung 88 gezeigte Querschliff einer bei 880°C für 3 Stunden aufgekohlten Fe-Probe zeigt Körner in der Größenordnung von Millimetern und eine sehr hervortretende Grenze zwischen aufgekohlter Randzone und Kernbereich.

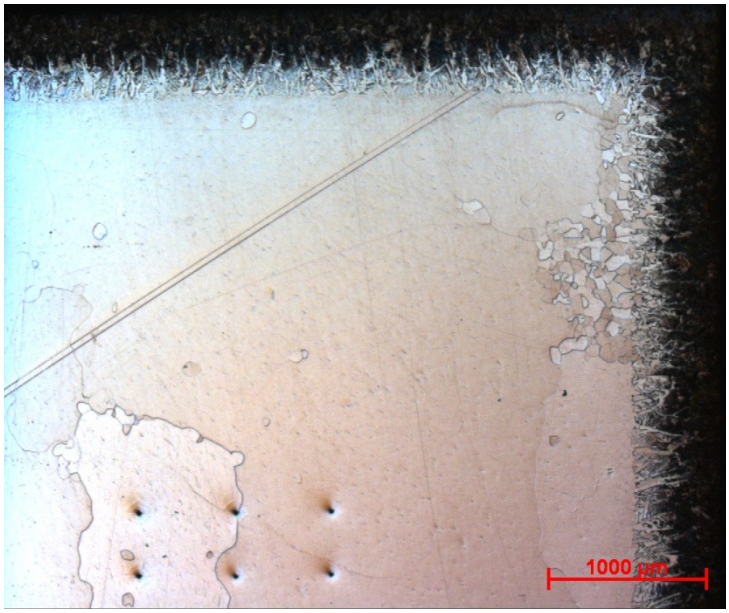


Abbildung 88: *Querschliff einer für 3 Stunden bei 880 °C aufgekohlten Fe-Probe*

Die gehärteten (1000 °C/Wasser) Fe-Proben geben dagegen rein optisch wenig Information über den Verlauf der C-Konzentration in der Randzone. Die Proben sind über einem C-Anteil von ca. 0,1 Massen% durchwegs martensitisch (vergleiche (e) und (f) in Abbildung 89) ohne erkennbare Strukturen. Weiters besitzen sie eine große Härte (vergleiche Abbildung 87), welche mit fallender C-Konzentration bei Härten unter 500 HV zu einem bainitischen Gefügebild führt und schließlich durch Ferrit abgelöst (vergleiche (g) und (h) in Abbildung 89) wird. Überraschend dabei ist, dass bainitische Phasen weit über den aufgekohlten Bereich in das Grundmaterial hineinreichen. Diese Beobachtung stimmt mit den erhaltenen Härteprofilen überein, wird an dieser Stelle aber nicht weiter behandelt. Durch die zusätzliche Wärmebehandlung beim Härten kann hier eine Kornfeinerung gegenüber den unbehandelten Proben festgestellt werden.

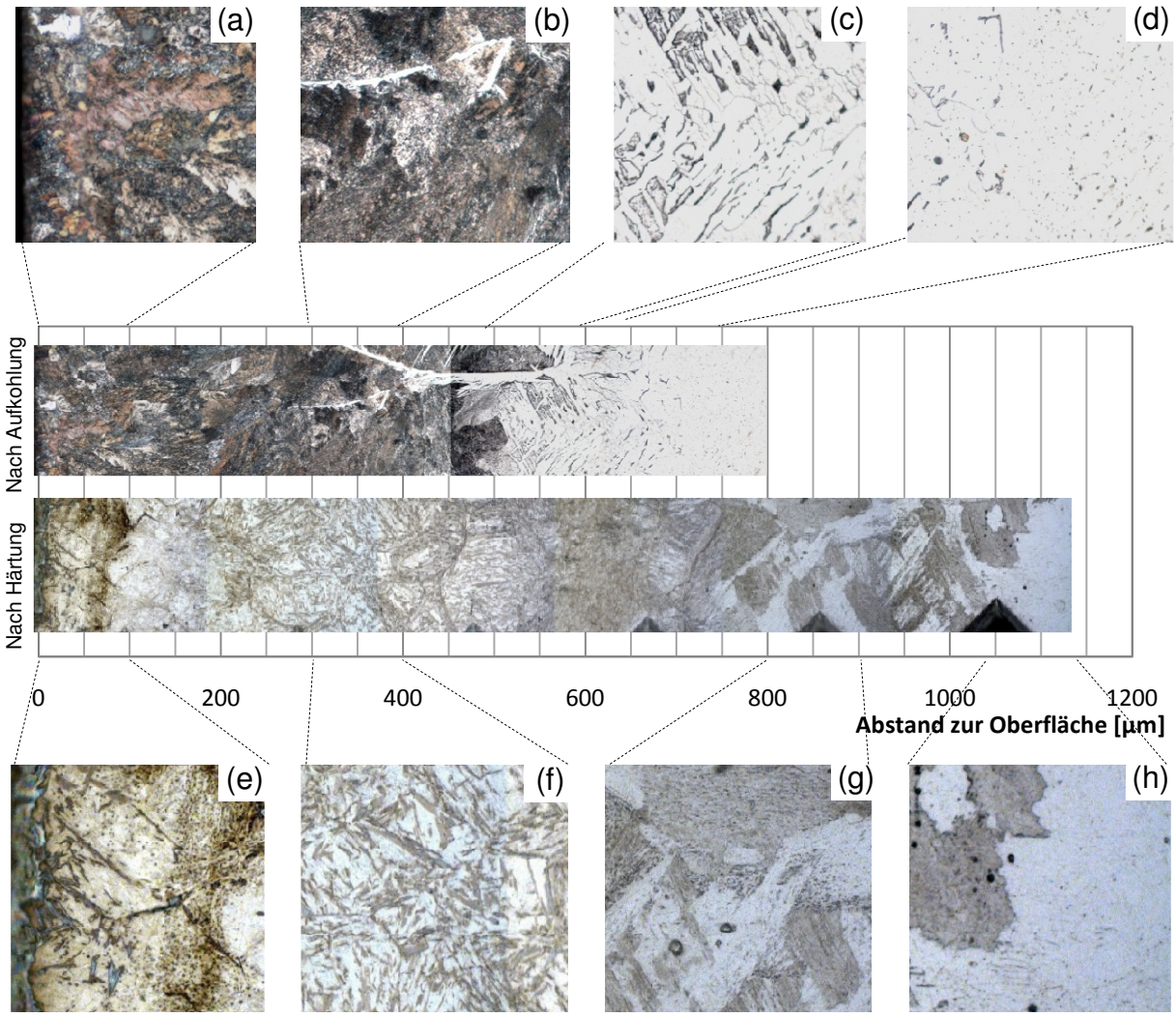


Abbildung 89: *Gefügestruktur einer für 3h bei 880 °C aufgekohlten Fe-Probe, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

5.4.2 Aufkohlungsverhalten bei 17CrNi6-6 Proben

Den starken Einfluss der Legierungselemente auf die Ausbildung der Aufkohlungsprofile kann man leicht erkennen, vergleicht man Abbildung 86 mit Abbildung 90. Grundsätzlich gelten dieselben das Profil beeinflussenden Mechanismen, wie Ansteigen des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur und dadurch Abfallen der C-Konzentration in der Randzone, allerdings liegen die Rand-C-Konzentrationen bei 17CrNi6-6 deutlich höher als bei Fe. Der Grund ist die gesenkte Kohlenstoffaktivität durch die Legierungselemente, was eine Aufkohlung hin zu höheren Massen%-C verursacht.

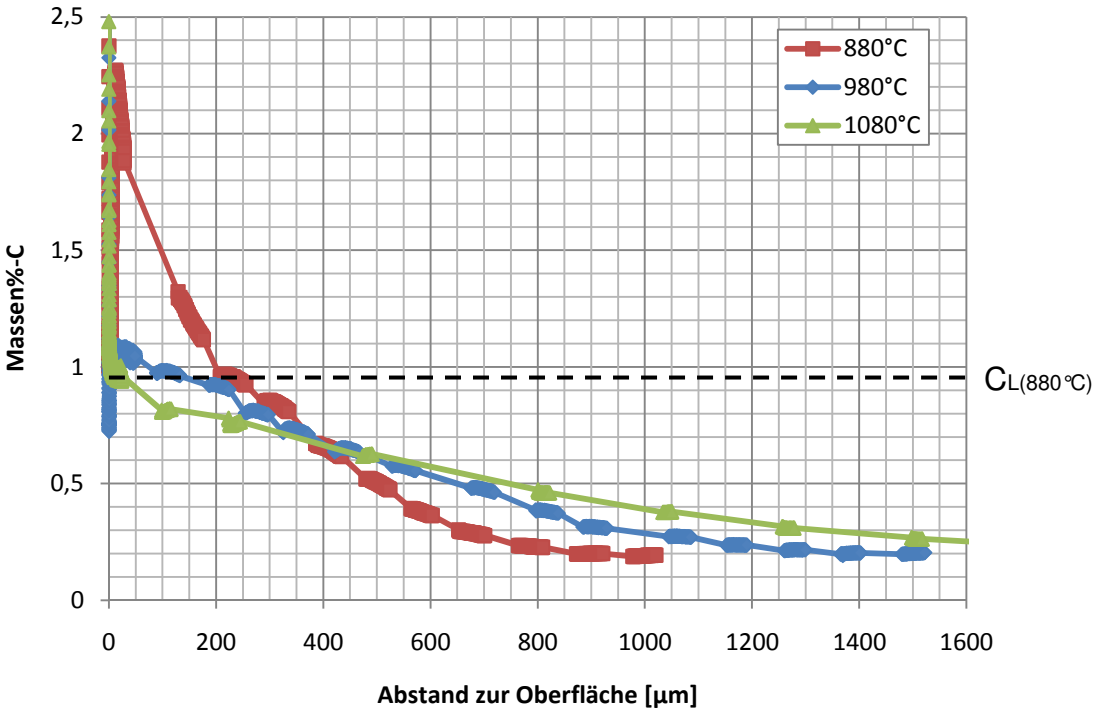


Abbildung 90: *Gegenüberstellung der 17CrNi6-6 C-Profile, erzeugt durch Aufkohlen für 3 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen; C-Löslichkeitsgrenze des Austenit bei 880 °C für 17CrNi6-6*

Neben den generell im Bereich höherer C-Konzentrationen liegenden C-Profilen fällt die bei 880 °C aufgekohlte Probe durch ein überproportionales Ansteigen der C-Konzentration ab einer Tiefe von 200 µm bis zur Oberfläche auf. Geht man tiefer als 200 µm, erkennt man die schon aus Abbildung 86 bekannte S-Form des C-Profils. Der einen Knick im Aufkohlungsprofil hervorrufende Übergang findet bei ca. 0,95 Massen%-C statt. Die Erklärung liefern die Legierungselementen. Diese schnüren das Austenit-Gebiet des FeC-Phasen-Diagramms ein und führen im vorliegenden 17CrNi6-6 bereits bei ca. 0,95 Massen%-C (vergleiche Punkt (e) in Abbildung 77) zum Erreichen der C-Löslichkeitsgrenze des Austenits. Damit erklärt sich die S-Form des C-Profils. Im Gegensatz zu reinen Eisen-Kohlenstoff-Stählen sind mit Chrom legierte Stähle schnelle Karbidbildner (vergleiche Abbildung 91) und lassen das Kohlenstoffprofil nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze überproportional ansteigen. Die Profilschliffe der bei 880 °C aufgekohlten und ungehärteten 17CrNi6-6 Proben (vergleiche 4.1.7) zeigen deutlich die große Menge an Ausscheidungen an

den Korngrenzen an. Damit kann der Härteabfall nahe der Oberfläche durch den bei der Karbidbildung entstehenden Kohlenstoffentzug aus den umgebenden Austenitkörnern und der damit verbundenen Ausbildung von Restaustenit erklärt werden.

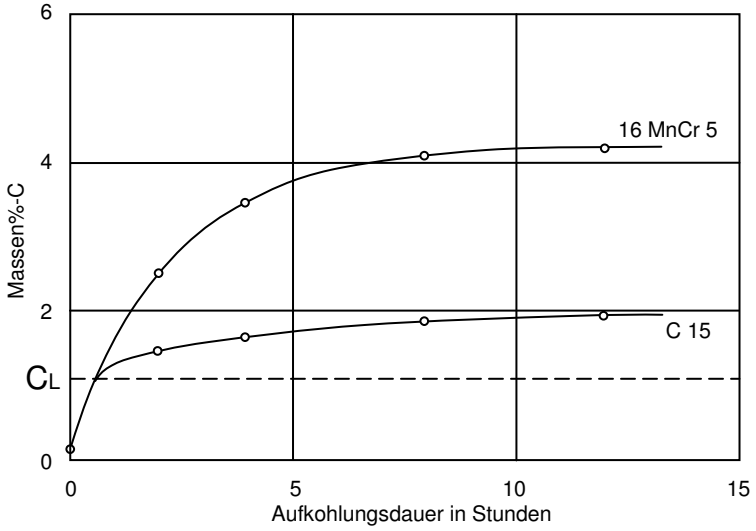


Abbildung 91: *C-Massengehalt in Folien (Dicke=0,2mm) aufgekohlt oberhalb der Löslichkeitsgrenze bei 900 °C* [11]

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Kohlenstoffprofilen der beiden Stähle stellt das bei den 17CrNi6-6 Proben starke Absinken des C-Massengehalts kurz vor seinem überproportionalen Anstieg an der Oberfläche dar. Der Effekt ist Temperaturabhängig und am stärksten ausgeprägt bei den mit 880°C über die Löslichkeitsgrenze gekohlten Proben. Bei 980°C ist der Einbruch des C-Massengehalts deutlich geringer als bei 880°C und verschwindet bei den Aufkohlungen mit 1080°C ganz (vergleiche 4.1.2 und Abbildung 90). Gründe für diesen Einbruch sind neben der aus der Chromoxidbildung an der Oberfläche und der damit verbundenen Änderung der C-Aktivität resultierenden Chromverarmung der Randschicht auch die Bildungsgeschwindigkeit der Karbide sowie die C-Löslichkeitsgrenze. Für die bei 880°C über die Löslichkeitsgrenze aufgekohlten, 17CrNi6-6 Proben kann das sich einstellende C-Profil folgendermaßen erklärt werden.

Bei einer Aufkohlung von 17CrNi6-6 mit $C_p > C_L$ bildet sich das Kohlenstoffprofil mit zunehmender Aufkohlungsdauer laut [11] wie in Abbildung 92 dargestellt aus. Zeitgleich mit der Aufkohlung tritt durch Oxidation eine Chromverarmung im randnahen Bereich der Probe ein. Erreicht die Rand-C-Konzentration die C-Löslichkeitsgrenze des Austenits für 17CrNi6-6 passiert also nichts, erst wenn sich die für die Karbidbildung notwendige C-Konzentration weiter in das Innere der Probe ausbreitet, beginnen sich in tieferen chromreicheren Bereichen Eisenkarbide auszuscheiden. Die Karbide binden große Mengen an Kohlenstoff und sorgen einerseits für einen überproportionalen Anstieg des C-Massengehaltes und andererseits für ein Absinken der C-Konzentration im die Karbide umschließenden Austenit. An der Probenoberfläche scheiden sich aufgrund des fehlenden Chroms

keine Karbide aus und die C-Konzentration kann maximal die Löslichkeitsgrenze der vorliegenden chromreduzierten Legierung erreichen. Im Inneren der Probe scheiden sich die Karbide weiter aus und sorgen für eine C-Konzentration im Austenit, welche niedriger liegt als an der Probenoberfläche. Dies führt zu einer immer weiter laufenden Aufkohlung trotz geringeren C-Massengehalts an der Probenoberfläche. Der C-Abtransport von der Werkstückoberfläche erfolgt in diesem Zustand einerseits durch die Diffusion im Austenit und andererseits aufgrund von Karbidausscheidungen. Übersteigt, wie für den Aufkohlungstyp-C (vergleiche 5.4) üblich, der C-Abtransport den C-Übergang kommt es an der Oberfläche zu einem Unterschreiten der dort vorliegenden Löslichkeitsgrenze[46]. Die Löslichkeitsgrenze von 17CrNi6-6 kann aber nicht unterschritten werden.

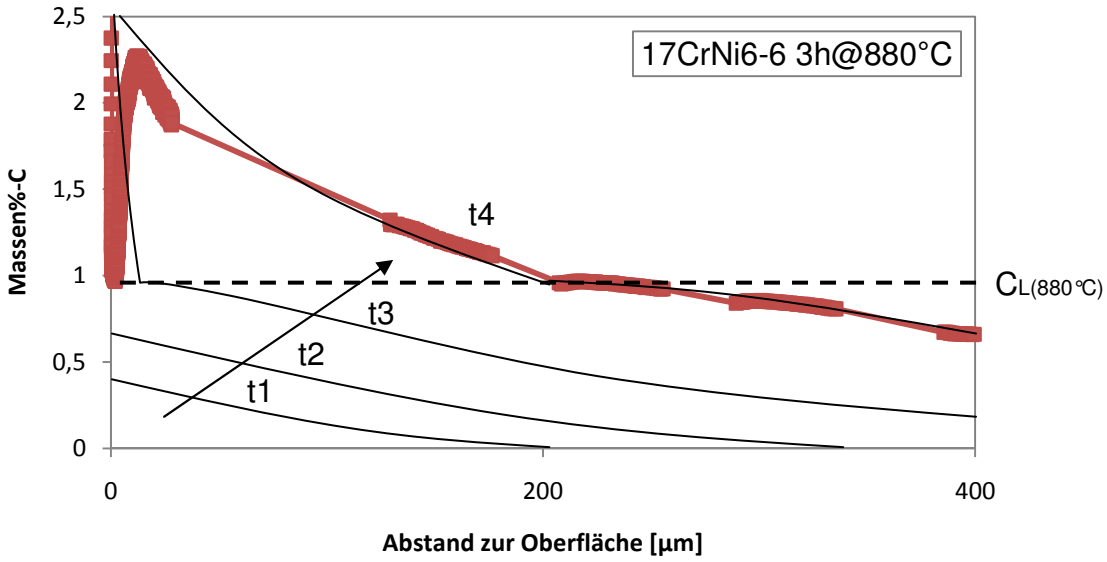


Abbildung 92: *C-Profil einer für 3h bei 880°C gekohlten 17CrNi6-6 Probe mit theoretischer Entwicklung des Kohlenstoffprofils über die Zeit laut* [11]*; es gilt t1 < t2 < t3 < t4; C-Löslichkeitsgrenze des Austenit für 17CrNi6-6 bei 880°C*

Nach der Betrachtung der C-Profile sei nun im Folgenden das Aufkohlungsverhalten der Anlage für 17CrNi6-6 Proben, basierend auf Härteprofilen und Gefügeaufnahmen, diskutiert.

Die Härteprüfung ergibt bei den 17CrNi6-6 Proben generell große Härtewerte, die auch im unbeeinflussten Kernbereich kaum unter 400 HV sinken (vergleiche 4.1.4 oder als Beispiel Abbildung 93). Grund dafür ist die Kombination aus 0,17 Massen%-C und 1,49 Massen%-Cr im Kern. Dies führt auch bei deutlich niedrigeren Abkühlraten, wie hier Abkühlung an der Luft, zu Martensitbildung. Bedingt durch den Effekt der Lufthärtung erhalten wir im Randbereich für gehärtete[47] als auch ungehärtete[48] Proben ähnlich hohe Härtewerte. Tiefer im Probenmaterial fallen die Härteprofile der ungehärteten Proben steiler ab, was durch das verlangsamte

[46] Die in Abbildung 92 eingezeichnete Löslichkeitsgrenze bezieht sich auf 17CrNi6-6. Durch die Chromverarmung steigt die Löslichkeitsgrenze.
[47] Nachfolgende Härtung durchgeführt mit 1000°C und Wasserabschreckung
[48] Direkt nach Aufkohlung

Abkühlen in diesen Bereichen begründet ist. Die Härteeinbrüche in der Randzone der bei 880°C aufgekohlten Proben resultieren aus der Chromverarmung durch die Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche sowie, wie schon weiter oben diskutiert, aus der Entstehung von C-Senken im Austenit durch die Karbidbildung.

Die Aussagen aus 3.1.2, dass ein konstanter Anstieg der Härte mit der C-Konzentration vorliegt und das Härteprofil der gehärteten Proben bei ca. 0,6 Massen%-C bei Werten um 900 HV abflacht, können bestätigt werden. Das Erreichen dieser großen Härte impliziert des Weiteren, dass das Gefüge zu annähernd 100% martensitisch ist. Wie schon unter 3.1.2 festgestellt, ermöglicht die Härteprüfung auch bei vollkommen martensitischem Gefüge keine quantitative Bewertung der C-Massen%-Verteilung in einer aufgekohlten Randschicht, kann aber bis 0,6 Massen%-C zu dessen Abschätzung herangezogen werden.

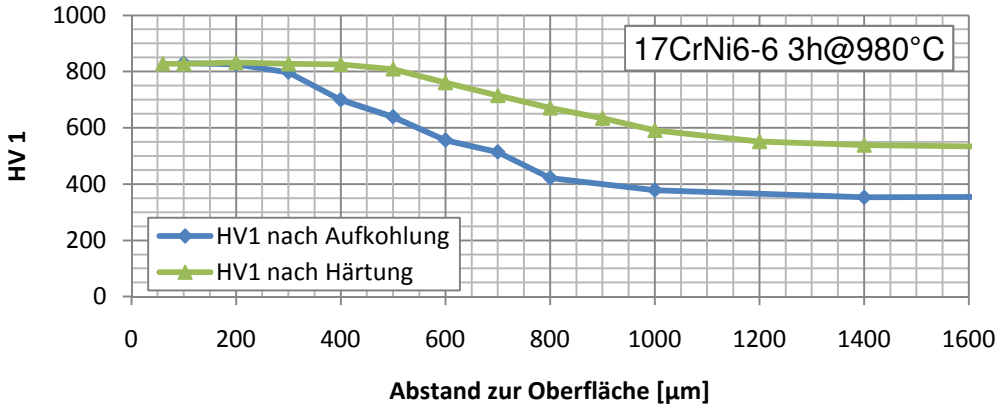


Abbildung 93: *Härte- und C-Profil Übersicht der 17CrNi6-Probe aus Experiment 7*

Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen für die ungehärteten und mit Nital geätzten Proben aus 17CrNi6-6 martensitisches Gefüge (vergleiche (a) und (b) in Abbildung 94), welches in größeren Tiefen bei C-Massengehalten von ca. 0,5% in Bainit mit einem wachsendem Anteil von Perlit übergeht (vergleiche (c) und (d) in Abbildung 94). Die bei 880°C aufgekohlten Proben zeigen des Weiteren Karbidausscheidungen ab einem C-Massengehalt von 1%. Optisch kann das C-Profil durch den geringer werdenden Angriff des Ätzmittels bei zunehmender Härte des Gefüges erkannt werden.

Diese optische Erkennbarkeit des C-Profils gilt auch für die gehärteten Probenstücke aus 17CrNi6-6, daneben ist aber durch die Verwendung des stärkeren Ätzmittels WII ein mit zunehmender Härte immer fein-martensitischer werdendes Gefüge zu erkennen (vergleiche (e), (f) und (g) in Abbildung 94). Unterhalb von ca. 0,5% C können geringe Mengen an Restaustenit (vergleiche (g) in Abbildung 94) erkannt werden. Am Übergang zum Grundmaterial stellt sich Bainit und letztlich Perlit ein.

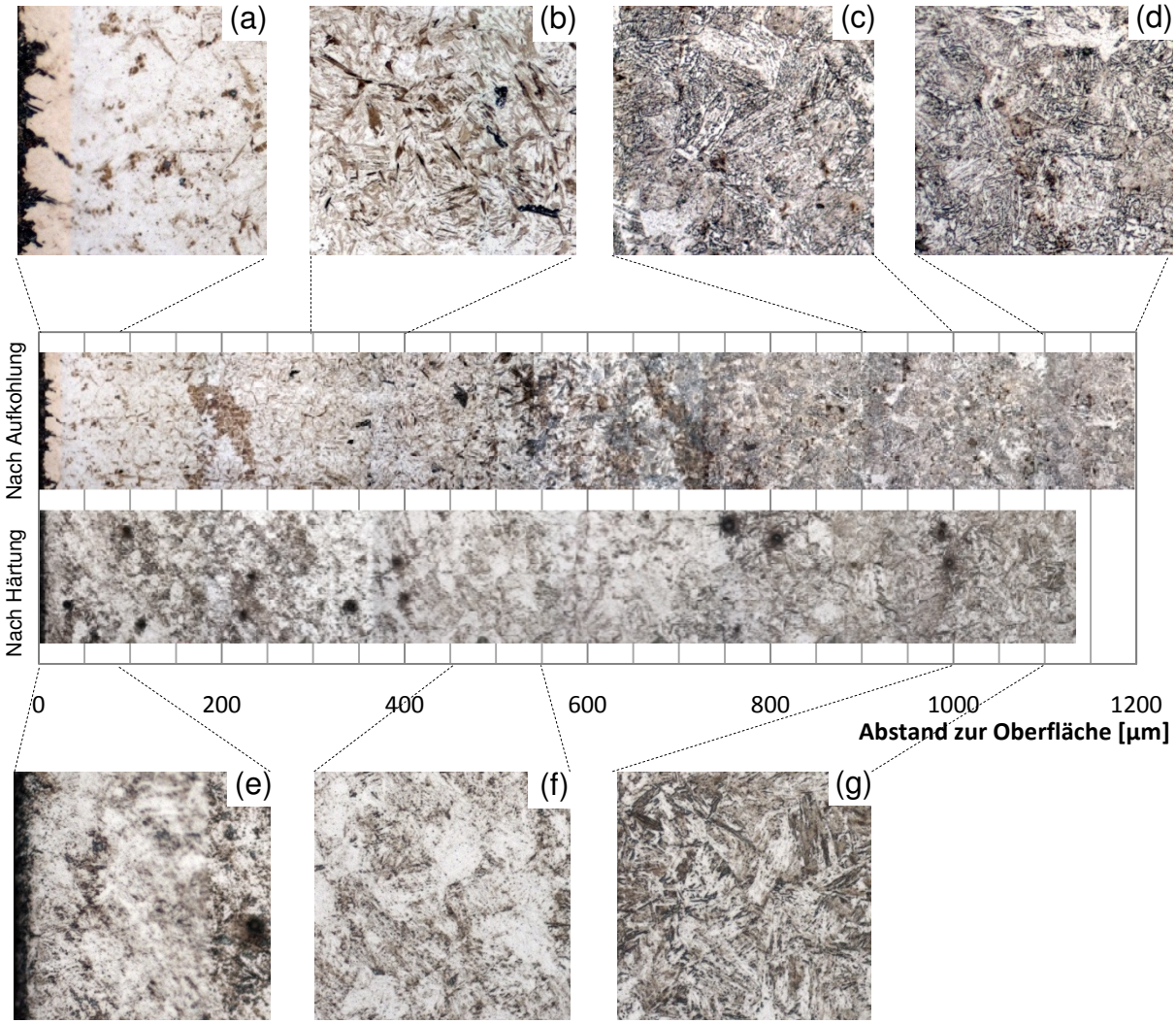


Abbildung 94: *Gefügestruktur einer für 3h bei 980°C aufgekohlten 17CrNi6-6 Probe, nach Aufkohlung und in gehärtetem Zustand*

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente zur Randschichtaufkohlung können zusammenfassend als großer Erfahrungsgewinn gewertet werden. Die Methodik der Materialanalyse als auch der praktischen Anwendung der Gasaufkohlungsanlage wird weiterentwickelt. Schwachpunkte der Anlage werden erkannt. Das Aufkohlungsverhalten der Anlage kann durch die Analyseergebnisse der Experimente bestimmt werden.

Die erwarteten Ergebnisse der Experimente

1. Vergleichbarkeit und Übereinstimmung der Experimente mit den in 2.2 vorgestellten, bekannten Gesetzmäßigkeiten der Kohlenstoff Absorption und Diffusion
2. Reproduzierbare Ergebnisse
3. Bestimmbarkeit des C-Pegels der Aufkohlungsatmosphäre mittels Folienmethode

stellen sich nicht ein.

Grund für die unterwarteten Ergebnisse ist der C-Pegel der Aufkohlungsatmosphäre, welcher die C-Löslichkeitsgrenze der verwendeten Probenmaterialien überschreitet. Der hohe C-Pegel liefert C-Profile, welche mit den aus der Literatur bekannten Beziehungen nicht ausreichend beschrieben werden können, und verhindert, bei gegebenen Mitteln, seine quantitative Festlegung.

Auslöser des unerwartet hohen C-Pegels sind folgende, unrichtige oder teilweise unrichtige, vereinfachende Annahmen:

- Das Aufkohlungsgas befindet sich im Reaktionsgleichgewicht
- Die C-Aktivität wird durch eine Reaktion dominiert
- Weitere Reaktionen können vernachlässigt werden

Das festgestellte Aufkohlungsverhalten wird im Folgenden beschrieben:

- Der über der Austenit-Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff liegende C-Pegel in der Aufkohlungsatmosphäre führt zu sehr hohen C-Konzentrationen an und in der Probenrandschicht und zur Entstehung von Karbidausscheidungen an den Austenit-Korngrenzen
- Diffusionsvorgänge in dieser Schicht werden durch die sich an den Korngrenzen befindlichen Karbide verlangsamt
- Die Menge der entstehenden Karbide hängt stark von den Karbid-bildenden Eigenschaften des Probenwerkstoffs ab
- In Fe werden aufgrund der schlechten Karbid-bildenden Eigenschaften kaum Karbide ausgeschieden
- In 17CrNi6-6 werden durch die guten Karbid-bildenden Eigenschaften von Chrom viele Karbide ausgeschieden
- An den Probenoberflächen bilden sich abhängig vom Material (stärker ausgeprägt bei 17CrNi6-6) Oxidschichten, welche die Kohlenstoff-Ad- sowie Absorption und somit den Kohlenstoffübergangs-Koeffizienten β verringern

- An der Oberfläche der 17CrNi6-6 Proben tritt bedingt durch die Oxidation eine Chromverarmung ein
- Die Fickschen Diffusionsgesetze sind bei einer C-Konzentration unterhalb der Löslichkeitsgrenze gültig
- Die sich einstellende quantitative Lage des Aufkohlungsprofils wird durch die Wechselwirkung zwischen C-Übergangskoeffizienten und Diffusionskoeffizient definiert
- Der C-Transport durch die Diffusion erfolgt schneller als der C-Übergang auf die Probe
- In den Experimenten festgestellte C-Diffusionskoeffizienten für Austenit, entsprechen Werten aus der Literatur
- Der in den Experimenten festgestellte C-Übergangskoeffizient ist wesentlich kleiner als erwartet
- Proben, aufgekohlt unter identen Randbedingungen (sofern bekannt), zeigen abhängig von Temperatur und Probenmaterial eine tendenzielle Übereinstimmung der Analyseergebnisse
- Niedrigere Temperaturen (880°C-980°C-1080°C) tendieren zu einer besseren Übereinstimmung als höhere
- Fe-Proben tendieren zu einer besseren Übereinstimmung als 17CrNi6-6 Proben

Weiterführende Tätigkeiten der hier vorgestellten Arbeit hinsichtlich des übergeordneten Forschungsprojekts A1.6 „*Modelling and simulation of simultaneous diffusion and precipitation in heterogeneous materials during surface treatment*“ stellen folgende Punkte dar

- Verbessern der Kenntnisse über die Vorgänge in der Gasatmosphäre, insbesondere einer Möglichkeit der Vorhersage oder Messung des C-Pegels
- Ansätze, um diese Ziele zu erreichen, sind einerseits die Anschaffung von Gas-Analyse- und C-Pegel-Messgeräten oder andererseits aufwendige und systematische Experimente zur Feststellung der Kohlenstoffpegel bei den unterschiedlichen Temperaturen und deren Zuverlässigkeit
- Betrachten der vorgestellten Analyseergebnisse mit komplexeren Simulationsmethoden unter Berücksichtigung der Ausscheidungen in der austenitischen Phase sowie deren Einfluss auf die C-Diffusion.
- Entwickeln einer zuverlässigen Methode zur Steuerung der C-Aktivität der Aufkohlungsatmosphäre, basierend auf Kenntnis der atmosphärischen Vorgänge.

Literatur und Quellenverzeichnis

[1] Kralovec, C. (Juli 2009). *Projektarbeit Randschichtaufkohlen* . Wien: TU Wien-Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie.

[2] Liedtke, D.-I. D. (2008). Einsatzhärten. *Stahl Informations-Zentrum - Merkbleatt 452* .

[3] Gegner, J. (2006). *Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen.* Renningen: Expert Verlag.

[4] Schröter, W., & Spengler, A. (2002). Über den Einfluss von Legierunselementen beim Einsatzhärten von Eisenwerkstoffen. *HTM 57* , S. 342-348.

[5] AWT-Fachausschuß 5, Arbeitskreis 4. (1997). *Die Prozeßregelung beim Gasaufkohlen und Einsatzhärten.* Renningen-Malmsheim: Expert Verlag.

[6] Karabelchtchikova, O. (November 2007). *Fundamentals of Mass Transfer in Gas Carburizing* . Worcester Polytechnic Institute.

[7] Carslaw, H. S., & Jaeger, J. C. (1959). *Conduction of Heat in Solids.* Oxford: Clarendon Press.

[8] Gaskell, D. R. (2003). *Introductionto the Thermodynamics of Materials, 4th Edition.* New York - London: Taylor & Francis.

[9] Vogelei, K., & Hanzlik, K. (Juli 2006). *C-Pegelregelung in Gasaufkohlungsanlagen - Ein neuer Weg in der Ganzheitlichen Betrachtung?!* Essen: Vulkan-Verlag GmbH.

[10] Schrader, A., & Rose, A. (1966). *De Ferri Metallographia II - Nachdruck 1989.* Luxemburg: Hohe Behörde der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl.

[11] Kopietz, K. H. (1954). Der Einfluß des Kohlungsverhaltens von Kohlungsmittlen und Stahl auf die Ausbildung der Kohlungskurve. *Das Industrieblatt 54* , S. 237-240.

Anhang

- Projektarbeit Randschichtaufkohlen Kapitel 6.3 Versuchsaufbau
- Legierungsanteile der Proben-Werkstoffe in Massen-%
- Excel Berechnungs-Makro der numerischen Simulation

Projektarbeit Randschichtaufkohlen

Kapitel 6.3 Versuchsaufbau

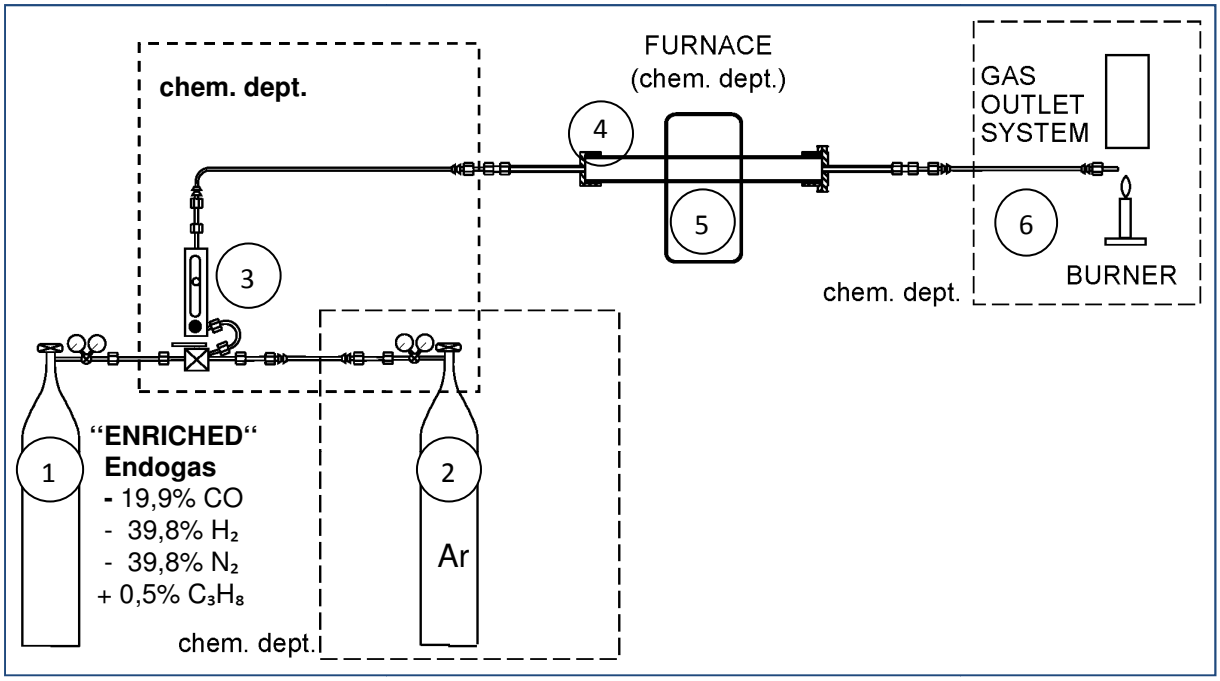


Abbildung 95: Schema des Versuchsaufbaus

1. Druckflasche mit Endogas + Propan als Fettungsgas sowie Flaschendruckminderer

Genaue Gaszusammensetzung	-	19,9% CO
	-	39,8% H_2
	-	39,8% N_2
	-	0,5% C_3H_8
Herstellungsqualität	Prüfklasse II; 5% relative Herstell-Abweichung	
Flaschendruckminderer	0,3 bis 3 bar; Firma AIRLIQUIDE	

2. Druckflasche mit Edelgas sowie Flaschendruckminderer (Chemie Institut)

Argon	Prüfklasse I; 1% relative Herstell-Abweichung
Flaschendruckminderer	0,3 bis 3 bar; Firma AIRLIQUIDE

3. Rohrleitungssystem (Chemie Institut)

Besteht aus	-	3/2 Wege-Ventil zum Umschalten zwischen Edelgas und Trägergas
	-	FLOW-Meter
		Anzeigebereich: 4 bis 40 Liter Luft pro Stunde
	-	6 mm Klemmringverschraubungen

4. Aufkohlungsraum

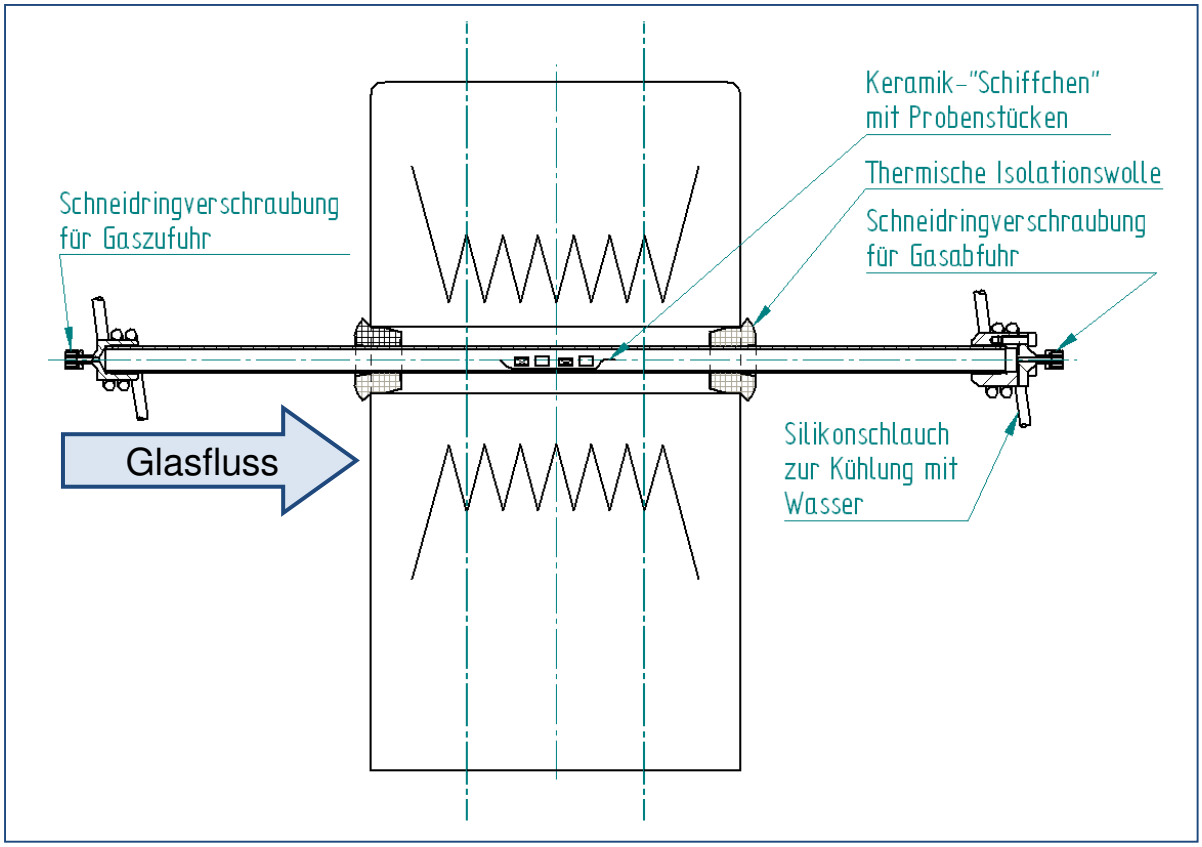


Abbildung 96: Detaillierter Versuchsaufbau und Anordnung der aufzukohlenden Probenstücke im Ofenbereich

5. Ofen **(Chemie Institut)**

Art	Rohrofen Modell R50/250/12 der Firma Nabertherm
Max. Temperatur	1200 °C
Leistung	1,2 kW

6. Abfackelung **(Chemie Institut)**

Erfolgt mit einem Handelsüblichen Bunsenbrenner und Absaugung

7. Weitere Gerätschaften

- Thermoelement + Multimeter als Temperatur-Aufnehmer zur exakten Temperatur-Einregelung des Rohrofens. (Chemie Institut)
- Single Gas Detektor für CO des Typs GasAlertClip Extreme der Firma Trenka

Legierungsanteile der Proben-Werkstoffe in Massen-%

	Fe	**17CrNi6-6**
C	0,001	0,164
Si	-	0,244
Mn	0,030	0,540
P	0,002	0,009
S	0,003	0,010
Cr	0,010	1,490
Mo	0,001	-
Ni	0,010	1,560
Al	0,000	0,033
Co	-	-
Cu	0,010	-
Nb	0,001	-
Ti	0,001	-
V	0,001	-
W	-	-
Sn	0,001	-
O	0,007	-
N	0,005	-
As	0,003	-
Ca	-	0,033
Fe	99,900	-

Excel Berechnungs-Makro der numerischen Simulation

```
Sub NumBerechungKohlenstoffprofil()

'Definition der Variablen

   Dim i As Integer                    'Laufvariable
   Dim T As Integer                    'Laufvariable Zeit [Sekunden]
   Dim Aufkohlungszeit As Integer      'Dauer der Aufkohlung [Sekunden]
   Dim Steps As Double                 'Anzahl der Tiefenschritte
   Dim Cp As Double                    'Massen%-C der Ofen-Atmosphäre
   Dim Co As Double                    'Massen%-C des Proben-Ausgangsmaterials
   Dim Profiltiefe As Double           'Tiefe der Profilberechung [um]
   Dim dX As Double                    'Schrittgröße in die Tiefe [um]
   Dim D As Double                     'Diffusionskoeffizient [um^2/s]
   Dim vc As Double                    'Variable für Diffusionskoeffizientenberechung
   Dim Db As Double                    'Örtlicher Diffusionskoeffizient [um^2/s]
   Dim Temp As Double                  'Aufkohlungstemperatur [°C]
   Dim beta As Double                  'C-Übergangskoeffizient [um/s]
   Dim dT As Double                    'Zeitschritt [Sekunden]
   Dim pH2O As Double                  'Geschätzter Partialdruck H2O [Bar] in der Atmosphäre
   Dim pH2 As Double                   'Partialdruck H2 [Bar] in der Atmosphäre
   Dim k As Double                     'Zähler der Zeitschritte
   Dim Cs As Double                    'Surface C-Gehalt in Massen%
   Dim Spalte As Integer               'Hilfsvariable für Schreiben den Daten in Excel
   Dim kL As Double                    'Legierungsfaktor

'Eingabewerte

Spalte = 1
Aufkohlungszeit = 3 * 3600
Temp = 880/980/1080
Co = 0.00001/0.0164                    'Co für Fe/17CrNi6-6
Cp = 0.0135/0.0155/0.0180              'Cp laut LECO
kL = 1.000/1.093                       'Korrekturfaktor für Fe/17CrNi6-6
Cp = Cp * kL
pH2O = 0.006                           'Partialdruck H₂O für Taupunkt=0 °C
pH2 = 0.397                            'Partialdruck H₂ laut Atmosphärenzusammensetzung
Profiltiefe = 2000
dX = 15
dT = 0.5
Steps = Profiltiefe / dX
Dim Cb1(3000) As Double                'Array (Massen%-C pro inkrementellen Schritt) definieren
Dim Cb2(3000) As Double                'Array (Massen%-C pro inkrementellen Schritt) definieren
i = 0
T = 0
k = 0
beta = ((6.31 * 10 ^ 5 * Exp(-22350 / (Temp + 273.15)) * pH2O / pH2 ^ 0.5) / (1 + 5.6 * 10 ^ 6 * Exp(-
          12900 / (Temp + 273.15)) * pH2O / pH2 ^ 0.5)) * 10 ^ 4

While i <= Steps                       'Co in den Array schreiben

   Cb1(i) = Co
   Cb2(i) = Co
   i = i + 1
   Cb1(i) = Co
   Cb2(i) = Co
Wend
```

```
vc = Co * 100 / (0.785 * Co * 100 + 21.504)
Db = 0.00453 * (1 + vc * (1 - 2 * vc) * 8339.9 / ((1 - vc) * (1 - vc) * (Temp + 273.15))) * Exp(-(1 / (Temp
        + 273.15) - 0.0002221) * (17767 - vc / (1 - vc) * 26436)) * 100000000

While T <= Aufkohlungszeit              'Druchlauf der Zeitschritte

i = 1

   While i <= Steps                     'C-Profil nach ungeradem Zeitschritt

      vc = Cb1(i) * 100 / (0.785 * Cb1(i) * 100 + 21.504)
      Db = 0.00453 * (1 + vc * (1 - 2 * vc) * 8339.9 / ((1 - vc) * (1 - vc) * (Temp + 273.15))) * Exp(-(1 /
               (Temp + 273.15) - 0.0002221) * (17767 - vc / (1 - vc) * 26436)) * 100000000
      Cb2(0) = Cb1(0) + (-Cb1(0) + Cp) * beta * dT / dX + (-Cb1(0) + Cb1(1)) * Db * dT / dX ^ 2
      Cb2(i) = Cb1(i) + ((-Cb1(i) + Cb1(i - 1)) + (-Cb1(i) + Cb1(i + 1))) * Db * dT / dX ^ 2
      i = i + 1

   Wend

   i = 1

   While i <= Steps                     'C-Profil nach geradem Zeitschritt

      vc = Cb2(i) * 100 / (0.785 * Cb2(i) * 100 + 21.504)
      Db = 0.00453 * ((1 + vc * (1 - 2 * vc) * 8339.9 / ((1 - vc) * (1 - vc) * (Temp + 273.15))) * Exp(-(1 /
               (Temp + 273.15) - 0.0002221) * (17767 - vc / (1 - vc) * 26436))) * 100000000
      Cb1(0) = Cb2(0) + (-Cb2(0) + Cp) * beta * dT / dX + (-Cb2(0) + Cb2(1)) * Db * dT / dX ^ 2
      Cb1(i) = Cb2(i) + ((-Cb2(i) + Cb2(i - 1)) + (-Cb2(i) + Cb2(i + 1))) * Db * dT / dX ^ 2
      i = i + 1

   Wend

Worksheets("Tabelle1").Cells(6 + k, Spalte + 7).Value = T        'Ausgabe des Zeitschritts an Excel
Worksheets("Tabelle1").Cells(6 + k, Spalte + 8).Value = Cb1(0) * 100    'Ausgabe des C-Potentials der
                                                                        Randschicht bei Zeitschritt an
                                                                        Excel
T = T + 2 * dT
k = k + 1

Wend

i = 1

While i <= Steps                        'Ausgabe des errechneten C-Profils an Excel

      Worksheets("Tabelle1").Cells(6, Spalte).Value = 0
      Worksheets("Tabelle1").Cells(i + 6, Spalte).Value = i * dX
      Worksheets("Tabelle1").Cells(6, Spalte + 1).Value = Cb1(0) * 100
      Worksheets("Tabelle1").Cells(i + 6, Spalte + 1).Value = Cb1(i) * 100
      i = i + 1

Wend

End Sub
```