



DIETER LIEDTKE
UND 6 MITAUTOREN



Wärme- behandlung von Eisen- werkstoffen II

Nitrieren und Nitrocarburieren

7., neu bearbeitete Auflage

expert ›



Erfahrung mit harter Arbeit

Für Ihre hochwertigen Bauteile finden Sie bei uns Lösungen mit Anspruch. QUALITÄT, ZUVERLÄSSIGKEIT und BERATUNG werden bei uns ganz selbstverständlich großgeschrieben.

Harte Arbeit auf die Sie bei uns zählen können:

- Aufkohlen
- Einsatzhärten
- Carbonitrieren
- Vergüten
- Härten
- Glühverfahren
- Gasnitrieren
- Gasnitrocarburieren
- Richtarbeiten
- Gasnitrocarburieren mit nachoxidieren
- Reinigungsstrahlen



wittmann
HÄRTEREI



Wir sind für alle Härtefälle da

Als Mitglied der AWT genießen Sie viele Vorteile:

Profitieren Sie vom Wissensvorsprung durch Mitarbeit in den Fachausschüssen: Initiieren Sie selbst ein Forschungsvorhaben oder greifen Sie auf unsere umfassende Forschungs-Datenbank zurück.

Nutzen Sie das Know-how von Spezialisten: Wir führen Fachkongresse und praxisbezogene Seminare durch und bieten exklusiv den Mitgliedern eine Experten-Hotline an.

Treffen Sie Kollegen und lernen Sie von internationalen Experten: Der Härtereikongress ist die größte Fachtagung zum Thema Wärmebehandlung im europäischen Raum. Hier kommen über 500 Fachleute aus Theorie und Praxis zusammen.

Sie erfahren mehr unter www.awt-online.org

AWT)))

Arbeitsgemeinschaft
Wärmebehandlung + Werkstofftechnik e.V.

Austausch. Wissen. Technik.

the **vital** link



Wärmebehandlung in Deutschland

- Vakuumwärmebehandlung:
Glühen, Härten und Anlassen
- Vakuumhärten mit Ölabschreckung
- Hochtemperaturlöten unter Vakuum
- Schutzgaswärmebehandlung:
Aufkohlen, Karbonitrieren,
Härten und Anlassen
- Löten, Sintern und Glühen unter
Schutzgas
- Bainitisieren
- Nitrieren und Nitrocarburieren –
Gas, Plasma
- Tenifer®, QPQ und Salzbadhärteverfahren
- Corr-I-Dur®
- Induktionshärten
- Niederdruckaufkohlen
- S³P – Specialty Stainless Steel Processes
Kolsterisieren®
- Quettenhärten von Langteilen bis 3,40 m

Bodycote

www.bodycote.com

customer.response@bodycote.com

Dieter Liedtke
und 6 Mitautoren

Wärmebehandlung
von Eisenwerkstoffen II

Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II

Nitrieren und Nitrocarburieren

Dr.-Ing. Dieter Liedtke

Dr. Ulrich Baudis

Dr. Joachim Boßlet

Dr.-Ing. Uwe Huchel

Dr.-Ing. Heinrich Klümper-Westkamp

Dr.-Ing. Wolfgang Lerche

Prof. Dr.-Ing. Heinz-Joachim Spies

7., neu bearbeitete Auflage



Kontakt & Studium

Band 686

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Wilfried J. Bartz

Dipl.-Ing. Hans-Joachim Mesenholl

expert›

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation
in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://www.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic Information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication
in the Deutsche Nationalbibliografie;
detailed bibliographic data are available on the internet at
<http://www.dnb.de>



ISBN 978-3-8169-3402-8

- 7., neu bearbeitete Auflage 2018
- 6., durchgesehene Auflage 2014
- 5. Auflage 2010
- 4., durchgesehene Auflage 2007
- 3., völlig neu bearbeitete Auflage 2006
- 2., völlig neu bearbeitete Auflage 2005
- 1. Auflage 1986

Bei der Erstellung des Buches wurde mit großer Sorgfalt vorgegangen; trotzdem lassen sich Fehler nie vollständig ausschließen. Verlag und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen.

Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Autoren dankbar.

© 1986 by expert verlag GmbH, Dischingerweg 5, D - 72070 Tübingen

Tel.: +49 (0) 7071-97556-0, Fax: +49 (0) 7071-9797-11

E-Mail: expert@expertverlag.de, www.expertverlag.de

Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Covergestaltung: r² - röger & röttenbacher, büro für gestaltung, Leonberg /

Ludwig-Kirn Layout, Ludwigsburg

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Herausgeber-Vorwort

Bei der Bewältigung der Zukunftsaufgaben kommt der beruflichen Weiterbildung eine Schlüsselstellung zu. Im Zuge des technischen Fortschritts und angesichts der zunehmenden Konkurrenz müssen wir nicht nur ständig neue Erkenntnisse aufnehmen, sondern auch Anregungen schneller als die Wettbewerber zu marktfähigen Produkten entwickeln.

Erstausbildung oder Studium genügen nicht mehr – lebenslanges Lernen ist gefordert! Berufliche und persönliche Weiterbildung ist eine Investition in die Zukunft:

- Sie dient dazu, Fachkenntnisse zu erweitern und auf den neuesten Stand zu bringen
- sie entwickelt die Fähigkeit, wissenschaftliche Ergebnisse in praktische Problemlösungen umzusetzen
- sie fördert die Persönlichkeitsentwicklung und die Teamfähigkeit.

Diese Ziele lassen sich am besten durch die Teilnahme an Seminaren und durch das Studium geeigneter Fachbücher erreichen.

Die Fachbuchreihe *Kontakt & Studium* wird in Zusammenarbeit zwischen der Technischen Akademie Esslingen und dem expert verlag herausgegeben.

Mit über 700 Themenbänden, verfasst von über 2.800 Experten, erfüllt sie nicht nur eine seminarbegleitende Funktion. Ihre eigenständige Bedeutung als eines der kompetentesten und umfangreichsten deutschsprachigen technischen Nachschlagewerke für Studium und Praxis wird von der Fachpresse und der großen Leserschaft gleichermaßen bestätigt. Herausgeber und Verlag freuen sich über weitere kritisch-konstruktive Anregungen aus dem Leserkreis.

Möge dieser Themenband vielen Interessenten helfen und nützen.

Dipl.-Ing.Hans-Joachim Mesenholl

Vorwort zur 7. Auflage

Seit der 1. Auflage, die 1986 von R. Chatterjee-Fischer und 7 Mitautoren herausgegeben wurde und 1995 als 2. überarbeitete Auflage erschienen ist, haben sich sowohl die Verfahrenstechnik als auch die Anlagen- und die Mess- und Regeltechnik deutlich weiterentwickelt. Eine Vielzahl von Fachaufsätzen wurde in den letzten zehn Jahren veröffentlicht und hat dazu beigetragen, den Kenntnisstand wesentlich zu verbessern.

Nachdem auch die 2. bis 6. Auflage vergriffen sind, die Nachfrage nach einem Compendium zum Thema Nitrieren und Nitrocarburieren aber ungebrochen groß ist und auch in Japan eine Übersetzung vorgenommen wurde, war eine 7. Auflage notwendig, wozu das Buch neu durchgesehen wurde.

Die an der Überarbeitung und Aktualisierung beteiligten Autoren sind aktive Mitarbeiter im AWT-Fachausschuss 5/Arbeitskreis 3: „Nitrieren und Nitrocarburieren“ und als Wärmebehandlungsfachleute in Industrie, Lehre und Forschung tätig.

Bei der Durchsicht für die Neuauflage wurde der Tatsache Rechnung getragen, dass seit der letzten Auflage im Jahr 2014 einige Normen zurückgezogen und neue herausgegeben wurden. Der grundsätzliche Aufbau der vorangegangenen Auflagen blieb unverändert, einige Bilder wurden aktualisiert und die Liste der Dissertationen wurde bis 2017 ergänzt.

Auch mit dieser Auflage verfolgen die Autoren die Absicht, Text und Bilder in verständlicher Form zu halten, so dass die mit den Verfahren in der industriellen Anwendung befassten Praktiker, Techniker, Konstrukteure und Ingenieure wie auch interessierte Studierende sich über das Nitrieren und Nitrocarburieren leicht informieren können. Die Autoren hoffen auf einen erfolgreichen Gebrauch der im Buch enthaltenen Informationen.

Ludwigsburg, im August 2018

Dieter Liedtke

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	1
	D. Liedtke	
1	Entstehung, Aufbau und Gefüge von Nitrierschichten	9
	D. Liedtke, H.-J. Spies	
1.1	Begriffsbestimmungen (D. Liedtke)	9
1.2	Zweck des Nitrierens und Nitrocarburierens (D. Liedtke).....	10
1.3	Die Wechselwirkung zwischen Eisen und Stickstoff bzw. Eisen, Stickstoff und Kohlenstoff (D. Liedtke)	11
1.4	Bildung und Gefüge der Nitrier-/Nitrocarburierschichten (D. Liedtke)	13
1.4.1	Allgemeines	13
1.4.2	Die Verbindungsschicht	17
1.4.3	Die Porosität der Verbindungsschicht	21
1.4.4	Die Diffusionsschicht	27
1.4.5	Literatur Kapitel 1.1 bis 1.4	34
1.5	Bildung und Wachstum von Nitrierschichten – Grundlagen	37
	(H.-J. Spies)	
2	Eigenschaften	51
	H.-J. Spies, D. Liedtke	
2.1	Allgemeines (H.-J. Spies)	51
2.2	Härte und Härteprofil (D. Liedtke)	55
2.2.1	Allgemeines	55
2.2.2	Oberflächenhärte	55
2.2.3	Härte der Verbindungsschicht	58
2.2.4	Härte der Nitrier-/Nitrocarburierschicht	58
2.2.5	Nitrierhärte tiefe	66
2.2.6	Literatur zu Kapitel 2.2	67
2.3	Werkstückgeometrie (D. Liedtke)	69
2.3.1	Maße und Formen	69
2.3.2	Oberflächenrauheit	72
2.3.3	Literatur	73
2.4	Eigenspannungen (H.-J. Spies)	75
2.5	Verschleißverhalten (D. Liedtke)	81
2.5.1	Allgemeines	81
2.5.2	Das Verhalten der Verbindungsschicht	82
2.5.3	Verschleißverhalten der Diffusionsschicht	84
2.6	Festigkeitsverhalten	87
2.6.1	Zugfestigkeit (D. Liedtke)	87
2.6.2	Formänderungsvermögen – Zähigkeit (D. Liedtke)	89
2.6.3	Schwingfestigkeit (H.-J. Spies)	99
2.7	Korrosionsverhalten (H.-J. Spies)	109

3	Vorbehandeln und Vorbereiten der Werkstücke	113
	D. Liedtke	
3.1	Allgemeines	113
3.2	Reinigen	116
3.2.1	Waschen	116
3.2.2	Strahlen	117
3.2.3	Beizen	117
3.3	Vorbehandeln	117
3.3.1	Entgraten	118
3.3.2	Voroxidieren	118
3.3.3	Spannungsarmglühen	118
3.3.4	Normalglühen	119
3.3.5	Vergüten	119
3.4	Vorbereiten für ein örtlich begrenztes Nitrieren/Nitrocarburieren	120
3.5	Literatur Kapitel 3	120
4	Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren	123
	W. Lerche	
4.1	Grundlagen der Verfahrenstechnik	123
4.1.1	Die Ammoniakzerfallsreaktion als Grundlage für die Bereitstellung von diffusionsfähigem Stickstoff	123
4.1.2	Reaktionen für das zusätzliche Bereitstellen von diffusionsfähigem Kohlenstoff	126
4.2	Durchführung des Nitrierens und Nitrocarburierens	128
4.2.1	Behandlungsmittel	128
4.2.2	Nitriertemperatur	129
4.2.3	Nitrierdauer	130
4.2.4	Atmosphärenzusammensetzung	130
4.2.4.1	Nitrieren	130
4.2.4.2	Nitrocarburieren	133
4.3	Anlagentechnik	134
4.3.1	Bereitstellung der Behandlungsgase	134
4.3.1.1	Ammoniak	134
4.3.1.2	Zusatzgase	135
4.3.1.3	Anlagen zum Nitrieren/Nitrocarburieren	135
4.3.1.3.1	Retortenöfen	136
4.3.1.3.2	Ausgekleidete Öfen	138
4.3.1.4	Anlagensicherheit	140
4.3.1.5	Integration der Anlagen in eine Fertigungslinie	140
4.4	Die Prozessgestaltung	142
4.4.1	Die Zeit-Temperatur-Folge	143
4.4.2	Die Atmosphärenführung	145
4.4.3	Anwendungsbeispiele	149
4.5	Prozessüberwachung und -regelung	154
4.5.1	Allgemeines	154
4.5.2	Auswahl der Messverfahren	154
4.5.3	Prozessregelung	158

4.6	Vor- und Nachteile des Gasnitrierens/-nitrocarburierens	165
4.6.1	Vorteile	165
4.6.2	Nachteile	165
4.7	Literatur Kapitel 4	166
5	Plasmanitrieren und –nitrocarburieren	171
	U. Huchel	
5.1	Reaktionsmedium Plasma	171
5.2	Prozessparameter beim Plasmanitrieren und -nitrocarburieren und deren Wirkungsweise	173
5.3	Typischer Prozessablauf	178
5.4	Anlagen zum Nitrieren und Nitrocarburieren im Plasma	180
5.5	Kenndaten für die Charakterisierung einer Plasmaanlage	185
5.6	Spezifische Vor- und Nachteile der Behandlung im Plasma	188
5.7	Literatur Kapitel 5	189
6	Salzbadnitrocarburieren	191
	U. Baudis, J.Boßlet	
6.1	Einleitung	191
6.1.1	Allgemeines	191
6.1.2	Entwicklungsgeschichte des Salzbadnitrocarburierens	192
6.2	Physikalische und chemische Grundlagen des Salzbad- Nitrocarburierens	192
6.2.1	Ionische Flüssigkeiten	192
6.2.2	Anforderungen an die Salzschnmelze	193
6.2.3	Isomerie des Cyanations	194
6.2.4	Cyanatsynthese	194
6.2.5	Chemische Reaktionen beim Salzbadnitrocarburieren	194
6.2.6	Prinzip des Regenerierens	197
6.3	Prozessablauf	199
6.3.1	Chargieren	199
6.3.2	Vorreinigen	199
6.3.3	Vorwärmen	200
6.3.4	Nitrocarburieren	200
6.3.4.1	Salzschmelzen zum Nitrocarburieren	201
6.3.4.2	Prozess-Parameter	204
6.3.4.3	Verfahrensvarianten	205
6.3.5	Abkühlen/Oxidieren	207
6.3.6	Reinigen	210
6.4	Prozesssteuerung und –kontrolle	210
6.4.1	Die analytische Kontrolle der Nitrocarburierschnmelzen	210
6.4.2	Die analytische Kontrolle der oxidierenden Salzschnmelzen	214
6.4.3	Prozesssteuerung	216
6.5	Anlagentechnik	216
6.5.1	Aufbau einer Salzbadnitrocarburieranlage	217
6.5.2	Filtertechnik	218
6.5.3	Vollautomatische Salzbadnitrocarburieranlagen	219

6.6	Sicherheit und Umweltschutz beim Salzbadnitrocarburieren	222
6.6.1	Arbeitsschutz	222
6.6.2	Umweltschutz	224
6.6.3	Ökobilanz des Salzbadnitrocarburierens	227
6.7	Vor- und Nachteile des Salzbadnitrocarburierens	227
6.8	Literatur Kapitel 6	228
7	Sonderverfahren zum Nitrieren/Nitrocarburieren	231
	D. Liedtke	
7.1	Pulvernitrocarburieren	231
7.2	Nitrieren in wässriger Ammoniaklösung	232
7.3	Nitrieren und Nitrocarburieren in Wirbelbetтанlagen	232
7.4	Literatur Kapitel 7	233
8	Nachbehandlung	235
	D. Liedtke	
8.1	Einleitung	235
8.2	Reinigen	235
8.3	Auslagern	236
8.4	Nachoxidieren	237
8.5	Diffusionsbehandeln	237
8.6	Spanendes Bearbeiten	238
8.7	Richten oder Kalibrieren	239
8.8	Korrosionsschutz	239
8.9	Literatur Kapitel 8	240
9	Hinweise zur Werkstoff- und Verfahrensauswahl	241
	U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, D. Liedtke, H.-J. Spies,	
9.1	Hinweise zur Auswahl und Erzeugung beanspruchungsgerechter Nitrierschichten (H.-J. Spies)	241
9.2	Nitrierbarkeit von Eisenwerkstoffen (H.-J. Spies)	245
9.3	Hinweise zum Vermeiden möglicher Beanstandungen an nitrierten und nitrocarburierten Teilen (D. Liedtke)	263
9.3.1	Allgemeines	263
9.3.2	Häufige Beanstandungen an nitrierten und nitrocarburierten Werk- stücken	263
9.4	Anwendungsbeispiele (D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, H.-J. Spies)	272
9.4.1	Bauteile	272
9.4.1.1	Antriebs- und Fördertechnik	272
9.4.1.2	Fahrzeug- und Motorenbau	273
9.4.1.3	Hydraulikindustrie	278
9.4.1.4	Maschinenelemente	279
9.4.1.5	Sonstige Bauteile	281
9.4.2	Werkzeuge	283
9.4.2.1	Kaltarbeitswerkzeuge	283

9.4.2.2	Warmarbeitswerkzeuge	284
9.4.2.3	Werkzeuge aus Schnellarbeitsstählen	286

10 Nitrierte und nitrocarburierter Werkstücke Darstellung und Angaben in Zeichnungen und anderen Fertigungsunterlagen 289

D. Liedtke

10.1	Zweck der Angaben	289
10.2	Woraus bestehen die Angaben in Zeichnungen?	289
10.3	Zeichnungsangaben	290
10.3.1	Angabe des Werkstoffzustands	290
10.3.2	Angabe der Härte	291
10.3.3	Angabe der Nitrierhärte tiefe NHD	291
10.3.4	Angabe der Verbindungsschichtdicke CLT	292
10.3.5	Kennzeichnung der Prüf stelle	293
10.3.6	Örtlich begrenztes Nitrieren/Nitrocarburieren	293
10.3.7	Wärmebehandlungsbild	293
10.4	Ausführungsbeispiele	294
10.5	Angaben in Fertigungsunterlagen	295
10.6	Literatur Kapitel 10	296

11 Prüfen nitrierter/nitrocarburierter Werkstücke 297

H. Klümper-Westkamp

11.1	Einleitung	297
11.2	Visuelle Kontrolle	298
11.2.1	Sichtkontrolle	298
11.2.2	Tüpfeltest	299
11.3	Härte	299
11.3.1	Oberflächenhärte	300
11.3.2	Nitrierhärte tiefe NHD	302
11.3.3	Härte der Verbindungsschicht	303
11.4	Metallographische Prüfmethode n	304
11.4.1	Lichtmikroskopie – der Schliff	304
11.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	311
11.4.3	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	314
11.5	Physikalisch-chemische Prüfmethode n	314
11.5.1	Glimmentladungsspektrometrie – GDOS	315
11.5.2	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)	319
11.5.3	Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD)	319
11.5.4	Eigenspannungsmessungen mit Röntgenstrahlung	323
11.5.5	Weitere Untersuchungsmethode n	324
11.6	Technologische Prüfungen	324
11.6.1	Verschleißprüfung	324
11.6.2	Korrosionsprüfung	326
11.6.3	Festigkeitsprüfung	329
11.6.4	Zähigkeitsprüfung	330

11.6.5	Zerstörungsfreie Prüfungen	331
11.7	Literatur Kapitel 11	333

Sachregister	336
---------------------------	------------

Dissertationen 1975 bis 2017	342
---	------------

Einleitung

Dieter Liedtke

Bereits im 19. Jahrhundert war bekannt, dass glühendes Eisen Ammoniak zersetzt und Stickstoff aufnimmt, wobei es hart, spröde und brüchig wird. Die Stickstoffaufnahme kann bis zu 11,5 Massenanteile Stickstoff in % betragen und es kann das Eisennitrid Fe_2N entstehen. Beobachtet wurde außerdem, dass Nitride atmosphärischer Korrosion oder dem Angriff neutraler Medien widerstehen und dass Eisen Stickstoff auch aus geschmolzenem Kaliumcyanid aufnimmt [1 bis 6].

Anfangs des 20. Jahrhunderts wurde damit begonnen, das Nitrieren von Eisenwerkstoffen, den Einfluss von Legierungselementen auf das Nitrieren und die daraus resultierenden Eigenschaften systematisch zu untersuchen [5, 6, 8 bis 10]. Dabei wurde u. a. festgestellt, dass Eisennitride gegenüber der Korrosion durch Luft, Dämpfe, Salzlösungen und alkalische Lösungen beständiger sind und eine entsprechende technische Anwendung wurde durch Patente geschützt [11, 12].

Ein besonderes Interesse fand die Wechselwirkung zwischen Eisen und Ammoniak aufgrund anlagentechnischer Probleme bei der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, wodurch weitere Untersuchungen ausgelöst wurden. Deren Ergebnisse [13, 14] waren der Ausgangspunkt der grundlegenden Arbeiten von A. Fry [15 bis 17], mit denen er das Nitrieren als neues „verziehungsfreies Oberflächenhärtungsverfahren“ alternativ zum Einsatzhärten vorstellte und empfahl, mit Aluminium, Chrom und Molybdän legierte „Sonderstähle“, die Nitrierstähle, zu verwenden. Damit schuf er die Voraussetzungen für eine allgemeine technische Nutzung.

Im Jahr 1930 erstellte E. Lehrer ein Diagramm über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsphasen des Systems Eisen-Stickstoff in Ammoniak-Wasserstoff-Gemischen. Es wird heute dazu herangezogen, um über das Verhältnis der Partialdrücke von Wasserstoff und Ammoniak im Ofengas, die so bezeichnete Nitrierkennzahl, einen vorgegebenen Phasenaufbau der Verbindungsschicht zu erreichen [18].

Das Nitrieren breitete sich in den Industriestaaten rasch aus und schon 1929 wurden auch erste Ergebnisse eines Nitrocarburierens von Stahl in Salzschnmelzen auf Cyanidbasis bekannt [19]. In der Folgezeit wurde es üblich, neben den Nitrierstählen auch Einsatz- und Vergütungsstähle, nichtrostende Stähle und Werkzeugstähle aufzusticken [20 bis 23].

Das konventionelle Nitrieren im Ammoniakgas wurde meist im Temperaturbereich zwischen 480 °C und 520 °C durchgeführt, was einen erheblichen Zeitaufwand von 30, 60 oder gar 90 Stunden, bedeutet. Verschiedene untersuchte Möglichkeiten, um die Stickstoffdiffusion zu beschleunigen, waren nicht erfolgreich oder haben sich in der Praxis nicht durchgesetzt [24]. Auch das so bezeichnete Zweistufen- oder Doppel-Nitrieren, bei dem in zwei aufeinanderfolgenden Schritten mit unterschiedlicher Temperatur und mit unterschiedlichem Stickstoffangebot gearbeitet wird [25, 26], oder ein Gasnitrieren mit Unterstützung durch eine Glimmentladung, konnte dieses prinzipielle Problem nicht grundsätzlich lösen [27].

Dagegen zeigte sich, dass sich mit Salzschnmelzen anstelle von Ammoniak und einer höheren Temperatur von 550 °C bis 570 °C auch bei unlegierten oder niedrig legierten Stählen, Gusseisen und Sinterstählen mit wesentlich kürzerer Behandlungsdauer das Verschleiß- und Korrosionsverhaltens sowie die Schwingfestigkeit erheblich verbessern ließen. Allerdings ergab sich bei diesen Werkstoffen eine geringere Härte als mit Nitrierstählen, so dass diese Verfahrenstechnik, um sie vom Gasnitrieren zu unterscheiden, die werkstofftechnisch unzutreffende Bezeichnung „Weichnitrieren“ erhielt. Mit dem Salzbadnitrieren gelang es, die Anwendung ganz erheblich zu erweitern [28 bis 32].

Die Salzschnmelzen bieten zusätzlich zum Stickstoff auch Kohlenstoff zur Eindiffusion an, wodurch die Bildung einer sehr stickstoffreichen Verbindungsschicht begünstigt wird. Die damit erzielten Erfolge gaben den Anstoß für Versuche, gleiches auch mit Gasen zu erreichen. So wurde dem Ammoniakgas ein Kohlenstoff spendendes Gas zugegeben und die Temperatur auf 570 °C bis 580 °C heraufgesetzt [33 bis 41]. Im Unterschied zum konventionellen Gasnitrieren wurde dies als „Kurzzeitgasnitrieren“ bezeichnet. Es erwies sich außerdem als vorteilhaft, der Behandlungsatmosphäre noch ein sauerstoffhaltiges Gas zuzugeben, um die Phasengrenzreaktionen zu aktivieren [42 bis 44].

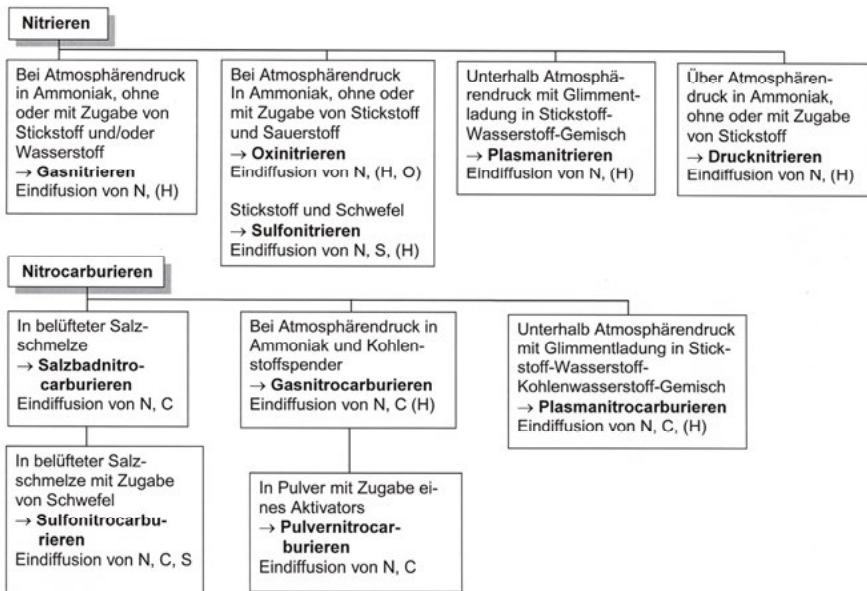


Bild 0-1: Übersicht über die derzeit industriell angewendeten Verfahren zum Nitrieren und Nitrocarburieren

Im Bild 0-1 sind die derzeit industriell gebräuchlichen Verfahrensvarianten gegenübergestellt.

Wegen der Vielfalt der heute angewendeten Verfahren und Verfahrensbezeichnungen, ist es aus werkstofftechnischen Gründen zweckmäßig, die DIN EN 10052 „Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen“ zu beachten. Dort ist festgelegt, Behandlungen, mit denen die Randschicht von Werkstücken aus Eisenwerkstoffen mit Stickstoff angereichert wird, als **Nitrieren** und beim Anreichern mit Stickstoff **und** Kohlenstoff als **Nitrocarburieren** zu bezeichnen¹.

Nach dem bis heute erreichten Wissensstand über die mit dem Nitrieren und Nitrocarburieren erreichbaren Werkstoffeigenschaften ergibt sich, dass es angebracht ist, die Nitrierschicht nicht allein hinsichtlich ihrer Dicke, sondern auch in ihrem Stickstoffgehalt, ihrem Phasenaufbau sowie ihrem Härteprofil definiert einzustellen. Dazu ist es notwendig, die Nitrierwirkung sowohl generell als auch in zeitlicher Abhängigkeit zu steuern, so dass der Behandlungsprozess kontrolliert abläuft. Von den im Übersichtsbild enthaltenen Verfahren eignen sich dazu nur das Gasnitrieren und -nitrocarburieren, sowie die Plasmaverfahren. In den letzten Jahren wurden hierfür Sonden entwickelt, mit denen beim Gasnitrieren und -nitrocarburieren kontinuierlich die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre gemessen und daraus Kennzahlen für das Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffangebot ermittelt werden können. Mit Hilfe des Diagramms von Lehrer lässt sich damit z. B. der Phasenaufbau der Verbindungsschicht korrelieren und mit Hilfe der Nitrierkennzahl die Nitrierwirkung zeitabhängig regeln [45 bis 48]. Ergänzend zu dieser indirekten Messmethode wurde auch eine Sonde zum direkten Messen der Änderungen in der Werkstoffrandschicht entwickelt [49, 50]. Die Notwendigkeit, für neue Anwendungsfälle die optimalen Prozessparameter ohne aufwendige Versuche zu ermitteln und auch den Anforderungen der heutigen Qualitätssicherung entsprechend den Nitrier-/Nitrocarburier-Prozess zu regeln, wird dazu beitragen, die Basis für das Anwenden der Sondentechnik in der industriellen Praxis zu verbreitern.

Das Nitrieren und Nitrocarburieren hat gegenüber anderen Wärmebehandlungsverfahren wie Härten oder Einsatzhärten zur Verbesserung des Verschleiß- und Festigkeitsverhaltens, eine Reihe spezieller Vorzüge. Zum einen ist es die relativ niedrige Prozesstemperatur. Diese bewirkt keine Gefügeumwandlungen mit den damit verbundenen Änderungen des spezifischen Volumens. Auch die rein thermisch bedingten Formänderungen sind äußerst gering, so dass eine Nachbearbeitung meist entfallen kann. Dazu kommt ferner die Möglichkeit, vergütete Werkstoffe zu verwenden, die zweckmäßigerweise oberhalb der Prozesstemperatur angelassen werden. Dies ermöglicht höhere Grundfestigkeiten. Außerdem verbessert die aufgestickte Randschicht das Korrosionsverhalten. Diese Vorteile haben dem Nitrieren und Nitrocarburieren von Bauteilen und Werkzeugen einen hohen Stellenwert unter den Wärmebehandlungsverfahren verschafft und für eine große Verbreitung in fast allen industriellen Anwendungsbereichen gesorgt.

Das Nitrieren wird heute im Temperaturbereich vorzugsweise zwischen 500 °C und 550 °C durchgeführt, jedoch sind auch niedrigere und höhere Temperaturen in man-

¹ In den folgenden Kapiteln wird der Begriff Nitrierschicht auch für das Ergebnis von Behandlungen angewendet, die nach der Definition eigentlich ein Nitrocarburieren sind. Streng genommen müsste dann der Begriff Nitrocarburierschicht verwendet werden. Aus Gründen der Vereinfachung wurde dies jedoch nicht immer konsequent eingehalten.

chen Anwendungsfällen üblich. Das Nitrocarburieren erfolgt dagegen meist bei 570 °C bis 590 °C, dicht unterhalb der Schwelle zur Austenitbildung bei unlegierten Stählen. Die mit Stickstoff bzw. Stickstoff und Kohlenstoff angereicherte Randschicht ist durch die äußere **Verbindungsschicht** und den daran anschließenden Bereich, die so bezeichnete **Diffusionsschicht** gekennzeichnet.

Die Bezeichnung Verbindungsschicht rührt daher, dass sie hauptsächlich aus Nitriden des Eisens und gegebenenfalls der metallischen Legierungselemente sowie Carbonitriden besteht. Sie enthält außerdem die vom Ausgangszustand stammenden Oxide, Sulfide – beim Gusseisen: die Graphitausscheidungen – und größere Primär- und Sekundärcarbidausscheidungen. Die Härte reicht von rd. 700 HV bis über 1000 HV. Die Verbindungsschicht besitzt keramischen Charakter und bestimmt im Wesentlichen das Korrosions- und Verschleißverhalten.

In der Diffusionsschicht befindet sich der Stickstoff bei den unlegierten Werkstoffen zunächst auf den Eisengitter-Zwischenplätzen und in Nitriden. Dieser interstitiell gelöste Stickstoff scheidet sich, beim langsamen Abkühlen oder nach raschem Abkühlen auf Raumtemperatur gefolgt von einem Auslagern, in Form von Eisennitriden aus. Dagegen entstehen bei den mit nitridbildenden Elementen legierten Werkstoffen während des Aufstickens feindispers verteilte Nitridausscheidungen, welche die Härte nach dem Mechanismus einer Ausscheidungshärtung erhöhen und Druckeigen- spannungen hervorrufen. Die Diffusionsschicht bestimmt das Festigkeitsverhalten (Schwingfestigkeit) und erhöht den Widerstand gegen Wälzverschleiß und Abrasion; in geringem Maße auch gegen Korrosion. In Bild 0-2 ist das lichtmikroskopische Aussehen der Nitrierschicht am Beispiel des unlegierten Stahls C15 wiedergegeben.

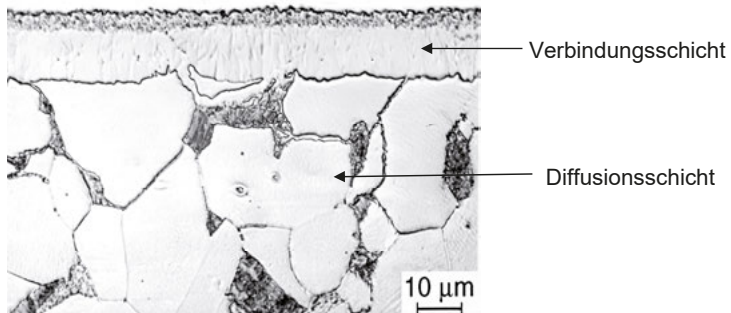


Bild 0-2: Lichtmikroskopisches Aussehen der Randschicht des Stahls C15 nach einem Salzbadnitrocarburieren (570 °C 90 min/Salzwasser)

In den folgenden Kapiteln werden nun die Entstehung, der Aufbau und das Gefüge der Nitrier- und Nitrocarburierschichten, die Grundlagen für Bildung und Wachstum, die für eine erfolgreiche Behandlung notwendigen Vor- und Nachbehandlungen, die verschiedenen Verfahren, Hinweise zur Werkstoff- und Verfahrensauswahl mit charakteristischen Anwendungsbeispielen, die Angaben für den nitrierten und nitrocarburierten Zustands in Zeichnungen und schließlich die Prüfmethoden für die Ermittlung der Eigenschaften nitrierter und nitrocarburierter Werkstücke beschrieben.

Literatur

- [1] Thenard, J. Über das Gas Ammoniak
Ann. de Chimie (1813), S. 61-64

- [2] Despretz, C. M. Über die Veränderungen, welche Metalle bei Erhit-
zung in Ammoniakgas erleiden
Poggendorffs Ann. der Physik und Chemie 91/15
(1829), S.572 und Ann. de Chim. et de Phys. 42
(1829), S. 122 ff

- [3] Percy, J./
Wedding, H. Die Metallurgie, Band 2, 1. Abteilung,
Braunschweig 1864, S. 64-77

- [4] Baur, E./
Voermann, G.L. Über Eisen- und Chromnitrid
Z. phys. Chemie 52 (1905), S. 467-478

- [5] Braune, H. Über die Bedeutung des Stickstoffs im Eisen
Jernk. Ann. (1906), S. 656-762 und
Stahl u. Eisen 26 (1906), S. 1357-1364,
1431-1437, 1496-1499

- [6] Braune, H. Über die Stickstoffaufnahme beim Zementieren
Bihang til Jernk. Ann. 8 (1907), S. 191-204, vgl.
Stahl und Eisen 27 (1907), S. 1395-1398

- [7] Tholander, H. Über Stickstoffgehalt im Fließeisen und darauf be-
gründete Vergleichen zwischen Bessemer- und
Herdfließeisen
Jernk. Ann. (1888), S. 429-450
und Stahl u. Eisen 9 (1889), S. 115-121

- [8] Cizevskij, N.P. Stickstoff im Eisen
Stahl und Eisen 28 (1908), S. 397-399

- [9] Cizevskij, N.P. Eisen und Stickstoff
Mitteilungen des technologischen Instituts Tomsk
1913, Nr. 3, S. 1-91

- [10] Andrew, H.J. Iron and Nitrogen
J. Iron Steel Inst. 86 (1912), S. 210-226

- [11] Hanemann, H./
Hanaman, F. Patentschrift Nr. 271568, Rostschutz für Eisenge-
genstände, erteilt 2.6.1912

- [12] N.N. Patentschrift Nr. 314686, Rostsichere Leit- und
Laufschaukel, MAN AG, erteilt 25.7.1918

- [13] Mittasch, A. Geschichte der Ammoniaksynthese
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1951, S. 124

- [14] Strauß, B. Mikroskopische Stahluntersuchung
Stahl u. Eisen 34 (1914), S. 1055-1056

- [15] Fry, A. Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl. Ein
neues Oberflächenhärtungsverfahren
Stahl u. Eisen 43 (1923), 40, S. 1271-1279

- [16] Fry, A. Verziehungsfreie Oberflächenhärtung von Sonder-
stahl durch Nitrieren
Kruppsche Monatshefte 5 (1924), S. 266-269

- [17] Fry, A. Über Nitrierhärtung
Werkstofftagung Berlin 1927, Verlag Stahleisen
Düsseldorf, 1928, S. 68-72

- [18] Lehrer, E. Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-
Gleichgewicht
Z. f. Elektrochem. 36 (1930) 6, S. 383-392

- [19] Kinzel, A. B./ Nitriding in molten Cyanides
Egan, J. J. Trans Amer. Soc. Steel Treat. 16 (1929) Sonder-
heft, S. 175-182

- [20] Kontorovic, I. E. Stickstoffhärtung aluminiumfreier Baustähle
Vestnik Metalloprom. 11 (1931) 5, S. 5-21,
7 S. 12-22 und Chem. Abstr. 26 (1932), S. 2950

- [21] Morrison, J. G./ Introductory Study of the Nitriding of Hardened
Gill, J. P. High Speed Steel by the Use of molten Cyanides
Trans. ASM 27 (1939), S. 935-1014

- [22] Baerlecken, E. F. Verstickung von gehärtetem Schnellarbeitsstahl in
Zyansalzbädern
Stahl u. Eisen 60 (1940), S. 1190-1192

- [23] Albrecht, C. Leistungssteigerung von Schnellstahlwerkzeugen
durch Nitrieren
T.Z. f. prakt. Metallbearb. 52 (1942) , S. 252-254

- [24] Eckstein, H.-J./ Untersuchungen zur Beschleunigung der Nitrie-
Lerche, W. rung in der Gasphase
Neue Hütte 13 (1968), S. 210-215

- [25] Hengstenberg, O./ Doppelnitrierung
Naumann, F. Arch. Eisenhüttenwes. 7 (1933), S. 61-66

- [39] Hoffmann, R. Aspekte des Kurzzeitanitrierens
HTM Härterei-Techn. Mitt. 31 (1976) 2, S. 152-157

- [40] Eysell, F. W. Verfahrensvarianten und Anlagen zum
Nitrocarburieren im Gas
Z. f. wirtschaftl. Fertig. 77 (1982), S. 292-299

- [41] Lerche, W./
Böhmer S. Kurzzeitgasnitrieren und seine Möglichkeiten
zur Beeinflussung der Stahloberfläche
Neue Hütte 21 (1976) 7, S. 397-401

- [42] Rogalski, Z. Thermochemische Behandlung von Werkzeugen
aus Schnellarbeitsstählen durch Oxinitrieren
VDI-Z. 117 (1975) 6, S. 6-11

- [43] Dawes, C./
Tranter, D.F. Low pressure oxinitrocarburizing at 570 °C
Metal Forming 40 (1973) 2, S. 58-60

- [44] Grabke, H.J. Die Nitrierung von Eisen in Gegenwart von Sauer-
stoff und Kohlenstoff
Scripta metallurg. Elmsford 8 (1974) 2, S. 121-123

- [45] Spies, H.-J. Stand und Entwicklung des kontrollierten Gasnitrie-
rens
Neue Hütte 36 (1991), S. 255-262

- [46] Möbius, H.-H./
Hartung, R. Potentiometrische Gassensoren mit Zirkoniumdi-
oxid-Festelektrolyten zum Gasnitrieren und –
nitrocarburieren
HTM Härterei-Techn. Mitt. 54 (1998) 4, S. 245-254

- [47] Lohrmann, M. Überwachung und Regelung von Nitrier- und Nitro-
carburieratmosphären mit dem HydroNit-Sensor
HTM Härterei-Techn. Mitt. 54 (1999) 5, S. 271-277

- [48] Weissohn, K.-H. Steuerung und Regelung von Nitrierprozessen un-
ter Einsatz von Sauerstoffmesszellen
HTM Härterei-Techn. Mitt. 53 (1998) 3, S. 164-171

- [49] Hoffmann, F./
Klümper-Westkamp, H./
Lotter, E./Mayr, P. Regelung und Sensoreinsatz beim Gasnitrieren
HTM Härterei-Techn. Mitt. 43 (1988) 4, S. 253-265

- [50] Liedtke, D./
Altena, H. Prozessregelung zum Optimieren der Zielgrößen
beim Nitrieren und Nitrocarburieren
Härterei-Techn. Mitt. 58 (2003) 3, S. 162-169

1 Entstehung, Aufbau und Gefüge von Nitrierschichten

Dieter Liedtke

1.1 Begriffsbestimmungen

Das thermochemische Behandeln zum Anreichern der Randschicht eines Werkstückes mit *Stickstoff* wird nach DIN EN 10 052 als **Nitrieren** bezeichnet. In der industriellen Praxis wird daneben gelegentlich auch – analog zum Aufkohlen – der Begriff *Aufsticken* verwendet. Erfolgt im Unterschied dazu die Behandlung unter Bedingungen, unter denen die Randschicht neben Stickstoff gleichzeitig mit Kohlenstoff angereichert wird, ist der Begriff **Nitrocarburieren** zu benutzen.

Diese Festlegung trägt der Tatsache Rechnung, dass zum Nitrieren Behandlungsmittel verwendet werden, die der Werkstückrandschicht *nur* Stickstoff anbieten, dagegen zum Nitrocarburieren Stickstoff *und* Kohlenstoff. Beiden Fällen gemeinsam ist der Aufbau der erzeugten **Nitrierschicht** aus einem äußeren Bereich, der als **Verbindungsschicht** und einem sich daran anschließenden, der als **Diffusionsschicht** bezeichnet wird.

Erfolgt das Nitrieren in einem Mittel, aus dem neben Stickstoff auch Schwefel aufgenommen wird, ist der Begriff **Sulfonitrieren**¹ zu verwenden. Entsprechendes gilt für das Nitrocarburieren.

Wird das Nitrieren oder Nitrocarburieren unterhalb Atmosphärendruck mit einer Glimmentladung durchgeführt, handelt es sich um ein **Plasmanitrieren** bzw. **Plasma-nitrocarburieren**.

In manchen Anwendungsfällen wird beim Nitrieren oder Nitrocarburieren im Gas der Ofenatmosphäre ein Sauerstoff enthaltendes Gas zugegeben, um die Phasengrenzreaktionen für die Stickstoffaufnahme zu aktivieren und das Regeln der Aufstickungswirkung mit Hilfe einer Sauerstoffsonde zu erleichtern. In diesem Fall wird der Begriff Oxinitrieren bzw. -nitrocarburieren benutzt, obwohl eine Eindiffusion von Sauerstoff nicht beabsichtigt ist.

Darüber hinaus kann es zweckmäßig sein, auch den Aggregatzustand des Behandlungsmittels in die Verfahrensbezeichnung einzubringen, worauf die Bezeichnungen **Gasnitrieren**, **Gasnitrocarburieren**, **Salzbadnitrocarburieren**, **Pulvernitrocarburieren**, zurückzuführen sind.

Es sei noch angemerkt, dass in den nachfolgenden Texten häufig der Begriff Nitrierschicht sowohl für das Nitrieren als auch das Nitrocarburieren benutzt wird.

¹ Das Sulfonitrieren wird vorzugsweise in Frankreich angewendet

1.2 Zweck des Nitrierens und Nitrocarburierens

Das Nitrieren und Nitrocarburieren von Werkstücken und Werkzeugen aus Eisenwerkstoffen wird industriell angewendet, um das

- Verschleißverhalten
- Festigkeitsverhalten
- Korrosionsverhalten

zu verbessern. In Tabelle 1.2-1 sind die am häufigsten auftretenden Verschleißmechanismen, die Schwingfestigkeit und die Korrosion den jeweils erforderlichen Zielgrößen, nämlich Verbindungsschicht oder Nitrierhärte NHD² sowie den hierfür zweckmäßigerweise zu verwendenden Werkstoffen und Verfahren gegenübergestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass im Fall von Verschleiß und Korrosion eine Verbindungsschicht prinzipiell für nahezu alle Eisenwerkstoffe zweckmäßig ist und dann vorzugsweise das Nitrocarburieren angewendet werden sollte.

Erfordert die Beanspruchung eine hohe Härte an der Oberfläche, im Rand, bzw. auch noch in bestimmtem Abstand von der Oberfläche, sollten bevorzugt speziell legierte Stähle, die **Nitrierstähle**³, benutzt und *nitriert* werden. Die Nitrierstähle sind legierte Stähle mit Kohlenstoffgehalten zwischen rd. 0,30 und 0,40 Masse-%, analog zu den Vergütungsstählen, aber im Hinblick auf die angestrebten spezifischen Eigenschaften speziell mit metallischen Elementen wie Aluminium, Chrom, Molybdän, Vanadium und Titan, den so bezeichneten Nitridbildnern, legiert. Mit diesen lassen sich ähnliche Härteprofile wie nach dem Einsatzhärten erreichen, vgl. Kapitel 2.1.

Tabelle 1.2-1: Gegenüberstellung von Beanspruchungsart, Zielgröße, Werkstoff und Verfahren

Beanspruchungsart	Zielgröße	Werkstoff	Verfahren
Adhäsions-Verschleiß („Fressen“)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren (Nitrieren)
Abrasions-Verschleiß (Furchungverschleiß)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren
	NHD	Nitrierstähle	Nitrieren
Wälzverschleiß	NHD	Nitrierstähle	Nitrieren
		legierte Vergütungsstähle	Nitrieren (Nitrocarburieren)
Tribooxidation („Passungsrost“)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren
Korrosion			
Dauerschwingfestigkeit	NHD	Nitrierstähle	Nitrieren
		Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren

² Kriterium für die wirksame Nitriertiefe, vgl. Kapitel 2 und DIN 50190-3, dort wird als Kurzzeichen „Nht“ verwendet. In Vorbereitung ist eine ISO zur Ermittlung von Härtetiefen

³ Gütevorschrift siehe DIN EN 10 085

Beim *Nitrocarburieren* steht demgegenüber die Erzeugung der sehr harten, stickstoffreichen und kohlenstoffhaltigen *Verbindungsschicht* im Vordergrund. Mit dieser lassen sich der Reibungskoeffizient und die Adhäsionsneigung verringern, so dass der Widerstand gegenüber Adhäsion und Abrasion höher ist. Das günstigere Verhalten gegenüber Korrosionsangriffen ergibt sich aus dem spezifischen strukturellen Aufbau und dem hohen Stickstoffgehalt der Verbindungsschicht.

1.3 Die Wechselwirkung zwischen Eisen und Stickstoff bzw. zwischen Eisen, Stickstoff und Kohlenstoff

Die Stickstoffatome sind etwa halb so groß wie die Eisenatome. Das ermöglicht ein Einlagern auf Zwischenplätzen des Eisengitters. Aus energetischen Gründen kommen hierfür hauptsächlich die Oktaederlücken in Frage. Die Menge des interstitiell löslichen Stickstoffs ist nicht beliebig, sondern ergibt sich aus dem Lösungsvermögen der jeweils vorliegenden Gefügebestandteile und der Temperatur. Im Ferrit sind beispielsweise bei 590 °C höchstens 0,115 Masse-% und im Austenit bei 650 °C höchstens 2,8 Masse-% Stickstoff⁴. Auch die Carbide können Stickstoff aufnehmen. Die Löslichkeit ändert sich mit der Temperatur: bei Raumtemperatur beträgt sie im Ferrit nur noch 0,001 Masse-%. Anwesende Legierungselemente beeinflussen das Lösungsvermögen.

Außerdem ist Stickstoff aber auch dazu fähig, mit dem Eisen und einer ganzen Reihe seiner Legierungselemente wie z.B. Aluminium, Chrom, Titan, Vanadin, Molybdän u. a. Verbindungskristalle zu bilden, die **Nitride**. Bei den Eisennitriden ist zwischen den stabilen γ - und ε -Nitriden und dem metastabilen α -Nitrid zu unterscheiden. In der Zweistofflegierung Eisen-Stickstoff besitzt das γ -Nitrid bei ca. 680 °C einen stöchiometrischen Stickstoffgehalt von 5,88 Masse-%, entsprechend Fe_4N . Es weist

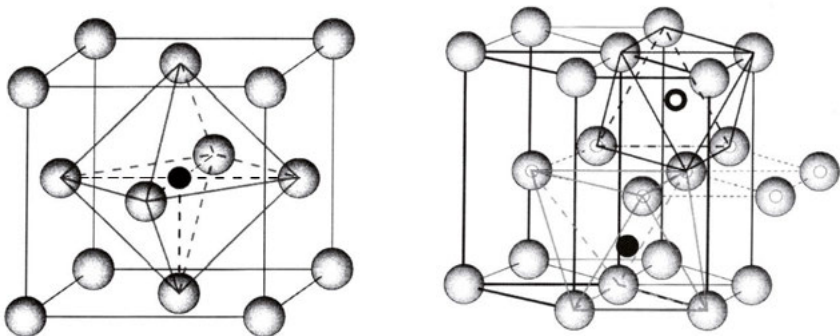


Bild 1.3-1: Gitterstrukturen des γ -Nitrids (links) und des ε -Nitrids (rechts) (schwarz: Stickstoffatom) [1]

⁴ Im Vergleich dazu sind im Ferrit bei 723 °C nur 0,02 Masse-% und im Austenit bei 1146 °C nur 2,08 Massenanteile Kohlenstoff in % löslich

eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur auf, ähnlich dem Austenit. Das ϵ -Nitrid hat einen Stickstoffgehalt von 7,7 Masse-% bis 11,1 Masse %, entsprechend Fe_2N oder Fe_{1-x}N . Die Struktur ist hexagonal, vgl. Bild 1.3-1.

Für das α' -Nitrid gilt ein stöchiometrischer Stickstoffgehalt von 2,95 Masse-% und die Zusammensetzung wird mit Fe_{16}N_2 bzw. Fe_8N angegeben.

Unterhalb von 500 °C und bei einem Stickstoff-Massenanteil von mehr als 11,1 % kann auch ein ζ -Nitrid mit der Summenformel Fe_2N existieren. Die Existenzbereiche der Eisen-Stickstoff-Mischkristalle und der Nitride in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung lassen sich im Eisen-Stickstoff-Zustandsschaubild darstellen, siehe Bild 1.3-2.

Aus diesem ist abzulesen, dass bei einer Temperatur von 592 °C und einem Stickstoffgehalt von rd. 2,36 Masse-% ein Eutektoid existiert; es wird als *Braunit* bezeichnet, adäquat zum Perlit im Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff. Bei Temperaturen über 592 °C liegt bei binären Eisen-Stickstoff-Legierungen Austenit vor.

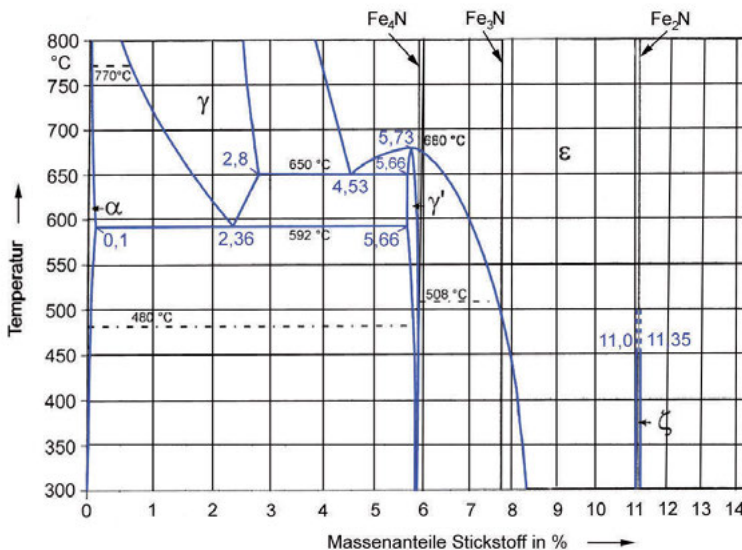


Bild 1.3-2: Zweistoff-Zustands-Schaubild Eisen-Stickstoff nach Wriedt [2]

Technische Eisenwerkstoffe und Stähle enthalten jedoch auch Kohlenstoff und weitere Legierungselemente und das Gefüge besteht aus Ferrit und Carbiden. Die Carbide können ebenfalls Stickstoff aufnehmen. Für den Zementit wurde beispielsweise eine

Löslichkeit von 0,1 Massenanteilen Stickstoff in % nachgewiesen. Die Existenzbereiche der verschiedenen Phasen müssen dann zweckmäßigerweise in Mehrstoff-Zustandsdiagrammen betrachtet werden.

Als Beispiel ist in Bild 1.3-3 ein Schnitt des Schaubilds Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff bei 575 °C [2] wiedergegeben. Hieraus ist ersichtlich, dass der Existenzbereich des ε -Nitrids durch die Anwesenheit von Kohlenstoff deutlich zu Stickstoffgehalten nahe 7,2 Masse-% erweitert wird. Daraus resultiert, dass das Wachstum der Verbindungsschicht in Anwesenheit von Kohlenstoff oder durch eine Eindiffusion von Kohlenstoff simultan zu der des Stickstoffs ($\rightarrow$ Nitrocarburieren), gefördert wird.

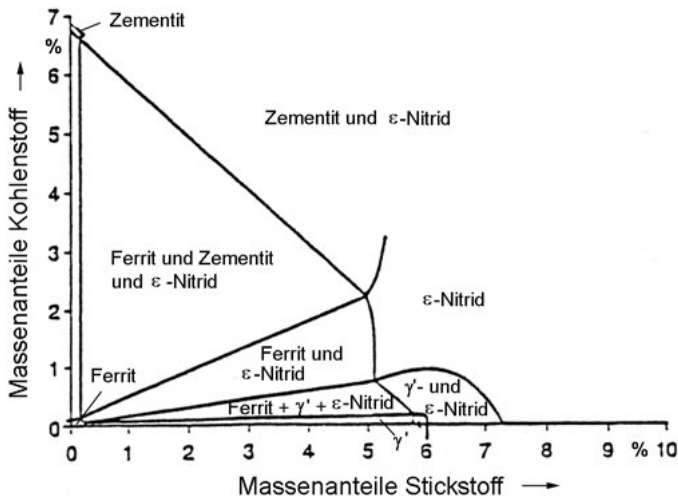


Bild 1.3-3: Dreistoff-Zustands-Schaubild Fe-C-N, Schnitt bei 575°C nach Slycke [3]

1.4 Bildung und Gefüge der Nitrier-/Nitrocarburierschichten

1.4.1 Allgemeines

Das Nitrieren/Nitrocarburieren wird üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 630 °C, vorzugsweise jedoch zwischen 500 °C und 550 °C und das Nitrocarburieren vorzugsweise bei 570 °C bis 590 °C durchgeführt. In diesen Temperaturbereichen bleibt der Ausgangsgefügezustand – Ferrit und Carbide⁵ – erhalten, soweit er hier thermisch stabil ist. Bei Eisen-Stickstoff-Legierungen bildet sich, ab 592 °C, wie aus dem Zustandsschaubild in Bild 1.3-2 zu entnehmen ist, Austenit; bei legierten Stählen erst bei noch höherer Temperatur.

⁵ Beim Gusseisen kommen hierzu noch die Graphitausscheidungen

Das Übertragen des Stickstoffs vollzieht sich in mehreren Teilschritten:

- Hinführen des Stickstoffspenders an die Werkstückoberfläche
- Adsorption des Stickstoffspenders und Freisetzen von Stickstoffatomen an der Werkstückoberfläche
- Durchdringen (Absorption) der Werkstückoberfläche durch Stickstoffatome
- Diffusion von Stickstoffatomen entlang der Korngrenzen und durch die Körner hindurch weiter in das Werkstückinnere.

Die absorbierten Stickstoffatome, sie sind etwa halb so groß wie die Eisenatome, werden bei den unlegierten Eisenwerkstoffen interstitiell gelöst, d. h. auf Eisengitter-Zwischenplätzen eingelagert. Die im Ferrit aufgenommene Stickstoffmenge ist größer als das Lösungsvermögen, so dass bei langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur α' - bzw. γ' -Nitride ausgeschieden werden. Auch der anwesende Zementit vermag Stickstoff aufzunehmen, der bei längerer Nitrierdauer allmählich den Kohlenstoff mehr oder weniger vollständig verdrängt, so dass Carbonitride oder Nitrocarbide der Form $\text{Fe}_2(\text{N,C})_{1-x}$ entstehen. Frei werdende Kohlenstoffatome bilden Zementit bzw. wandern zur Werkstückoberfläche und können beim Gas- und Plasmanitrieren, wegen eines fehlenden Kohlenstoffspenders, effundieren.

Bei legierten Werkstoffen entstehen mit den Nitrid bildenden Legierungselementen Aluminium, Chrom, Vanadium, Titan, Molybdän usw., kubisch flächenzentrierte Nitride, die in der Matrix submikroskopisch fein ausgeschieden werden.

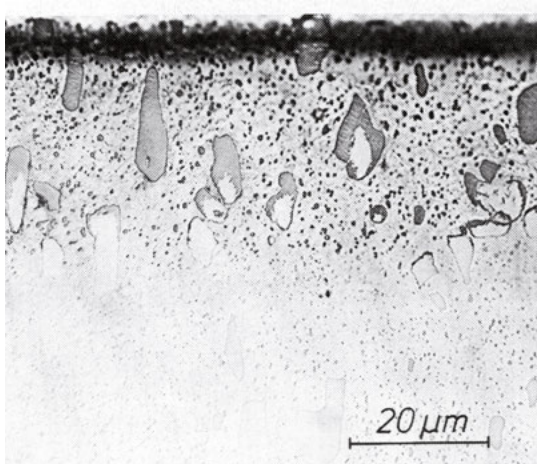


Bild 1.4-2: Randschicht des Stahls X165CrV12 nach dem Nitrocarburieren
570 °C 90 min (Lichtmikroskop, ungeätzt, Vergrößerung:1000:1) nach [6]

In den Nitriden können die Elemente Chrom, Vanadium und Molybdän gemischt vorhanden sein. Vorhandener „legierter“ Zementit und Carbide der Legierungselemente

nehmen ebenfalls Stickstoff auf, wodurch sie zu Carbonitriden, bei langer Nitrierdauer, infolge einer Effusion von Kohlenstoff, auch zu Nitriden werden. Die Veränderung der Primärcarbide ist in Bild 1.4-2 am Beispiel eines ledeburitischen Chromstahls bereits im ungeätzten Zustand an Hand einer Grautönung deutlich zu erkennen.

An der Werkstückoberfläche entstehen, ausgehend von Keimpunkten, das sind die Korngrenzen und Knotenpunkte, an denen mehrere Körner zusammenstoßen, nach kurzer Dauer, sobald eine Stickstoffkonzentration von ca. 6 Masse-% erreicht ist, erste γ' -Nitride. In Bild 1.4-3 ist eine charakteristische Oberflächenaufnahme einer Reineisenprobe wiedergegeben und in Bild 1.4-4a ein dazugehöriger Querschliff, in Bild 1.4-4b ein Schemabild. Im weiteren Verlauf vergrößern sich dann die Nitridkristalle, sie werden von ϵ -Nitriden bedeckt und breiten sich in die Tiefe und lateral aus,

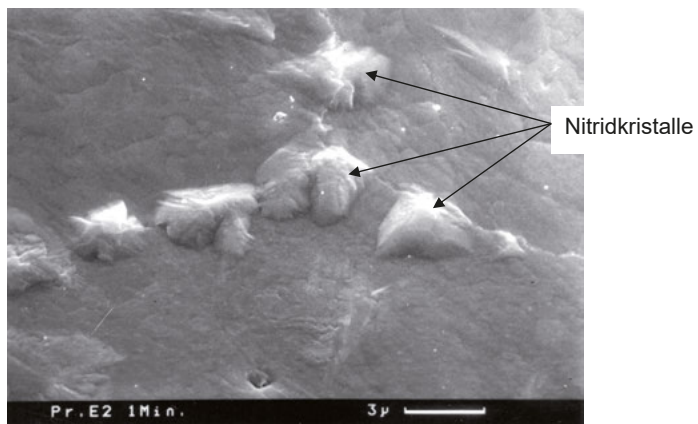


Bild 1.4-3: Oberfläche einer Probe aus Reineisen nach einer Nitrierdauer von 30 min bei 575 °C mit einzelnen Nitridkristallen

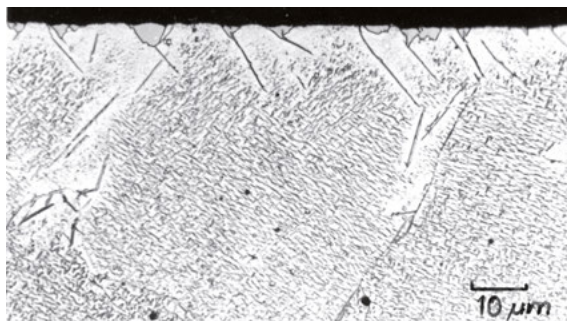


Bild 1.4-4a: Querschliff durch die nitrierte Randschicht von Bild 1.4-3

bis schließlich eine geschlossene Schicht entstanden ist. In dieser werden ab einer Konzentration von ca. 7,7 Masse-% Stickstoff auch ε -Nitride gebildet. Dann verringert sich die Geschwindigkeit des Stickstoff-Massestroms etwas: der Stickstoff wird beim Durchdringen dieser Schicht behindert; dies gilt auch für effundierenden Kohlenstoff [1, 3 bis 5]. Im Verlauf der weiteren Stickstoffaufnahme nehmen Stickstoffkonzentration und Dicke der Nitrierschicht zu.

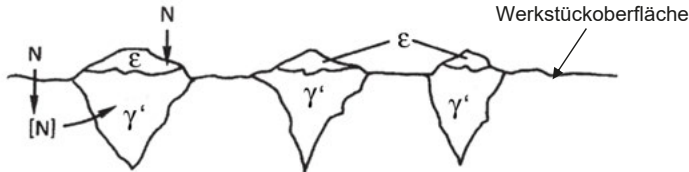


Bild 1.4-4b: Schemabild zu Bild 1.4-4a nach [4]

Bei Reineisen entstehen die beiden Nitridschichten ε und γ' zeitlich nacheinander, so wie es in Bild 1.4-5 schematisch dargestellt ist und die γ' -Nitridschicht wird sandwich-artig von einer ε -Nitridschicht bedeckt. Bei technischen Werkstoffen dagegen liegen bei Raumtemperatur die beiden Nitridphasen vermischt nebeneinander vor. Über den Querschnitt der Nitrierschicht betrachtet, nimmt die Menge der ε -Nitride von außen nach innen ab und die der γ' -Nitride zu, vgl. Bild 1.5-11.

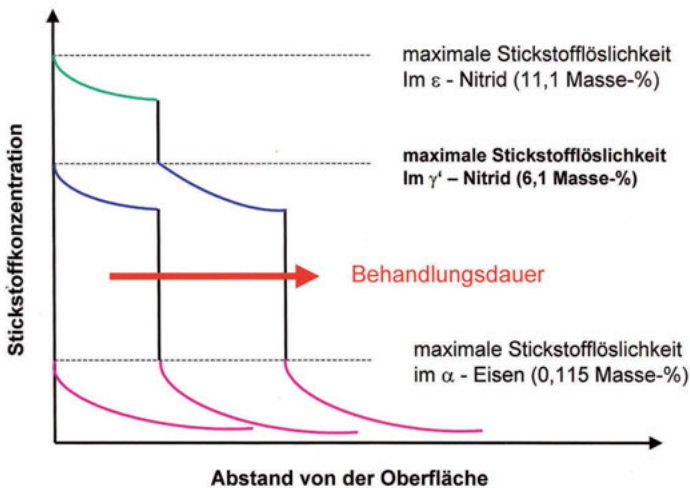


Bild 1.4-5: Schematischer Verlauf des Schichtwachstums beim Nitrieren/Nitrocarburieren von Reineisen

1.4.2 Die Verbindungsschicht

Der Aufbau des äußeren Randschichtbereichs aus Nitriden, den bei Kohlenstoffstählen vorhandenen Carbonitriden, Nitrocarbiden sowie Primärcarbiden bei den übereutektoidischen Stählen, hat zu der Bezeichnung **Verbindungsschicht**, im englischen Sprachraum: *compound layer*, geführt. Diese ist je nach den Behandlungsbedingungen und je nach Werkstoffzusammensetzung einige μm dick. In Bild 1.4-6 ist das lichtmikroskopische Aussehen der Randschicht des Stahls C15 nach einem Nitrocarburieren wiedergegeben.

Die Verbindungsschicht erscheint in dieser Aufnahme hell und strukturlos⁶ und es ist eine deutlich ausgeprägte Grenze, die *Phasengrenze*, zwischen der Verbindungsschicht und dem darunter liegenden Bereich zu sehen, der hier aus Ferrit und Perlit („Normalglühgefüge“) besteht und sich gegenüber dem Ausgangszustand sichtbar nicht verändert hat. Das Aussehen des Übergangs hängt vom Gefügestand ab, bei Vergütungsgefügen ist der Übergang meistens weniger deutlich zu erkennen.

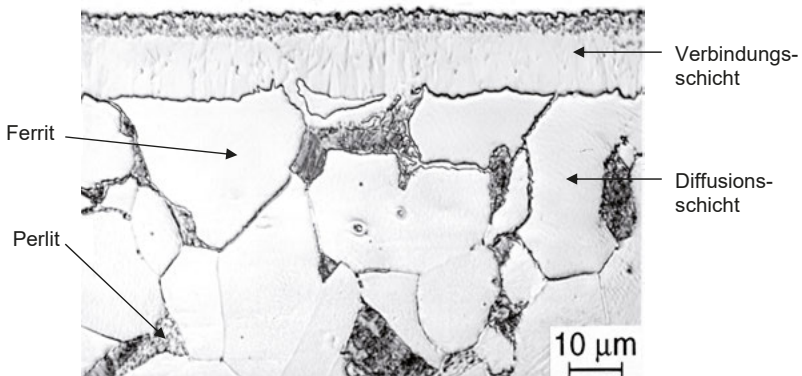


Bild 1.4-6: Lichtmikroskopisches Aussehen der Randschicht des Stahls C15 nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital)

Werden anstelle des üblichen Ätzmittels Nital⁷ andere Ätzmittel wie z. B. Pikrinsäure oder das Ätzmittel nach Murakami benutzt, bleibt die Verbindungsschicht nicht mehr hell, sondern es wird eine Strukturierung sichtbar. Dies geht auf die Anwesenheit der beiden Phasen ε - und γ' -Nitrid zurück, vgl. Bild 1.4-7. In dieser Randschichtaufnahme ist außerdem ein ehemaliges Perlitkorn zu erkennen. Der äußere dunkle Bereich ist eine Ansammlung von Mikrohohlräumen, die miteinander und mit der Außenumgebung in Verbindung stehen, es handelt sich dabei um Poren.

⁶ Daher rührt die früher benutzte Bezeichnung „weiße Schicht“ oder „white layer“

⁷ Nital ist eine schwache Lösung von Salpetersäure in Alkohol

Ehemaliges
Perlitkorn

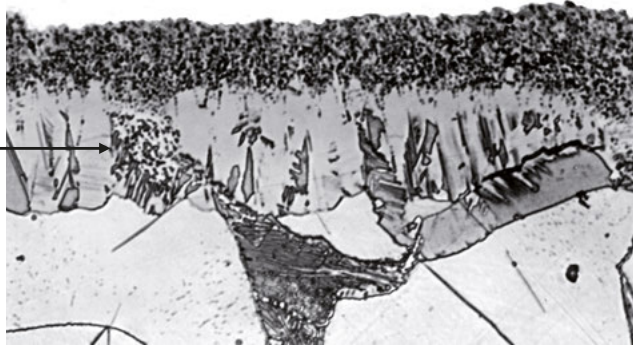


Bild 1.4-7: Verbindungsschicht des gasnitrocarbierten Stahls C15.
Geätzt mit 1 %-Nital (7 s), danach mit 0,1 %-iger Salzsäure
mit FeCl_3 und Jodzugabe bis zur Gelbfärbung (60 s), 1000:1

Bild 1.4-8 zeigt das Ergebnis einer GDOES-Mikroanalyse der Verbindungsschicht des unlegierten Vergütungsstahls C45 nach einem Nitrocarburieren. Ausgehend von einer Stickstoffkonzentration entsprechend dem ϵ -Nitrid unmittelbar unter der Oberfläche, durchläuft die Kurve ein Plateau bei etwa 5 Masse-% und fällt dann am Ende

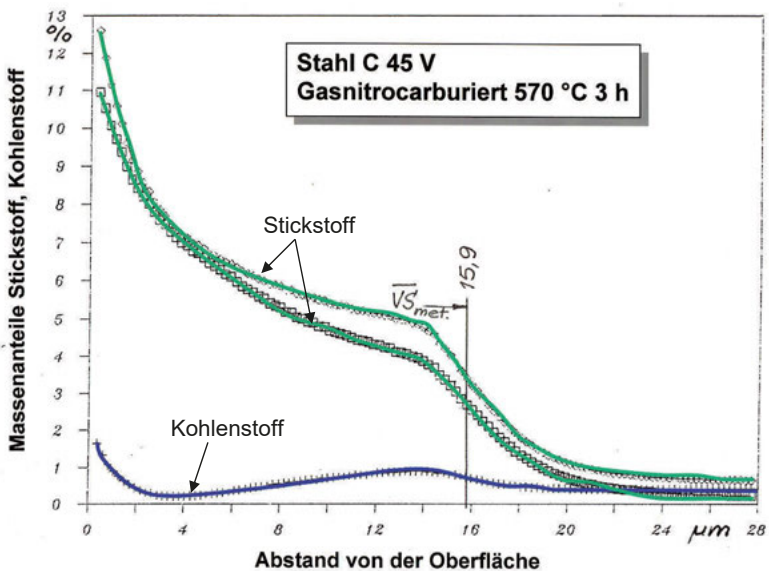


Bild 1.4-8: GDOES-Konzentrationsprofile von Stickstoff und Kohlenstoff einer bei 570 °C 3 h lang gasnitrocarbierten Probe des Stahls C45

der Verbindungsschicht – die metallographisch bestimmte Dicke ist als VS_{met} eingetragen – rasch auf Gehalte unter 1 Masse-% ab. Unterhalb dieser Kurven ist im Kohlenstoffprofil ein Höchstwert von ca. 1 Masse-% vorhanden, Folge des durch den Stickstoff aus dem Zementit vertriebenen Kohlenstoffs.

Die Verbindungsschicht kommt durch die Veränderungen des in die Randschicht eindiffundierten Stickstoffs zustande, entsteht also nicht durch Abscheiden von Nitriden wie bei einem Beschichtungsprozess. Im Ausgangsgefüge vorhandene Ausscheidungspartikel wie z. B. Oxide, Mangansulfide, Graphit und größere Primär- und Sekundärkarbide sowie die Poren beim Sinterereisen, werden in der Verbindungsschicht abgebildet. Dies wird in den Bildern 1.4-9 bis 1.4-12 dokumentiert.

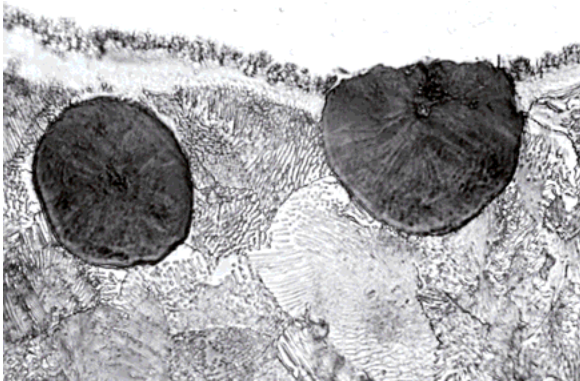


Bild 1.4-9: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht von Gusseisen mit Kugelgraphit nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital, Vergrößerung: 1000:1)

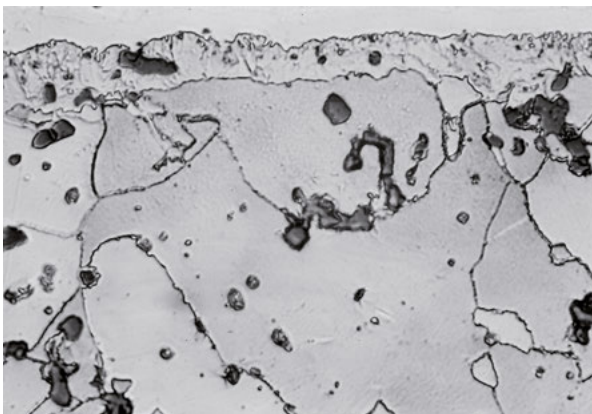


Bild 1.4-10: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht eines unlegierten Sinterstahls nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital, 1000:1)

Die Aufnahme vom Kugelgraphitguss gibt eine Stelle wider, an der ein Graphitsphärolith direkt an der Oberfläche liegt. Er ist nicht von Verbindungsschicht bedeckt, da diese nur dort entstehen kann, wo Eisen vorhanden ist. Beim Sinterstahl sind in der Verbindungsschicht die Poren des Ausgangszustands wiederzufinden, siehe Bild 1.4-10. Bei einem Automatenstahl sind die Mangansulfid-Ausscheidungen auch in der Verbindungsschicht vorhanden, wie in Bild 1.4-11 zu sehen ist. Bei den im Ferrit auftretenden nadelförmigen Ausscheidungen handelt es sich um γ' -Nitride, was weiter unten erklärt wird.

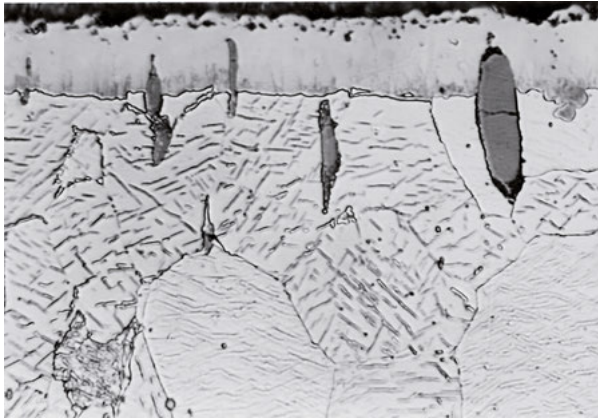


Bild 1.4-11: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Automatenstahls nach einem Nitrocarburieren, Abschrecken in Wasser und Auslagern bei 300 °C (geätzt mit Nital, 1000:1)

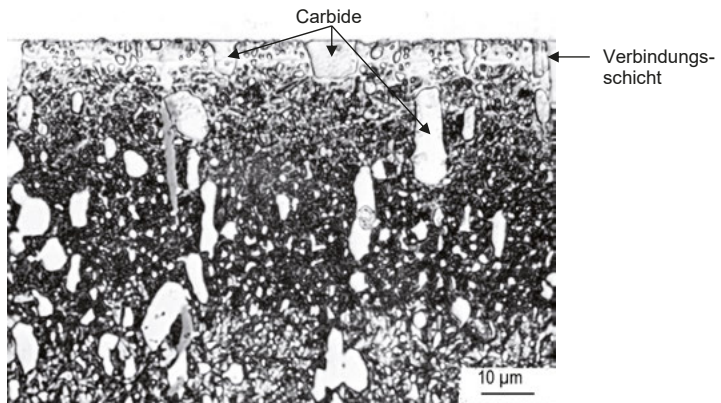


Bild 1.4-12: Randschicht des Stahls X165CrMoV12, salzbadnitrocarburisiert 570 °C 2 h/Öl (Ätzung: Nital, Vergrößerung 1000:1)