



Arbeitsblatt

Carbonitrieren im Temperaturbereich unter 800 °C – Carbo LT

AiF-Nr.: 19876 N

Obmann: K. M. Winter

Laufzeit:

01.12.2017-31.05.2020

Erstelldatum:

02.11.2020

Forschungsstelle:

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien IWT

Projektleiter:

Heinrich Klümper-Westkamp

Sachbearbeiter:

Tarik Boyraz, Marian Skalecki

Forschungsvereinigung:

AWT

Projektbegleitender Fachausschuss:

FA 20

Zielsetzung und Lösungsweg

Ziel des Vorhabens war die Erarbeitung notwendiger Werkstoffdaten gängiger Einsatzstähle beziehungsweise unlegierter Stähle für eine gezielte Einstellung carbonitrierter Randschichten durch Behandlungstemperaturen unterhalb 800 °C. Die Erforschung eines neuen Prozessfensters für Carbonitrierverfahren bei niedrigeren Temperaturen sollte zum einen auf Basis der neuesten thermodynamischen und kinetischen Datenbanken berechnet werden. Zum anderen sollten experimentelle Untersuchungen erfolgen, um die entsprechenden thermodynamischen Berechnungen zu verifizieren. Dabei können Messgrößen wie beispielsweise die Dicke und Härte der umgewandelten Randzone sowie deren Zusammensetzung hinsichtlich Kohlenstoff- und Stickstoffprofil erfasst werden. Um eine praxisnahe Aussage über die Eigenschaften der behandelten Randschichten zu gewährleisten, sollten Standardwerkstoffe in einer industriennahen Anlage carbonitriert und anschließend untersucht werden.

Carbonitrierversuche wurden im Temperaturbereich von 650 - 725 °C in einer Laboranlage (Thermowaage) durchgeführt, um diese Fragen zu beantworten. Die Anlage besteht aus einer

Rohretorte mit Begasungsmöglichkeit für Prozessgase. Das Volumen der Behandlungskammer beträgt 0,0008 m³. Das neue Niedertemperaturverfahren bietet insbesondere für kleine, dünnwandige Teile, zum Beispiel Feinwerkteile, Hülsen und sonstige Tiefziehteile Potentiale, weshalb als Werkstoff mit dem 16MnCrB5 ein niedriglegierter, günstiger klassischer Einsatzstahl ausgewählt wurde. Die verwendeten 16MnCrB5 Untersuchungsproben haben eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Höhe von 0,5 cm. Die 16MnCrB5-Proben wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 mittels OES bestimmt.

Werkstoff	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
16MnCrB5	0,179	0,175	1,173	1,066	0,031	0,153

Tabelle 1: Spektroskopische Analyse der Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffs 16MnCrB5 in Masse%.

Die Proben wrden hängend im Rohr chargiert. Der Zufluss der Prozessgase erfolgt von oben mit pumpenunterstütztem Fluss nach unten. Der Druck wird konstant auf 1050 mbar geregelt. Die Heizung erfolgt von außen mit Heizelementen.

Zum Abschrecken muss die ganze Retorte heruntergekühlt werden. Zur Unterstützung der Abschreckung kann die Retorte von außen mit Druckluft gekühlt und von innen mit Stickstoff bis 5 bar gespült werden. Die Abschreckwirkung ist begrenzt und abhängig von der Härbarkeit der untersuchten Werkstoffe teilweise nicht ausreichend, so dass im weiteren Verlauf ein Wiedererwärmen (Salzbad) und weiteres Härten durchgeführt werden musste.

Die Begasung erfolgt mit einem vorgemischten Endogas in Flaschen, das auf einen Kohlenstoffpegel (CP) von 0,4 % bei 750 °C ausgelegt wurde. Es besteht aus einer Mischung von 17 % CO, 46 % H₂, 6,8 % CO₂, 0,1 % H₂O und 30,1 % N₂. Die Mischung reagiert bei 750 °C zu 20,4 % CO und 0,03 % CO₂ im Boudouard Gleichgewicht, was einem CP = 0,4 % entspricht. Hinzudosiert wird Ammoniak mit Volumenströmen von 6–12 ml/min. Basierend auf dem Stand der Technik und eigenen Vorversuchen wurde bei der Planung des Vorhabens der in Tabelle 2 dargestellte Versuchsplan formuliert.

Zur Analyse der Carbonitrierergebnisse wurden unterschiedliche Methoden der am IWT verfügbaren Analytik angewendet. Darunter zählen die Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) und Funkenspektroskopie (SOES).

Zur Beschreibung der Mechanismen des Nieder-temperaturcarbonitrierens wurden ergänzende

Ergebnisse

Nach dem Carbonitrieren (bei angegebenen Parametern in Tabelle 2) wurden alle 16MnCrB5-Proben im Salzbad auf die ursprüngliche Carbonitriertemperatur wiedererwärmt und dann im Wasser abgeschreckt. Ziel war es, die Abkühlgeschwindigkeit zu erhöhen, um die gewünschte martensitische Randschicht einzustellen. Tabelle 3a bis 3d sowie Abbildung 1 bis 8 zeigen die Ergebnisse nach Wiedererwärmen im Salzbad und Wasserabschreckung.

Tabelle 3a zeigt, dass die Temperatur von 650°C nicht ausreicht, um Martensit zu bilden. Bei 0,4 Ma.-% N wandelt sich die Randschicht noch nicht austenitisch um. Daher kann beim Abschrecken auch kein martensitisches Gefüge entstehen.

thermodynamische Berechnungen mit der Software Thermocalc durchgeführt.

T = 650 °C NH ₃ = 6 ml/min	T = 650 °C NH ₃ = 8 ml/min	T = 650 °C NH ₃ = 10 ml/min	T = 650 °C NH ₃ = 12 ml/min
T = 675 °C NH ₃ = 6 ml/min	T = 675 °C NH ₃ = 8 ml/min	T = 675 °C NH ₃ = 10 ml/min	T = 675 °C NH ₃ = 12 ml/min
T = 700 °C NH ₃ = 6 ml/min	T = 700 °C NH ₃ = 8 ml/min	T = 700 °C NH ₃ = 10 ml/min	T = 700 °C NH ₃ = 12 ml/min
T = 725 °C NH ₃ = 6 ml/min	T = 725 °C NH ₃ = 8 ml/min	T = 725 °C NH ₃ = 10 ml/min	T = 725 °C NH ₃ = 12 ml/min

Tabelle 2: Versuchsplan der Hauptversuche in der Thermowaage, Werkstoff 16MnCrB5, Behandlungsdauer 4h.

Diese dienen der Berechnung der auftretenden Phasen, Phasenlagen und Löslichkeiten sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch der Legierungszusammensetzung. Zusätzlich wurden zwei verschiedene Programme verwendet, um eine Carbonitriersimulation durchzuführen. Damit werden das sich ergebende Kohlenstoff- und Stickstoffprofil im Rand berechnet. Die Simulationsergebnisse wurden mit den experimentellen Charakterisierungsergebnissen verglichen. Die erste Software ist das kommerziell erhältliche DICTRA. Die zweite Software wurde am Leibniz IWT Bremen entwickelt.

Mit niedriger Ammoniakzugabe von 6 ml/min kommt es ventilbedingt nur zu einer geringen Stickstoffaufnahme (Abbildung 1). Es sind zwar feine Nitridausscheidungen im Ferrit zu erkennen, ansonsten ist die Randschicht ferritisch-perlitisch wie auch der Grundwerkstoff. Unterhalb der Randschicht liegt ein Stickstoffgehalt von rund 0,5 % vor. Die Lösung von Kohlenstoff und Stickstoff sowie die Ausscheidungsbildung führen zu einem leichten Härteanstieg in den erwähnten drei Varianten mit höherer Ammoniakzugabe (Abbildung 2). Da bei 650°C keine austenitische Umwandlung stattgefunden hat, sind die Stickstoffgehalte unterhalb der Randschicht in erster Linie auf stickstoffhaltige Ausscheidungen zurückzuführen (stickstoffhaltige Lamellen im Perlit). Durch die Anwesenheit von Stickstoff und die Bildung von Chromnitriden wird Kohlenstoff teilweise weiter in die Tiefe verdrängt. Der

Grund dafür ist das Aktivitätsgefälle des Kohlenstoffs. Bei der Lösung von Stickstoff und dem Abbinden von Chrom wird die Kohlenstoffaktivität lokal erhöht, sodass eine Diffusionstriebkraft entsteht.

Ab 675°C aufwärts können alle Proben mit höherem N-Gehalt (8-12 ml/min) gehärtet werden, da hier eine austenitische Umwandlung stattfindet. Dieses austenitische Gefüge wandelt sich beim Abschrecken in Martensit um, siehe Tabelle 2 bis 4. Das Phasengebiet γ +Ausscheidungen wird erreicht. Der Kern bleibt ferritisch-perlitisch. Die Erhöhung der Prozesstemperatur erhöht die Kohlenstoff- und Stickstoffdiffusion in den Rand (Abbildung 1, 3, 5 und 7) und erhöht dementsprechend die Randhärte (Abbildung 2, 4, 6 und 8).

Mit höheren Ammoniakzugaben (drei Varianten: 8-12 ml/min) steigt der Stickstoffgehalt in der Randschicht (Abbildung 1, 3, 5 und 7). Die drei Varianten sind vergleichbar und unterscheiden sich nur leicht hinsichtlich der Dicke der Randschicht.

Das Abschrecken nach dem Carbonitrieren bei niedriger Temperatur führt zu einer kohlenstoff- und stickstoffreichen Randschicht mit martensitischen Anteilen und einem nicht umgewandelten ferritischen Kern mit hoher Zähigkeit sowie geringem Bauteilverzug aufgrund der unterdrückten Umwandlung und niedrigen Härtetemperatur.

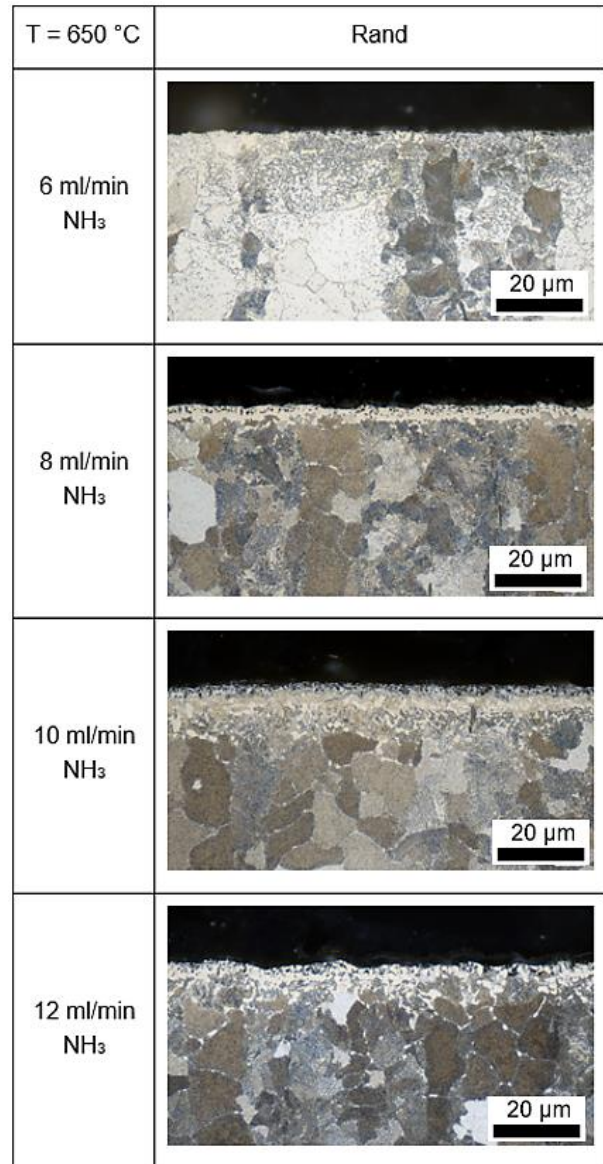


Tabelle 3a: Gefügeaufnahmen der Randschichten des 16MnCrB5 nach dem Carbonitrieren bei 650°C und der zusätzlichen Wasserabschreckung.

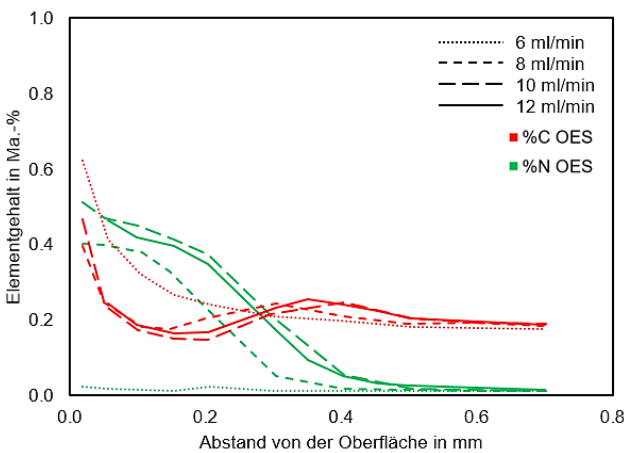


Abbildung 1: Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofile, 16MnCrB5, 650°C, NH₃ = variabel

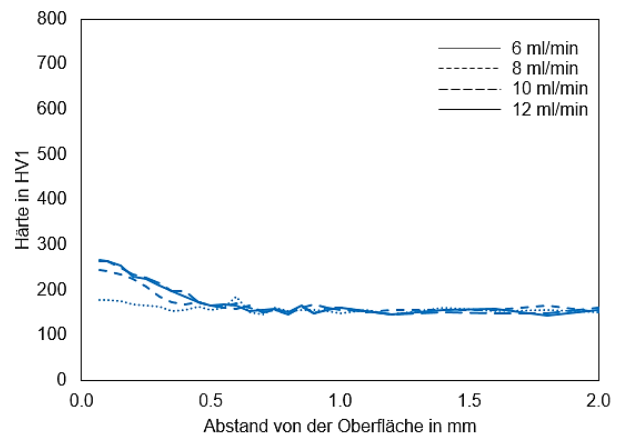


Abbildung 2: Härteverlauf, 16MnCrB5, 650°C, NH₃ = variabel, Wasserabschreckung.

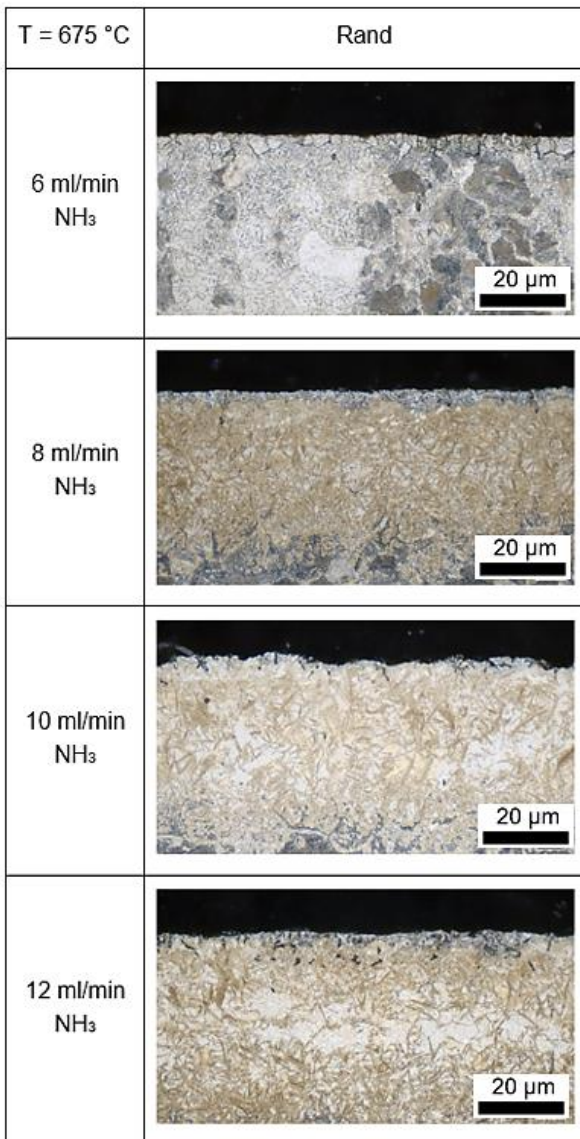


Tabelle 3b: Gefügeaufnahmen der Randschichten des 16MnCrB5 nach dem Carbonitrieren bei 675°C und der zusätzlichen Wasserabschreckung.

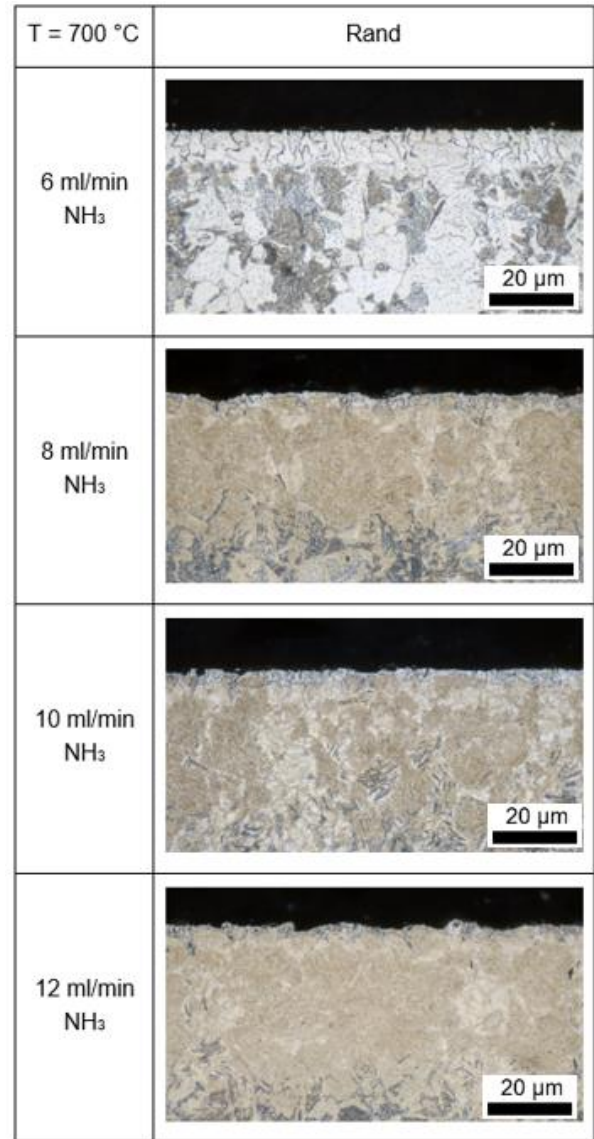


Tabelle 3c: Gefügeaufnahmen der Randschichten des 16MnCrB5 nach dem Carbonitrieren bei 700°C und der zusätzlichen Wasserabschreckung.

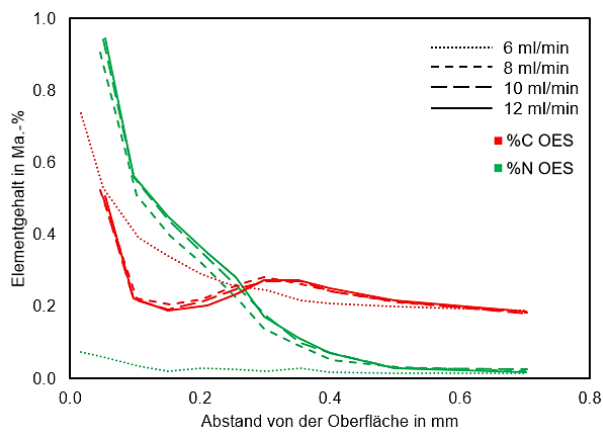


Abbildung 3: Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofile, 16MnCrB5, 675°C, NH₃ = variabel.

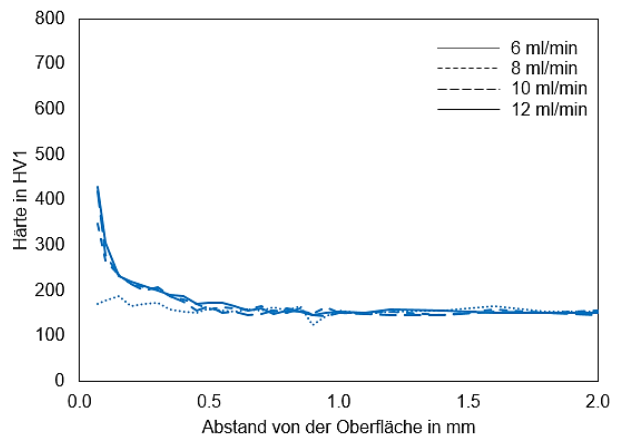


Abbildung 4: Härteverlauf, 16MnCrB5, 675°C, NH₃ = variabel, Wasserabschreckung.

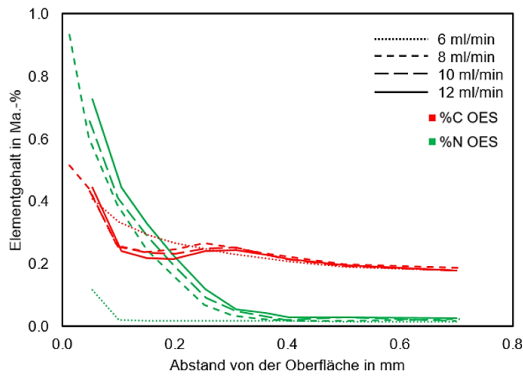


Abbildung 5: Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofile, 16MnCrB5, 700°C, NH₃ = variabel.

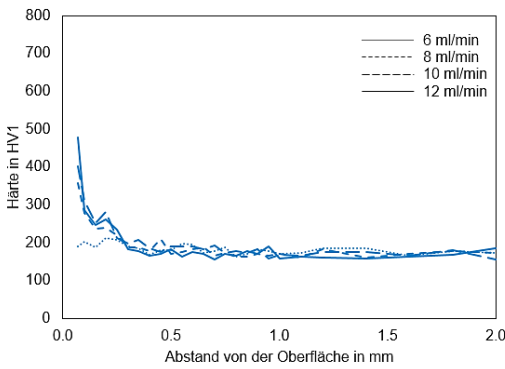


Abbildung 6: Härteverlauf, 16MnCrB5, 700°C, NH₃ = variabel, Wasserabschreckung.

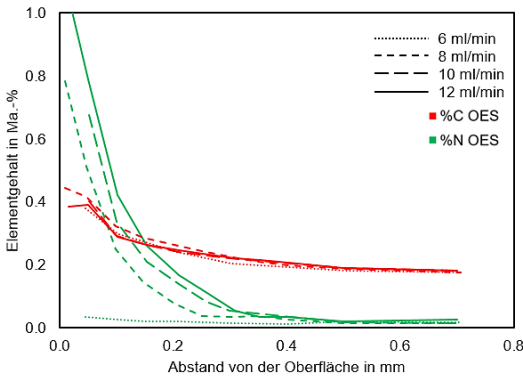


Abbildung 7: Kohlenstoff- und Stickstofftiefenprofile, 16MnCrB5, 725°C, NH₃ = variabel.

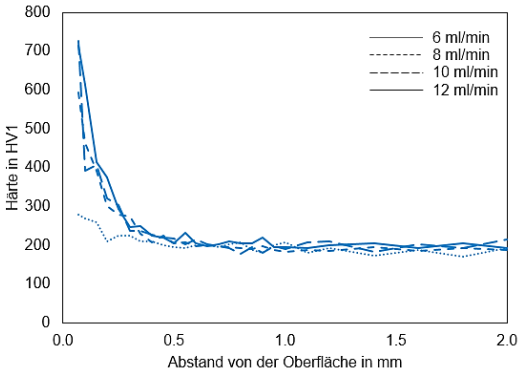


Abbildung 8: Härteverlauf, 16MnCrB5, 725°C, NH₃ = variabel, Wasserabschreckung.

T = 725 °C	Rand
6 ml/min NH ₃	
8 ml/min NH ₃	
10 ml/min NH ₃	
12 ml/min NH ₃	

Tabelle 3d: Gefügeaufnahmen der Randschichten des 16MnCrB5 nach Carbonitrieren bei 725°C und der zusätzlichen Wasserabschreckung.

Zur Beschreibung der Mechanismen des Nieder-temperaturcarbonitrierens wurden ergänzende thermodynamische Berechnungen mit der Software ThermoCalc durchgeführt. Diese dienen der Berechnung der auftretenden Phasen, Phasenlagen und Löslichkeiten sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch der Legierungszusammensetzung.

In Abbildung 9 bis Abbildung 12 sind die isothermen Schnitte bei den Temperaturen 650°C, 675°C, 700°C und 725°C für den 16MnCrB5 mit den jeweiligen Randgehalten eingetragen. Bei 650°C ist erkennbar, dass, wie auch in Tabelle 3a zu sehen, keine Härtung möglich ist, da keine

austenitische Randschicht vorgelegen hat. Zudem wurde durch eine Zugabe ≤ 6 ml/min NH_3 ventilbedingt kein ausreichender Stickstoffgehalt in größerer Tiefe erreicht, weshalb auch hier keine vollständige Härtung möglich war. Lediglich ein Mischgefüge aus Martensit und Ferrit konnte zum Teil beobachtet werden. Die übrigen Versuche liegen im angestrebten Bereich ($\gamma+A$) und weisen nach der Wasserabschreckung eine martensitische Randschicht auf (Tabelle 3b-d).

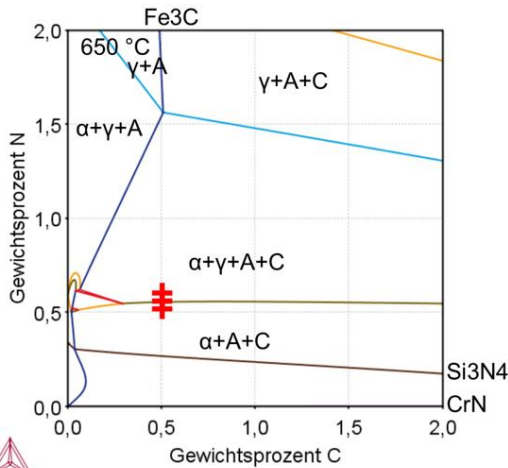


Abbildung 9: Isothermer Schnitt 16MnCrB5, 650°C, Versuche mit 6-12 ml/min NH_3 , Kohlenstoffpegel 0,4%.

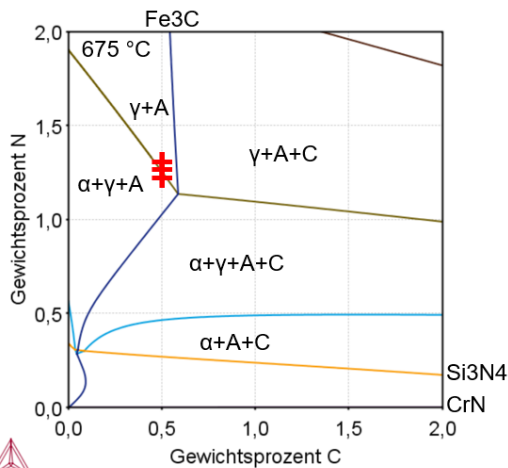


Abbildung 10: Isothermer Schnitt 16MnCrB5, 675°C, Versuche mit 6-12 ml/min NH_3 , Kohlenstoffpegel 0,4%.

Zusätzlich zu diesen Simulationen wurden zwei verschiedene Softwareprogramme verwendet, um numerische Carbonitriersimulationen durchzuführen. Damit sollen das sich ergebende Kohlenstoff- und Stickstoffprofil am Rand berechnet werden. Die Simulationsergebnisse wurden mit

den experimentellen Charakterisierungsergebnissen verglichen.

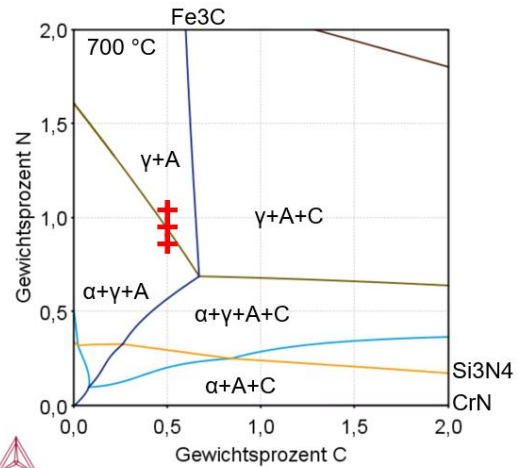


Abbildung 11: Isothermer Schnitt 16MnCrB5, 700°C, Versuche mit 6-12 ml/min NH_3 , Kohlenstoffpegel 0,4%.

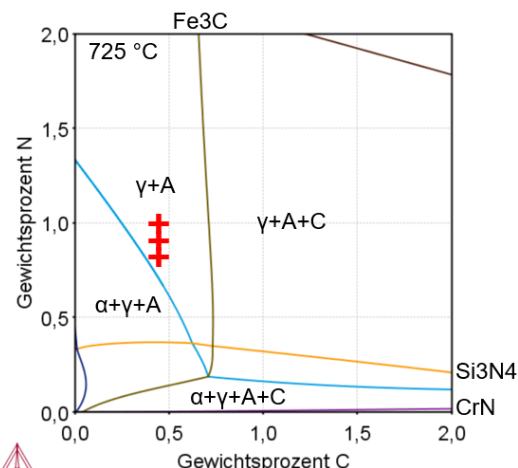


Abbildung 12: Isothermer Schnitt 16MnCrB5, 725°C, Versuche mit 6-12 ml/min NH_3 , Kohlenstoffpegel 0,4%.

Die erste Software ist das kommerziell erhältliche DICTRA. Die zweite Software wurde am Leibniz IWT Bremen entwickelt und berücksichtigt zusätzlich die Ausscheidungsbildung. Die folgende Carbonitriersimulation mit DICTRA erfolgte für 800°C 8h, einem konstanten Kohlenstoffpegel von 0,6% und einem konstanten Stickstoffpegel von 1% für Armco. Die DICTRA Simulationsergebnisse stimmen beim unlegierten Armco gut mit den experimentellen Behandlungsergebnissen überein (Abbildung 13).

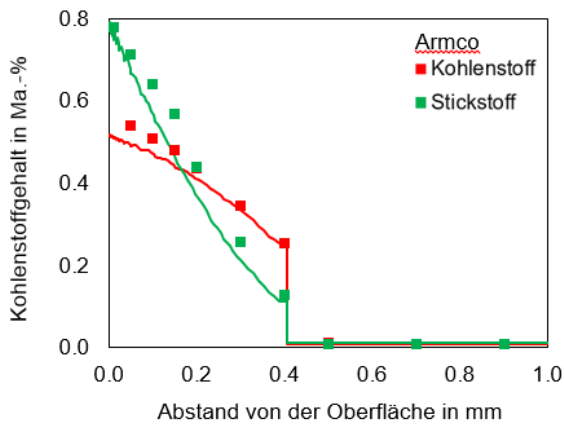


Abbildung 13: Simulation (durchgezogene Linie) mit Phasenumwandlung, Armco, 800°C 8h, CP = 0,6%, NP = 1%.

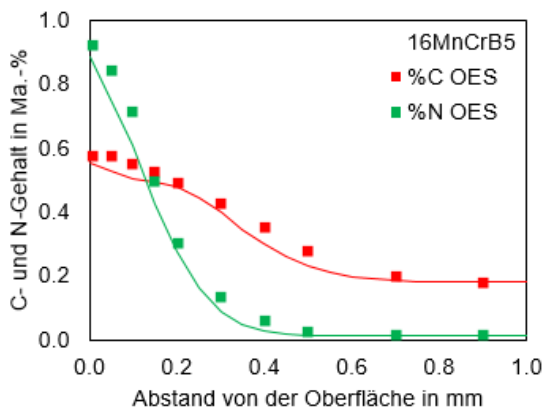


Abbildung 14: Simulation (durchgezogene Linie) mit Ausscheidungsbildung, 16MnCrB5, 800°C 8h, CP = 0,6%, NP = 1%.

Zusammenfassung

Der wissenschaftliche Ansatz des Projekts "Carbo LT" ist es, das Spektrum der Carbonitrieranwendungen durch ein vielversprechendes, neues Niedrig-Temperatur-Verfahren zu erweitern. Die Randschichtzustände mit einem martensitischen Rand, Restaustenit und fein verteilten Ausscheidungen stellen für viele Anwendungen einen optimalen Zustand dar. Bei vielen dünnwandigen Bauteilen ohne Anforderungen an die Kernfestigkeit wie verschleißbeständige Bleche und Stanzteile aus niedriglegierten Bau- und Vergütungsstählen sowie sonstigen Feinwerkteilen führt eine durchgreifende Wärmebehandlung zu erhöhter Verzugsanfälligkeit. Die Untersuchung des Carbonitierens im

Die zweite numerische Carbonitriersoftware wurde in Leibniz IWT Bremen entwickelt. Diese Software berücksichtigt zusätzlich die Ausscheidungsbildung. Die folgende Carbonitriersimulation erfolgte für 800°C 8h, einem konstanten Kohlenstoffpegel von 0,6% und einem konstanten Stickstoffpegel von 1% für den 16MnCrB5.

Die Simulationsergebnisse stimmen mit den experimentellen Behandlungsergebnissen sowohl für Kohlenstoff- als auch für Stickstoffprofile am Rand sehr gut überein (Abbildung 14).

Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse erweist sich als wesentlich genauer gegenüber den DICTRA-Ergebnissen. Der Grund dafür ist die fehlende Berücksichtigung der Ausscheidungsbildung in der DICTRA Simulation. Bei steigenden Stickstoffpegeln wird erwartet, dass die Ausscheidungsbildung zunimmt. Wenn die Simulation die Ausscheidungsbildung nicht berücksichtigt, nimmt die Genauigkeit der Simulationsergebnisse mit zunehmendem Stickstoffpegel und zunehmendem Legierungsgehalt ab.

Temperaturbereich von 650°C bis 750°C erfolgte mit dem Ziel, Randschichten mit fein verteilten Ausscheidungen in einem martensitischen Rand und einem unveränderten ferritischen perlitischen Kern einzustellen. Im Vorhaben wurden die Mechanismen erarbeitet und simuliert, die die austenitische Umwandlung der Randschicht durch die Eindiffusion von Kohlenstoff und Stickstoff betreffen. Die anschließende Härtung findet nur in der Randschicht statt, der Kern behält seinen Ausgangsgefügezustand. Dadurch kann der Verzug erheblich reduziert und die Maßhaltigkeit der Bauteile gesteigert werden.

Literatur

- [1] M. Skalecki: Simulation und praktische Anwendung des geregelten Carbonitierens von niedriglegierten Stählen. Shaker Verlag Düren 2019 (Diss. Uni Bremen 2019).

Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 19876N wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Langfassung des Abschlussberichtes kann bei der AWT, Paul Feller Str.1, 28199 Bremen, angefordert werden.

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Kontakt

Forschungsstelle:

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT

Hauptabteilung Werkstofftechnik

Badgasteiner Str. 3

28359 Bremen

Dr.-Ing. Heinrich Klümper-Westkamp, hkw@iwt-bremen.de, Tel.: +49421 218 51315