



Arbeitsblatt

Multi-Parameter C-Pegel

AiF-Nr.: 20327 N

Obmann: Dipl.-Ing. Karl-Michael Winter

beteiligte Unternehmen:

Aichelin Holding GmbH; Volkswagen AG; Hanomag Lohnhärtereie GmbH; IVA Schmetz GmbH; Stange Elektronik GmbH; PHWT; MESA Industrie-Elektronik GmbH; Ipsen International GmbH; Linde AG; Process-Electronic GmbH

Laufzeit:

01.10.2018 – 31.03.2021

Erstelldatum:

30.09.2020

Forschungsstelle:

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT

Projektleiter:

Dr.-Ing. Heinrich Klümper-Westkamp

Sachbearbeiter:

Tarik Boyraz, Dr.-Ing. Heinrich Klümper-Westkamp

Forschungsvereinigung:

AWT e. V.

Projektbegleitender Fachausschuss

FA 20

Zielsetzung und Lösungsweg

Ziel des Projekts „Multi-Parameter C-Pegel“ ist es, ein Kontrollmodell zu bewerten und umzusetzen, welches den Einfluss von Methan auf die Ofenatmosphäre und den Kohlenstoffpegel berücksichtigt, um den Aufkohlungsprozess besser kontrollieren zu können. Die Prozessregelung beim Gasaufkohlen basiert in der Regel auf den Gleichgewichten aus dem Zerfall der Kohlenstoffspender und der abkühlend wirkenden Atmosphärenbestandteile an der Bauteiloberfläche. An den Aufkohlreaktionen sind Atmosphärenbestandteile wie CO, CO₂, H₂ und H₂O beteiligt, die gemessen und zur Regelung des C-Pegels verwendet werden. Zur Erhöhung der Kohlenstoffaktivität in der Atmosphäre kommen Kohlenwasserstoffe wie Erdgas oder Propan hinzu, die mit den Produkten der Aufkohlungsreaktion reagieren, um diese wieder aufkohlungswirksam zu machen. Diese Reaktionen führen zur Anwesenheit unvollständiger Spaltprodukte wie Methan (CH₄). CH₄ trägt zu einer weiteren, in ihrer Höhe unbekanntem Aufkohlwirkung bei, die zu unzulässigen Abweichungen im Behandlungsergebnis führen. Ohne messtechnische Erfassung des Methaneinflusses können Qualitätsstandards nicht erfüllt werden. Dieses Vorhaben soll durch die Erfassung der beteiligten Aufkohlreaktionen Aufschluss über die Höhe der Abweichungen geben und die Entwicklung einer Multi-Parameter C-Pegel-Regelung ermöglichen.

Zunächst wurde eine Aufkohlungsatmosphäre mit verschiedenen Mengen Methan dosiert, um den Kohlenstoffpegel der Aufkohlungsatmosphären mit hohem Methananteil zu bestimmen. Die Methandosie-

rungsversuche wurden an einer konventionellen Glockenofen-Anlage (SOLO) mit metallischer Retorte aus 1.4841 und einem Chargenvolumen von (300x300x300) mm³ durchgeführt. Das 0,26 l/h Methanol und 200 l/h Stickstoff enthaltende Trägergasgemisch wurde mit sechs verschiedenen Methangehalten zwischen 0 l/h und 60 l/h mit einer 10 l/h Schrittweite angereichert. Der Ofen wurde nicht beladen. Die Prozesstemperatur wurde konstant bei 930 °C gehalten. Nach jeder Anreicherung wurde die Ofenatmosphäre 45 Minuten lang stabil gehalten, um das Gleichgewicht zu erreichen. Die CO-, CO₂-, CH₄- und H₂-Anteile der Atmosphären wurden mit einem Gasanalysator aufgezeichnet und der Taupunkt wurde mithilfe eines Taupunktmessgerätes bestimmt. Nach der Stabilisierungsdauer wurde eine Eisenfolie 20 Minuten lang im Ofen belassen und später mittels Verbrennungsanalyse der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Außerdem erfolgte eine Kohlestoffpegelmessung mit der Sauerstoffsonde, kurz bevor die Folie in den Ofen gelegt wurde.

Nachdem die Beziehung zwischen Restmethan und Kohlenstoffpegel bestimmt worden war, wurden vier Methandosierungsversuche in der Solo-Anlage durchgeführt, um die Auswirkungen des Methangehalts auf das Kohlenstoffprofil der Werkstoffe zu untersuchen. Die Proben hatten eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 5 mm. Als Untersuchungswerkstoffe wurden C15 als unlegierter Stahl, 16MnCrB5 als günstiger sowie gängiger Einsatzstahl und 14NiCrMo13-4 mit einem Legierungsfaktor von 1 als Referenz verwendet.

Durch die Auswahl kann ein Einfluss der Legierungselemente abgeleitet werden. Alle Werkstoffe wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 durch optische Emissionsspektroskopie (S-OES) bestimmt.

Werkstoff	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu
14NiCrMo13-4	0,11	0,269	0,58	1,32	0,104	3,19	0,075
C15	0,154	0,305	0,516	0,122	0,0128	0,093	0,163
16MnCrB5	0,177	0,170	1,159	1,058	0,031	0,156	0,100

Tabelle 1: Auswahl der Werkstoffe und spektroskopische Analyse der Grundgehalte in Masse-%.

Bei diesen vier Versuchen wurde das gleiche Trägergas (0,26 l/h Methanol und 200 l/h Stickstoff) mit vier verschiedenen Methangehalten zwischen 0 l/h und

Ergebnisse

Die chemische Zusammensetzung der Methan-dosierten Atmosphären und die entsprechenden Ergebnisse der Messung des Kohlenstoffpegels mit Eisenfolien sind in Tabelle 2 angegeben.

Methanzugabe	CO (Vol.%)	CO ₂ (Vol.%)	CH ₄ (Vol.%)	H ₂ (Vol.%)	Taupunkt (°C)	C-Pegel (%) (Folien)
0 Vol.% - 0 l/h	21,4	0,94	0,09	38,0	16,7	0,22
1,2 Vol.% - 10 l/h	22,4	0,22	0,47	40,3	-6,7	0,83
2,3 Vol.% - 20 l/h	21,6	0,15	0,74	41,7	-12,0	1,22
3,5 Vol.% - 30 l/h	21,4	0,14	1,01	43,6	-15,0	1,45
4,6 Vol.% - 40 l/h	20,7	0,14	1,18	44,2	-17,4	2,10
5,6 Vol.% - 50 l/h	19,7	0,13	1,53	46,7	-18,2	2,25

Tabelle 2: Die chemische Zusammensetzung und der Kohlenstoffpegel der Methan-dosierten Atmosphären.

Die Ergebnisse zeigen, dass mehr als 90 % des dosierten Methans in der Atmosphäre bei 930 °C zerfällt. Die Erhöhung der Methanzugabe erhöht nicht nur den Restmethananteil, sondern auch den Kohlenstoffpegel der Atmosphäre. Oberhalb von 2,3 Vol.-% Methanzugabe besteht aufgrund des erhöhten Kohlenstoffpegels die Gefahr der Rußbildung im Ofen. Der unter Rußgrenze (1,28 % bei 930 °C) maximal erreichte Restmethananteil beträgt somit 0,74 Vol.-%.

Die Berechnungsergebnisse des Kohlenstoffpegels des Ein-Parameter-Modells, basierend auf der Boudouard-Reaktion, werden mit dem Berechnungsergebnis des Kohlenstoffpegels des Multi-Parameter-Modells, der Kohlenstoffpegelmessung mit der Eisenfolie und der Kohlenstoffpegelmessung mit der Sauerstoffsonde, wie unten in Tabelle 3 angegeben, verglichen.

40 l/h mit einer 10 l/h Schrittweite angereichert. Die Behandlungstemperaturen wurden wieder bei 930 °C konstant gehalten. Die Dauer jedes Versuchs betrug sieben Stunden. Nach den Wärmebehandlungen wurden die Proben bei 60 °C Öl abgeschreckt. Die Kohlenstofftiefenverläufe der Proben wurden mittels S-OES bestimmt.

Der gemessene Kohlenstoffpegel der Methan-dosierten Aufkohlungsatmosphären und die Kohlenstofftiefenverläufe der aufgekohlten Proben bei unterschiedlichen Methandosierungen wurden mit den berechneten Ergebnissen unter Verwendung des Ein-Parameter- und Multi-Parameter Modells verglichen. Die Berechnungen wurden mit einer im Leibniz-IWT entwickelten Aufkohlungssimulation durchgeführt.

Methanzugabe	CH ₄ (Vol.%)	C-Pegel (%) (Ein-Parameter Modell, CO-CO ₂)	C-Pegel (%) (Multi-Parameter Modell)	C-Pegel (%) (Sauerstoffsonde)	C-Pegel (%) (Folien)
0 Vol.%-0 l/h	0,09	0,17	0,18	0,31	0,26
1,2 Vol.%-10 l/h	0,47	0,65	0,86	0,95	0,83
2,3 Vol.%-20 l/h	0,74	0,84	1,21	1,31	1,22
3,5 Vol.%-30 l/h	1,01	0,93	1,47	1,48	1,45

Tabelle 3: Der Vergleich von berechnetem und gemessenem Kohlenstoffpegel der Methandosierungsversuche.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Multi-Parameter-Modell bei der Berechnung des Kohlenstoffpegels der Atmosphäre besser ist als das Ein-Parameter-Modell, insbesondere, wenn die Atmosphäre einen hohen Methananteil aufweist. Es wurde festgestellt, dass die Berechnung des Kohlenstoffpegels des Ein-Parameter-Modells erheblich niedriger ist als der Kohlenstoffpegel, der mit der reinen Eisenfolie gemessen wurde. Dies könnte auf die Unkenntnis des Methaneffekts des Ein-Parameter-Modells zurückzuführen sein. Andererseits hat das Multi-Parameter-Modell, das auch den Methaneffekt berücksichtigt, den Kohlenstoffpegel richtig berechnet. Außerdem hat die Sauerstoffsonde den Kohlenstoffpegel geringfügig höher gemessen als die Ergebnisse der Eisenfolienmessung. Der Grund dafür könnte die kohlenstoffsenkende Wirkung des Sauerstoffs sein, der beim Einschleppen der Eisenfolie in den Ofen entweicht oder die Entnahmestelle für das Gas und die Sauerstoffsondenmessung im Verhältnis zur Position der Folie.

Obwohl in früheren Versuchen die maximale Methanzugabe unter der Rußgrenze auf 2,3 Vol.-% festgelegt wurde, wurden die Methandosierungsversuche mit den Proben bis zu einer Methanzugabe von 3,5 Vol.-% durchgeführt. Diese Entscheidung wurde unter Berücksichtigung der Existenz von Proben getroffen, von denen erwartet wurde, dass sie den Kohlenstoffpegel der Atmosphäre leicht senken würden. Die aufgezeichneten chemischen Zusammensetzungen der Methandosierungsversuche mit den Proben sind in Tabelle 4 angegeben.

Methanzugabe	CO (Vol.%)	CO ₂ (Vol.%)	CH ₄ (Vol.%)	H ₂ (Vol.%)	Taupunkt (°C)
0 Vol.% - 0 t/h	21,1	1,19	0,13	34,6	17,2
1,2 Vol.% - 10 t/h	21,6	0,76	0,49	35,7	11,7
2,3 Vol.% - 20 t/h	22,3	0,46	0,81	37,1	3,1
3,5 Vol.% - 30 t/h	22,9	0,28	1,08	39,0	-6,6

Tabelle 4: Die chemischen Zusammensetzungen der Methan-dosierten Atmosphären.

Die in Tabelle 4 angegebenen chemischen Zusammensetzungen wurden verwendet, um die Kohlenstofftiefenverläufe der Proben mithilfe der Aufkohlungssimulation zu berechnen. Die Simulationsergebnisse des Ein-Parameter- und Multi-Parameter-Modells wurden mit den von SOES ermittelten Kohlenstofftiefenverläufe verglichen, wie in Abbildung 1 angegeben.

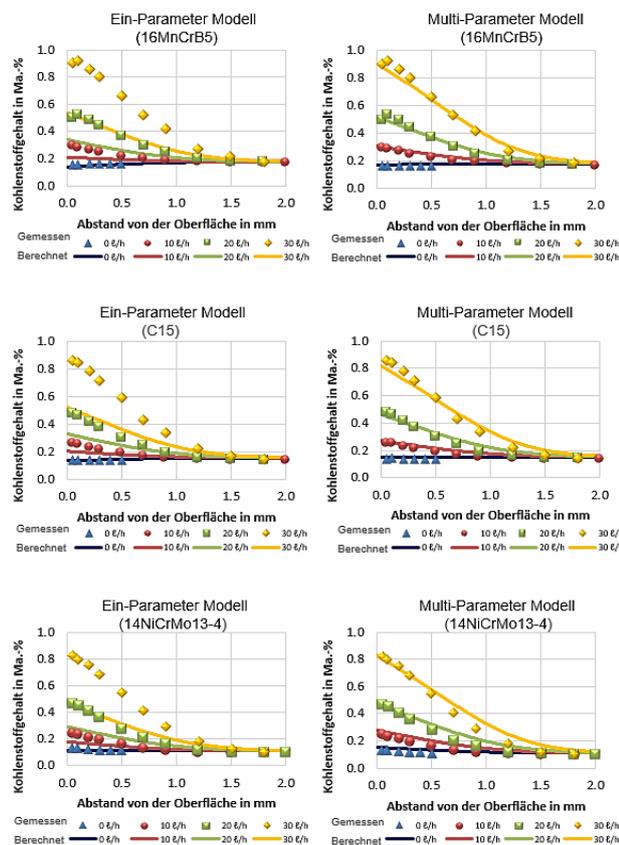


Abbildung 1: Die simulierten und gemessenen Kohlenstofftiefenverläufe der in Methandosierungsversuchen aufgekohlten Proben.

Die Berechnungen der Kohlenstofftiefenverläufe zeigen, dass das Multi-Parameter-Modell die Kohlenstofftiefenprofile besser schätzt als das Ein-Parameter-Modell. Die mit dem Ein-Parameter-Modell berechneten Kohlenstofftiefenverläufe lagen erheblich unter den gemessenen Werten, insbesondere bei hohem Kohlenstoffpegel. Das Ein-Parameter-Modell berechnet nicht nur den Kohlenstoffpegel der Atmosphäre niedriger, sondern auch den Kohlenstoffgehalt an der Stahloberfläche. Dies könnte auf die fehlende Berücksichtigung der Effekte des Methans zurückzuführen sein. Die Ergebnisse des Multi-Parame-

ter Modells stimmten mit den Ergebnissen der gemessenen Kohlenstofftiefenverläufe für alle Werkstoffe und alle Versuchsvarianten nahezu überein, da das Multi-Parameter-Modell auch den Legierungsfaktor berücksichtigt.

Zusammenfassung

Der wissenschaftliche Ansatz des Projekts "Multi-Parameter C-Pegel" ist es, ein Kontrollmodell zu bewerten und umzusetzen, welches den Einfluss von Methan auf die Ofenatmosphäre und den Kohlenstoffpegel berücksichtigt, um den Aufkohlungsprozess besser kontrollieren zu können. Methan trägt zu einer unbekannteren Aufkohlwirkung bei, die zu unzulässigen Abweichungen im Behandlungsergebnis führt. Besonders betroffen sind dabei Chargen mit großen Oberflächen, beim Einstellen hoher C-Pegel und niedriger Temperaturen und zu Prozessbeginn. So führen Restmethangehalte zu Abweichungen im Randkohlenstoffgehalt. Ebenfalls als kritisch anzusehen sind schwankende Erdgasqualitäten (Zusammensetzung), die durch die Einspeisung von Biogas bereits alltäglich sind. Ohne eine messtechnische Erfassung des Methaneinflusses können Qualitätsstandards, wie die CQI-9, nicht erfüllt werden. In dem Vorhaben wurde die Auswirkung von Methan auf den Kohlenstoffpegel der Aufkohlungsatmosphäre und den Kohlenstoffgehalt an der Stahloberfläche untersucht. Dies erfolgte durch die Dosierung verschiedener Methanmengen zu einem Trägergas bei 930 °C. Der gemessene Kohlenstoffpegel der Methan-dosierten Aufkohlungsatmosphären und der Kohlenstofftiefenverlauf verschiedener Materialien, die in diesen Atmosphären aufgekühlt wurden, wurden mit den unter Verwendung des Ein-Parameter- und des Multi-Parameter-Modells berechneten Ergebnissen verglichen. Das Multi-Parameter Modell, das auch die Auswirkungen von Methan auf die Aufkohlung berücksichtigt, erwies sich als genauer als das derzeit verwendete Ein-Parameter-Modell. Die Ergebnisse zeigen, dass das Methan einen wichtigen Einfluss auf das Aufkohlungsergebnis hat und die Fehler in den Aufkohlungsergebnissen aufgrund eines hohen Methangehalts in der Aufkohlungsatmosphäre durch Verwendung des Multi-Parameter-Modells nachweislich vermieden werden können.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 20327 N der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e. V. 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 Autoren bedanken sich für die Förderung des Projektes und für die vielfältige Unterstützung durch die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses.

Kontakt

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT

Badgasteiner Straße 3

28359 Bremen

iwt@iwt-bremen.de

Tel. +49 421 218 51400

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages