

Kontrolliertes Gasnitrieren von Eisenwerkstoffen

H.-J. Spies

Unter dem kontrollierten Gasnitrieren versteht man die Optimierung von Bauteileigenschaften durch die Erzeugung von Nitrierschichten mit einem definierten, beanspruchungsgerechten Schichtaufbau. Voraussetzung dafür sind

- Kenntnisse über den optimalen Schichtaufbau für eine gegebene Bauteilbeanspruchung, die Vorgaben für den Aufbau beanspruchungsgerechter Randschichten ermöglichen,
- Kenntnisse über das Verhalten von Bauteilen beim Nitrieren in Abhängigkeit vom Werkstoff und den Nitrierbedingungen als Grundlage für die Werkstoffauswahl und die Vorgabe der technologischen Parameter,
- die Messung und Regelung der Nitrierbedingungen, besonders des Nitrierpotentials, als Basis einer kontrollierten Prozessführung.

Nachstehend wird versucht, ausgehend von dem Zusammenhang zwischen dem Aufbau und den Eigenschaften von Nitrierschichten, einen Überblick über den Kenntnisstand auf den vorstehend genannten Gebieten zu geben.

1. Aufbau und Eigenschaften von Nitrierschichten

Nitrierschichten bestehen in der Regel aus einer artfremden Schicht von Eisennitriden, der Verbindungsschicht, die getragen wird von einer durch Ausscheidungshärtung verfestigten arteigenen Randschicht, der Ausscheidungsschicht, oft auch Diffusionsschicht genannt. Die Dicke und der Phasenaufbau der Verbindungsschicht können ebenso wie die Dicke und die Härteverteilung der Ausscheidungsschicht durch die Variation der Nitrierbedingungen und die Wahl des Grundwerkstoffs in weiten Grenzen verändert werden. Die Härte von Verbindungsschichten liegt im Bereich von 500 bis 1200 HV 0,01. Die Härtesteigerung in der Ausscheidungsschicht erreicht in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand und der chemischen Zusammensetzung des Grundwerkstoffs Werte bis zu 1100 HV 0,1.

Das Verhalten nitrierter Bauteile gegenüber tribologischen, chemischen und elektrochemischen Beanspruchungen wird vor allem durch den Aufbau der Verbindungsschicht bestimmt, ihr Verhalten gegenüber zyklischen, mechanischen und thermischen Beanspruchungen hauptsächlich durch den Aufbau der Ausscheidungsschicht.

Die hohe Härte der Eisennitride gewährleistet eine Erhöhung der Beständigkeit gegenüber abrasivem Verschleiß. Die hexagonale Struktur des ϵ -Nitrids verhindert bei tribologischen Beanspruchungen auf Grund der geringen Anzahl der Gleitsysteme in Verbindung mit der hohen Härte eine Annäherung der Verschleißpartner bis auf atomare Abstände. Die Adhäsionsneigung von ϵ -Nitridschichten ist deshalb gering. Der vor allem für ϵ -Nitridschichten charakteristische Porensaum hat einen günstigen Einfluss auf das Einlaufverhalten und führt zu einem guten Tragbild.

Eisennitride sind passivierbar und zeichnen sich durch eine erhöhte Beständigkeit gegenüber neutralen Salzlösungen und atmosphärischer Korrosion aus. Ihre Korrosionsbeständigkeit nimmt in der Reihenfolge γ -Nitrid, ϵ -Nitrid, ϵ -Karbonitrid zu. Das Korrosionsverhalten von Nitrierschichten kann durch eine Oxydation nach dem Nitrieren weiter verbessert werden. Das gilt auch für ihren Widerstand gegenüber dem Angriff von Aluminiumschmelzen. Oxydierte Nitrierschichten übertreffen die Korrosionsbeständigkeit von Hartchromschichten deutlich.

Verbindungsschichten, vor allem ϵ -Nitridschichten und oxydierte ϵ -Nitridschichten, besitzen auf Grund ihrer Eigenschaften einen erhöhten Widerstand gegenüber einem breiten Spektrum von Schädigungsmechanismen. Ihr Eigenschaftsprofil trägt der komplexen Beanspruchung technischer Randschichten besser Rechnung als das der noch häufig angewendeten Monoschutzschichten. Einsatzgrenzen ergeben sich, vor allem bei dynamischen Beanspruchungen, aus der geringen Zähigkeit der Verbindungsschichten.

Die Ausscheidung von Nitriden in der inneren arteigenen Randschicht führt zu einer Steigerung der Festigkeit und zum Aufbau von Druckeigenstressungen. Wie für die Ausscheidungshärtung charakteristisch, bleiben diese Wirkungen auch bei höheren Temperaturen erhalten. Nitrierschichten haben deshalb eine gegenüber dem Grundwerkstoff deutlich höhere Warmfestigkeit und Anlassbeständigkeit. Die Steigerung der Festigkeit der Randschicht führt zu einem Rückgang ihrer Zähigkeit. Mit dem Nitrieren ist eine von den Nitrierbedingungen und der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes abhängige Umverteilung des Kohlenstoffes verbunden. Sie kann zu Zementitausscheidungen an Korngrenzen parallel zur Diffusionsfront führen, die einen Rückgang der Zähigkeit der Ausscheidungsschicht hervorrufen.

Die Verfestigung der Randschicht führt in Verbindung mit den Druckeigenstressungen zu einer deutlichen Erhöhung der Wälzfestigkeit und der Schwingfestigkeit. Die nitrierten Stähle erreichen die Wälzfestigkeit einsatzgehärteter Stähle. Dabei sind allerdings Grenzen, die sich aus der Nitrierhärte tiefe ergeben, zu berücksichtigen. Verwiesen sei besonders auf die Möglichkeit, die Kerbempfindlichkeit durch Nitrieren wirksam zu verringern. Bei glatten und schwachgekerbten Bauteilen bestimmen die Verfestigungstiefe und die Dauerfestigkeit des Grundwerkstoffes die Schwingfestigkeit des nitrierten Bauteils. Die Zeitfestigkeit dieser Bauteile ergibt sich aus der Überlagerung der Wöhlerlinien des Rand- und des Kernwerkstoffes. Bei hinreichender Kerbschärfe erfolgt die Anrissbildung an der Oberfläche. Die Dauerfestigkeit stärker gekerbter Bauteile wird deshalb durch die Höhe der Druckeigenstressungen und die Festigkeit unmittelbar an der Oberfläche sowie den Aufbau der Verbindungsschicht bestimmt.

Aus den vorstehend angedeuteten Zusammenhängen zwischen dem Aufbau und den Eigenschaften von Nitrierschichten ergeben sich die in Tafel 1 zusammengefassten Hinweise für die Auswahl beanspruchungsgerechter Nitrierschichten. Für den konkreten Anwendungsfall sind sie auf der Grundlage einer Systemanalyse zu präzisieren. Das gilt sowohl für die Auswahl des Phasenaufbaus, der chemischen Zusammensetzung und der Dicke der Verbindungsschicht als auch für die stark durch den Grundwerkstoff und die Nitriertemperatur beeinflusste Härte- und Eigenstressverteilung in der Ausscheidungsschicht.

Die erforderliche Stützung der Verbindungsschicht ist abhängig von der Flächenpressung. Bei niedriger Flächenpressung ist es möglich, als Grundwerkstoff unlegierte Stähle bzw. Grundwerkstoffe einzusetzen. Mit zunehmender Flächenpressung steigen die Anforderungen an die Randhärte bzw. die Härtesteigerung und die Härte tiefe.

Ausgewählte Beispiele für die Verbesserung des Gebrauchsverhaltens von Bauteilen durch das kontrollierte Gasnitrieren sind in Tafel 2 zusammengestellt. Sie unterstreichen die Anwendungsvielfalt des Nitrierens. Da die mögliche Verbesserung des Gebrauchsverhaltens auch bei vergleichbaren Teilen stark von dem spezifischen Beanspruchungsprofil abhängig ist, wird in Tafel 2 nur angegeben, aus welchem Grund die Nitrierung erfolgt.

2. Nitrierverhalten von Bauteilen - Nitrierbarkeit von Eisenwerkstoffen

Die durch das Nitrieren verursachte Veränderung der Bauteileigenschaften wird hauptsächlich bestimmt durch die Wechselwirkung zwischen dem Bauteil, dem Wirkmedium und der Operationsenergie, beim Gasnitrieren konkret durch die Zusammensetzung des Reaktionsgases und die Temperatur beim Anwärmen, Halten und Abkühlen. Bezugsbasis für die Wertung dieser Einflussfaktoren ist das zu erzielende Nitrierergebnis. Hier ist in Analogie zu anderen Wärmebehandlungsverfahren eine begriffliche Trennung zwischen der Gesamtheit der beim Nitrieren auftretenden Wirkung und der Nitrierbarkeit, d. h. der Reaktion des Werkstoffs gemessen an der Zielfunktion des Nitrierens, notwendig.

Unter dem Nitrierverhalten wird die Gesamtheit der während des Nitrierens auftretenden Zustandsänderungen am Bauteil in Abhängigkeit von technologischen sowie werkstoff- und bauteilspezifischen Einflussgrößen verstanden. Die Zielfunktion der Nitrierung besteht in der Erzeugung nitridhaltiger Randschichten mit einem definierten Aufbau. Ausgehend davon kann die Nitrierbarkeit definiert werden als

„das Ansprechen eines Eisenwerkstoffes auf das Nitrieren, gekennzeichnet durch die Veränderung des stofflichen und strukturellen Aufbaues der Randschicht in Abhängigkeit von den Nitrierbedingungen“.

Sie kennzeichnet damit als Fertigungseigenschaft die Reaktion eines Eisenwerkstoffes auf definierte Nitrierbedingungen. Ausgehend von dieser Definition ist die Kennzeichnung der Nitrierbarkeit und die quantitative Beschreibung des Aufbaues nitrierter Randschichten als Einheit zu betrachten. Die Beschreibung des Gefüges der Randschicht erfolgt durch Angaben zum Aufbau und zur Dicke der Nitrierschicht (Nitriertiefe), unterteilt nach Verbindungs- und Ausscheidungsschicht. Sie wird ergänzt durch die Charakterisierung des Porensaums und Angaben zur Zusammensetzung und Verteilung von zweiten Phasen. Die dafür notwendigen Einzelheiten im Schichtaufbau werden durch die Anwendung verschiedener Ätzmittel bzw. optischer Kontrastierungsverfahren erkennbar.

Ausgehend von den im Abschnitt 1 erläuterten Beziehungen zwischen dem Schichtaufbau und den Eigenschaften erfordert eine beanspruchungsgerechte Kennzeichnung der Ausscheidungsschicht Angaben zur Gesamttiefe der Verfestigung (Nitrierhärte-tiefe), zur maximalen Randfestigkeit (Randhärte), zur Verfestigung (Härtesteigerung) und zur Tiefe des stark verfestigten Randbereichs (Tiefe der Randhärte) sowie zur Eigenspannungsverteilung.

Grundsätzlich können alle Eisenwerkstoffe nitriert werden. Ihre Nitrierbarkeit wird neben der Sondernitridbildung durch die sich aus der Wechselwirkung des Stickstoffs mit Sonderkarbiden sowie der entkohlenden Wirkung des Nitriermediums ergebenden Folgen bestimmt. Die wichtigsten Einflussgrößen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt verringert sich die Nitrierhärte tiefe.
- Steigende Gehalte an nitridbildenden Elementen führen zu einer Verringerung der Dicke der Verbindungsschicht und der Ausscheidungsschicht.
- Der Phasenaufbau der Verbindungsschicht auf unlegierten und niedriglegierten Stählen wird primär durch die Nitrierbedingungen bestimmt. Bei einem niedrigen Nitrierpotential beeinflusst die aus der oben erwähnten, werkstoffspezifischen Umverteilung des Kohlenstoffs resultierende innere Aufkohlung den Phasenaufbau.
- Bei Stählen mit nitridbildenden Legierungselementen, die gleichzeitig auch Karbidbildner sind, verdrängt der Stickstoff den Kohlenstoff aus dem legierten Zementit sowie sekundären und primären Sonderkarbiden. Die dabei entstehenden Sondernitride leisten keinen Beitrag zur Härtesteigerung.
- Steigende Gehalte an nitridbildenden Elementen führen zu einer Erhöhung der Randhärte und der Verfestigung bei sinkender Nitrierhärte tiefe. Die Wirkung der Legierungselemente auf die Härteverteilung ist abhängig vom Grad ihrer Abbindeung als Karbid, d. h. sowohl vom Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffs als auch von seinem Wärmebehandlungszustand. Das Härteprofil der Ausscheidungsschicht ist unabhängig vom Phasenaufbau der Verbindungsschicht.

3. Technologische Aspekte

Die Erzeugung von Nitrierschichten mit einem definierten Aufbau setzt vertiefte Kenntnisse über den Schichtbildungsmechanismus sowie die Messung und Regelung des Nitrierpotentials voraus. Zur Überwachung des aktuellen Reaktionszustandes des Gases in der Nähe der Bauteiloberfläche haben sich Festelektrolytgassensoren und Wasserstoffsensoren bewährt.

Durch die Variation der Nitrierbedingungen, besonders der Nitriertemperatur, und der Zusammensetzung des Reaktionsgases ist es möglich, sowohl das Wachstum als auch den Phasenaufbau und die chemische Zusammensetzung der Verbindungsschicht zu steuern. Hinweise dafür können für die unlegierten Stähle dem Lehrer-Diagramm entnommen werden. Dabei ist zu beachten, dass mit sinkendem Nitrierpotential bei chromlegierten Stählen (über 1 % Cr) verstärkt Passivierungserscheinungen auftreten können. Die verbindungsschichtfreie Nitrierung bzw. die Erzeugung von γ -Schichten setzt bei diesen Stählen deshalb die Beherrschung der Aktivierung der Bauteiloberfläche, z. B. beim Anfahren, voraus. Die Härte- und Eigenspannungsverteilung in der Ausscheidungsschicht kann über die Nitriertemperatur und -dauer sowie die verfügbaren Nitridbildner, d. h. die chemische Zusammensetzung und den Wärmebehandlungszustand des Grundwerkstoffs, gesteuert werden.

Beim kontrollierten Gasnitrieren ist es möglich, nachstehende technologische Maßnahmen zur gezielten Beeinflussung des Schichtaufbaues zu nutzen:

- 1) Aktivierung der Bauteiloberfläche und Einleitung der Nitrierreaktion durch Steuerung der Oxydations- und Reduktionsprozesse beim Anfahren, Nitrierung mit einem definierten Oxydationspotential durch Luftzusatz
 - Absenkung der Nitriertemperatur, z. B. Nitrierung hochlegierter Kaltarbeitsstähle ab 450 °C
 - Nitrierung chromlegierter Stähle (bis zu 5 % Cr) mit niedrigen Nitrierkennzahlen ($K_N \leq 0,4$).
- 2) Einstellung einer definierten Nitrierkennzahl (K_N) unter Berücksichtigung der Temperatur und Dauer der Behandlung
 - Erzeugung dicker Nitrierschichten mit dünnen Verbindungsschichten (Einschränkung des Wachstums von Verbindungsschichten)
 - Steuerung des Phasenaufbaues von Verbindungsschichten ($\varepsilon + \gamma$; γ)
 - Unterdrückung der Verbindungsschichtbildung, Nitrierung mit sehr dünnen γ -Verbindungsschichten.
- 3) Oxydation von Verbindungsschichten bei einem definierten Oxydationspotential

- 4) Nitrierung mit gezielter Entkohlung zur Unterdrückung von Zementitausscheidungen in der Ausscheidungsschicht legierter Stähle
- 5) Nitrierung nichtrostender Stähle ab Temperaturen von 350°C

Gegenwärtig wird dem Anwender eine schwer übersehbare, verwirrende Vielfalt von Verfahrensvarianten des Nitrierens und Nitrokarburierens angeboten. Dabei wird immer wieder auf eine Verfahrensabhängigkeit der Eigenschaften und des Wachstums von Nitrierschichten hingewiesen. Das trifft jedoch, wie im Abschnitt 2 erwähnt, nur für die Verbindungsschicht zu.

Das Wachstum der Ausscheidungsschicht ist ein diffusionskontrollierter Vorgang. Der Stofftransport in das Werkstoffinnere wird bei gegebener Temperatur und einem durch den Werkstoff gegebenen Diffusionskoeffizienten durch das sich in der ferritischen Matrix einstellende Konzentrationsgefälle als treibender Kraft bestimmt. Die maximale Stickstoffkonzentration im Ferrit an der Phasengrenze Verbindungsschicht/Ausscheidungsschicht und damit das Konzentrationsgefälle wird bei einer Nitrierung mit Verbindungsschicht primär durch den Werkstoff bestimmt. Die Mehrzahl der in der Praxis immer wieder gemachten Beobachtungen zum Einfluss von Verfahren auf die Dicke der Ausscheidungsschicht dürfte auf einen unterschiedlichen, unkontrollierten Ablauf der Anfangsstadien der Nitrierung zurückzuführen sein.

Ansatzpunkte für eine technisch begründete Schichtauswahl ergeben sich aus der Ermittlung des Zusammenhangs zwischen der Reaktion der Randschicht auf die Grundmechanismen der Werkstoffschädigung und ihrem Aufbau. Die darauf aufbauende Verfahrens- und Werkstoffauswahl kann sich auf die Kenntnis der komplexen werkstoffspezifischen Wirkung der Verfahren auf den Schichtaufbau stützen. Hinweise für die Auswahl beanspruchungsgerechter Grundwerkstoffe ergeben sich bei Erfüllung der Anforderungen an die Volumeneigenschaften vor allem aus den Anforderungen an die Härtesteigerung, die aus dem bekannten Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Härtesteigerung unter Berücksichtigung der Nitrierbedingungen abgeschätzt werden kann. Der Wärmebehandlungszustand vor der Nitrierung ist ausgehend von den Anforderungen an die Volumeneigenschaften und die Schichtzähigkeit auszuwählen. Aus dieser Überlegung ergibt sich der in Bild 1 dargestellte Algorithmus für die Auswahl der Nitrierbedingungen und des Werkstoffs.

Der erwähnte Einsatz von Nitriersensoren bietet in Zusammenhang mit Kenntnissen über das Schichtwachstum die Möglichkeit einer rechnergestützten, präzisen, schichtflexiblen Führung des Gasnitrierens bei einem Teilesortiment mit Anforderungen an unterschiedlich aufgebaute Randschichten. Für die Serienproduktion ermöglichen sie eine Verbesserung der Gleichmäßigkeit und Erhöhung der Qualitätssicherheit.