

Montanuniversität Leoben

**Einfluss von Aluminium auf das Nitrieren von
Schnellarbeitsstählen**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit Böhler Edelstahl GmbH &Co KG durchgeführt.

Leoben, September 2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner, für die Übertragung, für die Betreuung und für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit. Ebenfalls möchte ich ihm gerne für seine Hilfestellungen danken.

Meinem Betreuer Dipl.-Ing. Gert Kellezi von der Firma Böhler Edelstahl GmbH möchte ich gerne für seine motivierende Art und seine Unterstützung danken.

Ein Dankeschön auch an meine Arbeitskollegen Dipl.-Ing. Matthias Nöhrer und Dipl.-Ing. Christoph Lerchbacher für die aufopfernde Hilfe, sowohl bei der Probenvorbereitung als auch bei der Auswertung der Messergebnisse.

Auch allen anderen Mitarbeitern des Departments für Metallkunde und Werkstoffprüfung, die mir bei den Untersuchungen geholfen haben, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Meinen Freundinnen Marina und Ruth danke ich für den Beistand während des Studiums, das durch sie zu einer schönen Zeit wurde. An Marina möchte ich einen besonderen Dank richten, da sie während meiner Diplomarbeit mir immer mit einem offenen Ohr und mit gutem Rat zu Seite stand.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mir erst ermöglichten an der Montanuniversität Leoben zu studieren und mich in allem unterstützt haben. Meiner Mutter danke ich für ihren Beistand in allen lebenswichtigen Situationen und meinem Vater möchte ich dafür danken, dass er mir beibrachte niemals aufzugeben.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	1
2	<u>NITRIEREN</u>	3
2.1	GASNITRIEREN	3
2.2	PLASMANITRIEREN	7
2.3	AUFBAU UND ZUSAMMENSETZUNG DER NITRIERSCHICHT	11
2.3.1	VERBINDUNGSSCHICHT	11
2.3.2	DIFFUSIONSSCHICHT	12
2.4	EINFLUSS DER LEGIERUNGSELEMENTE BEIM NITRIEREN	14
2.4.1	KOHLENSTOFFUMVERTEILUNG	14
2.4.2	NITRIDBILDENDE LEGIERUNGSELEMENTE	16
2.4.2.1	Aluminium beim Nitrieren	17
3	<u>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG</u>	20
3.1	UNTERSUCHTE LEGIERUNGEN	20
3.2	WÄRMEBEHANDLUNG	21
3.3	NITRIEREN	21
3.4	GLIMMENTLADUNGSSPEKTROSKOPIE	21
3.5	HÄRTEVERLAUF	22
3.5.1	SCHLIFFPRÄPARATION	22
3.5.2	HÄRTEMESSUNG	22
3.6	RÖNTGENANALYSE	23
3.7	ATOMSONDENUNTERSUCHUNGEN	23
4	<u>ERGEBNISSE</u>	26
4.1	LICHTMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	26
4.2	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	28
4.3	RÖNTGENANALYSE	35
4.4	GLIMMENTLADUNGSSPEKTROSKOPIE	38
4.5	HÄRTEPRÜFUNG	41
4.6	ATOMSONDENUNTERSUCHUNGEN	44
5	<u>DISKUSSION</u>	55
6	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	59

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1–1: Einfluss des Nitrierens auf die Gebrauchseigenschaften von Bauteilen [4].....	1
Abbildung 2–1: Phasendiagramm Fe-N [7].....	4
Abbildung 2–2: Kristallstruktur von a) Fe_4N und b) Fe_{2-3}N [8].....	5
Abbildung 2–3: Dreistoff-Zustandsdiagramm Fe-C-N, isothermer Schnitt bei 575°C [8]	6
Abbildung 2–4: Lehrer-Diagramm [10].....	7
Abbildung 2–5: Strom-Spannungscharakteristik beim Plasmanitrieren [13]	8
Abbildung 2–6: Prozessverlauf beim Plasmanitrieren [13].....	10
Abbildung 2–7: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Nitrierzone [16]	11
Abbildung 2–8: Lichtmikroskopische Aufnahme eines nitrierten niedriglegierten Stahls [8]	12
Abbildung 2–9: Lichtmikroskopische Aufnahme eines nitrocarburierten Schnellarbeitsstahls [17].....	13
Abbildung 2–10: Nitrierhärte­tiefe in Abhängigkeit von der Nitrierdauer [19]	13
Abbildung 2–11: Schematischer Verlauf des Schichtwachstums [8]	14
Abbildung 2–12: GDOES Messung einer Verbindungsschicht [8]	15
Abbildung 2–13: a) Härteverlauf [12] und b) Abnahme der Nitrierhärte­tiefe [23]	17
Abbildung 2–14: Auswertung der SIMS-Messungen, a) ohne Al und b) mit 1wt-% Al [24]	18
Abbildung 2–15: Abhängigkeit des Härteverlaufes vom Aluminium- und Siliziumgehalt [25]	19
Abbildung 3–1: Probenvorbereitung: Ausgangszustand und Zylinder	20
Abbildung 3–2: REM Aufnahme einer Lamelle	24
Abbildung 4–1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B; die Diffusionszone ist mit einem Pfeil markiert	26
Abbildung 4–2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C; die Diffusionszone ist mit einem Pfeil markiert.....	27
Abbildung 4–3: Detailaufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C.....	27
Abbildung 4–4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D; die Diffusionszone ist mit einem Pfeil markiert.....	28
Abbildung 4–5: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B	29

Abbildung 4–6: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B	30
Abbildung 4–7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ehemaligen Austenitkorngrenze in der Diffusionszone des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B	31
Abbildung 4–8: EDX 1, Spektrum einer Ausscheidung an den Austenitkorngrenzen im nitrierten Stahl.....	31
Abbildung 4–9: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C.....	32
Abbildung 4–10: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C.....	33
Abbildung 4–11: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des unregelmäßigen Bereiches des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C	34
Abbildung 4–12: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D.....	34
Abbildung 4–13: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D.....	35
Abbildung 4–14: XRD-Messungen a) des Grundmaterials von S630B b) der nitrierten Oberfläche von S630B, c) des Grundmaterials von S630C d) der nitrierten Oberfläche von S630C e) des Grundmaterials von S630D f) der nitrierten Oberfläche von S630D.....	37
Abbildung 4–15: Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofil des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B	38
Abbildung 4–16: Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofil des Schnellarbeitsstahls S630C.....	39
Abbildung 4–17: Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofil des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D.....	40
Abbildung 4–18: Vergleich der Stickstofftiefenprofile der untersuchten Legierungen S630B, C und D.....	41
Abbildung 4–19: Härteverlauf des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B, GH = Grenzhärte, KH = Kernhärte, Nht = Nitrierhärtetiefe	43
Abbildung 4–20: Härteverlauf des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C, GH = Grenzhärte, KH = Kernhärte, Nht = Nitrierhärtetiefe	43
Abbildung 4–21: Härteverlauf des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D, GH = Grenzhärte, KH = Kernhärte, Nht = Nitrierhärtetiefe	44
Abbildung 4–22: 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung des Schnellarbeitsstahls S630B a) alle Atome b) C Atome c) C-Isosurface mit 10 at-%.	45
Abbildung 4–23: 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung des Schnellarbeitsstahls S630C a) alle Atome b) C Atome c) C-Isosurface mit 10 at-%	45

Abbildung 4–24: 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung des Schnellarbeitsstahls S630D a) alle Atome b) C Atome c) C-Isosurface mit 10 at-%	46
Abbildung 4–25: Proxigramm aller Isosurfaces außerhalb der nitrierten Schicht des Stahls S630B	47
Abbildung 4–26: Proxigramm aller Isosurfaces außerhalb der nitrierten Schicht des Stahls S630C	48
Abbildung 4–27: Proxigramm aller Isosurfaces außerhalb der nitrierten Schicht des Stahls S630D	48
Abbildung 4–28: 3D-Rückkonstruktion innerhalb der Diffusionsschicht des Stahls S630B a) alle Atome b) N Atome c) N-Isosurface mit 8 at-%	50
Abbildung 4–29: 3D-Rückkonstruktion innerhalb der Diffusionsschicht des Stahls S630C a) alle Atome b) N Atome c) N-Isosurface mit 8 at-%	50
Abbildung 4–30: 3D-Rückkonstruktion innerhalb der Diffusionsschicht des Stahls S630D a) alle Atome b) N Atome c) N-Isosurface mit 8 at-%	51
Abbildung 4–31: N-Isosurface mit 8 at-% der Probe S630B, Proxigramme wurden von der rosa bzw. blau gekennzeichneten Isosurface erstellt a) Proxigramm 1 b) Proxigramm 2	51
Abbildung 4–32: Proxigramm 1; Proxigramm der rosa gekennzeichneten Ausscheidung in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630B	52
Abbildung 4–33: Proxigramm 2; Proxigramm der blau gekennzeichneten Ausscheidung in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630B	53
Abbildung 4–34: Proxigramm aller Isosurfaces in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630C	54
Abbildung 4–35: Proxigramm aller Isosurfaces in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630D	54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2–1: Typische Prozessparameter beim Plasmanitrieren [12].....	9
Tabelle 2–2: Verhältnis der Prozessgase und daraus resultierender Verbindungsschichttyp [14].....	10
Tabelle 3–1: Zusammensetzungen der Legierungen in Gewichtsprozent.....	20
Tabelle 3–2: Parameter der Wärmebehandlung.....	21
Tabelle 3–3: Einstellung der Parameter bei der Härtemessung.....	22
Tabelle 3–4: Einstellung der Spannung sowie der Stromstärke.....	25
Tabelle 3–5: Abstand von der Oberfläche der Entnahmestelle für die Atomsondenspitzen.....	25
Tabelle 4–1: Lichtmikroskopisch bestimmte Dicke der Nitrierschicht der Stähle S630B, C und D.....	28
Tabelle 4–2: Peakpositionen und zugehörige Ebenen von α -Eisen [30], MC-Karbid [31], M_6C [32] und Fe_4N [33].....	36
Tabelle 4–3: Härtewerte und Nitrierhärte tiefe der nitrierten Stähle S630B, C und D	42

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

Al	Aluminium
APT	Atom Probe Tomography
Ar	Argon
at-%	Atomprozent
C	Kohlenstoff
Cr	Chrom
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
F_0	lokal anliegendes Feld
Fe	Eisen
FIB	Focused Ion Beam
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
GH	Grenzhärte
H	Wasserstoff
HV	Härtewert nach Vickers
k_f	Geometriefaktor
kfz	kubischflächenzentriert
KH	Kernhärte
K_N	Nitrierkennzahl
krz	kubischraumzentriert
LEAP	Local Electrode Atom Probe
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
NH_3	Ammoniak

Nht	Nitrierhärte tiefe
r_0	Radius an der Spitze einer Atomsondenprobe
REM	Rasterelektronenmikroskop
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_N	Nitriertemperatur
V	Vanadium
V_0	angelegte Spannung
W	Wolfram
wt-%	Gewichtsprozent
XRD	X-ray Diffraction

1 Einleitung und Problemstellung

Schnellarbeitsstähle gehören zur Gruppe der Werkzeugstähle und zeichnen sich durch ihre hohe Warmhärte und Anlassbeständigkeit bis zu Temperaturen von rund 600°C aus. Aufgrund dieser Eigenschaften werden sie hauptsächlich für die spanende Bearbeitung als Spiralbohrer oder Fräser verwendet [1]. Die Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Schnellarbeitsstähle gehen vor allem in Richtung von höheren Schnittgeschwindigkeiten und längeren Standzeiten. Durch die Zugabe von Aluminium in Stählen können technologische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Tiefziehbarkeit und Schweißbarkeit verbessert werden [2]. Aber auch die Härte, Warmhärte und Anlassbeständigkeit können durch das Zulegieren von Aluminium erhöht werden. Weiters können durch das Zulegieren von Aluminium Legierungselemente eingespart werden, zum Beispiel wurde festgestellt, dass 0,5 Gewichtsprozent Aluminium im gleichen Stahl die gleichen Schneideigenschaften aufweist wie 1,3 Gewichtsprozent Wolfram [3]. Dadurch können Kosten erspart werden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der Einfluss von Aluminium auf das Nitrierverhalten von Schnellarbeitsstählen untersucht.

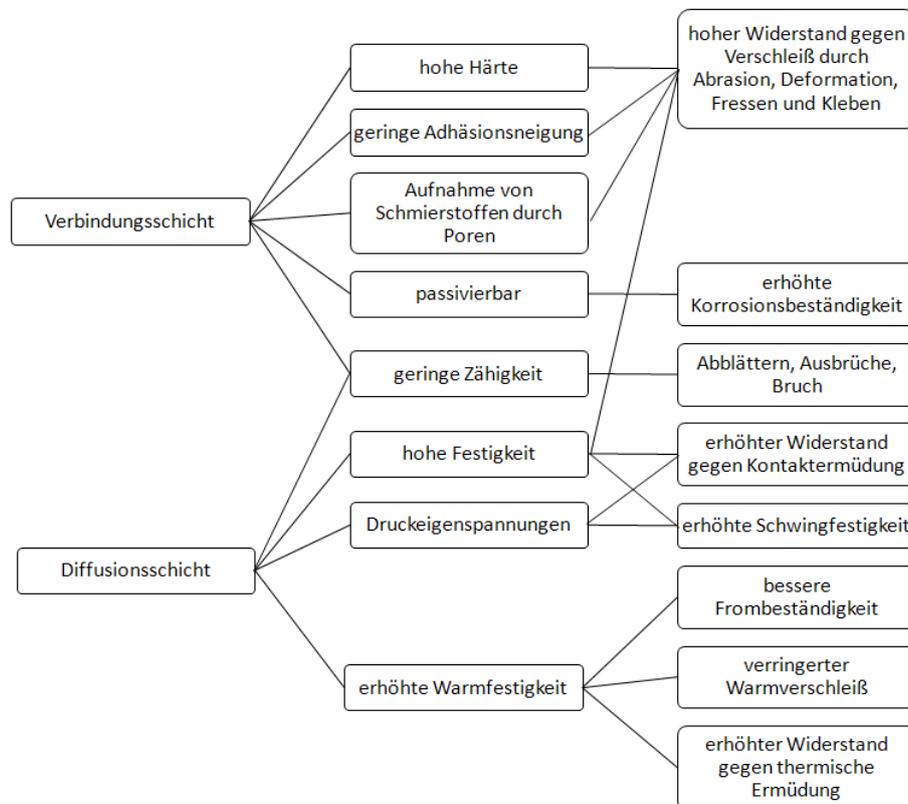


Abbildung 1–1: Einfluss des Nitrierens auf die Gebrauchseigenschaften von Bauteilen [4]

Durch Nitrieren können die Gebrauchseigenschaften von Schneidwerkzeugen verbessert werden. In Abbildung 1-1 ist der Einfluss des Nitrierens auf die Gebrauchseigenschaften von Bauteilen zusammengefasst. Wie Abbildung 1-1 zeigt, verbessert das Nitrieren vor allem die Verschleißseigenschaften. Die Härte, die Adhäsionsneigung sowie die Korrosionseigenschaften können durch die Nitrierschicht maßgeblich beeinflusst werden. Da Aluminium eine hohe Affinität zu Stickstoff hat und kein Karbidbildner ist, wird eine höhere Randhärte durch die Steigerung des Aluminiumgehaltes erwartet [5]. Jedoch ist der Einfluss des Aluminiums auf die Nitridbildung innerhalb der Diffusionszone von Schnellarbeitsstählen sowie die Auswirkung auf die Sekundärkarbide noch nicht bekannt.

Im Zuge dieser Arbeit wurden drei Legierungsvarianten untersucht. Bei den Legierungsvarianten S630B, C und D handelt es sich um Schnellarbeitsstähle, die sich in ihren Aluminiumgehalten unterscheiden. Um die Nitrierschichten hinsichtlich ihres Erscheinungsbildes und ihrer Ausdehnung untersuchen zu können, wurden Proben für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen hergestellt sowie glimmentladungsspektroskopische Messungen durchgeführt. Durch Vickershärtemessungen wurden Härteverläufe aufgezeichnet und die unterschiedlichen Härtesteigerungen der drei Legierungsvarianten bestimmt. Wegen der hohen Auflösung sowie der Detektierbarkeit von leichten Atomen wie Stickstoff und Kohlenstoff wurden im Zuge dieser Arbeit Untersuchungen mit Hilfe einer Atomsonde durchgeführt, um Ausscheidungen, die während des Nitrierens entstehen, zu charakterisieren.

2 Nitrieren

Unter Nitrieren wird nach DIN EN 10052:1994-01 eine thermochemische Behandlung eines Werkstückes zum Anreichern der Randschicht mit Stickstoff verstanden. Zum Nitrieren geeignete Bauteile oder Werkstücke sind meist aus Stahl, Gusseisen oder Sinterisen, aber auch Aluminium- oder Titanlegierungen werden immer öfter nitriert. Das zu nitrierende Bauteil wird bei Temperaturen von 500 bis 590°C einem stickstoffabgebenden Medium ausgesetzt. Je nach Form des Mediums unterscheidet man zwischen Salzbad-, Gas- und Plasmanitrieren.

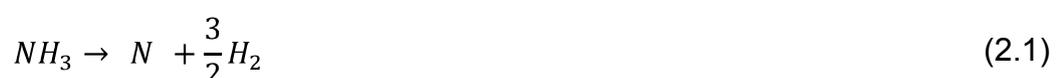
Das Nitrieren wird immer dann eingesetzt, wenn ein Werkstück bzw. Bauteil eine gewisse Zähigkeit im Kern und eine hohe Härte in der Randzone aufweisen soll. Weiters wird durch Nitrieren der Verschleißwiderstand sowie die Schwingfestigkeit maßgeblich erhöht.

Eine Verfahrensvariante des Nitrierens ist das Nitrocarburieren. Hierbei wird dem Reaktionsmedium zusätzlich eine kohlenstoffabgebende Substanz zugefügt. Dies ist beispielsweise der Fall beim Salzbadnitrieren, wo Cyanid beziehungsweise Cyanat verwendet wird. Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid werden beim Gasnitrocarburieren dem Stickstoffspender Ammoniak beigemischt. Behandlungen, bei denen Schwefel beziehungsweise Sauerstoff neben dem Stickstoff freigesetzt werden, werden als Sulfonitrieren beziehungsweise Oxinitrieren bezeichnet.

Im Folgenden werden das Gas- sowie das Plasmanitrieren näher beschrieben. Auf das Salzbadnitrieren wird hier nicht genauer eingegangen, da dieses Verfahren vor allem auf Grund seiner Umweltschädlichkeit immer mehr an wirtschaftlicher Bedeutung verliert.

2.1 Gasnitrieren

Als Arbeitsgas wird beim Gasnitrieren Ammoniak NH_3 an Stelle von N_2 verwendet, da wegen der Dreifachbindung im N_2 Molekül die Dissoziationsrate im Temperaturbereich des Nitrierens gleich null ist. Im Ofenraum vorhandene Eisenoberflächen wirken als Katalysator für den Zerfall von NH_3 zu Wasserstoff H und atomarem Stickstoff N. Diese Zerfallsreaktion des Ammoniaks beschreibt Gleichung (2.1) [6].



Diese Zerfallsreaktion erreicht beim Gasnitrieren nicht das thermodynamische Gleichgewicht, da ständig die Zerfallsprodukte abgeführt werden und reiner Ammoniak zugeführt wird, wodurch ein stationärer Zustand eingestellt wird. Als Kenngröße für den stationären Zustand und die Nitrierwirkung des Prozessgases wird die Nitrierkennzahl K_N herangezogen. Die Nitrierkennzahl berechnet sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus dem Verhältnis der Partialdrücke p der beteiligten Gaskomponenten, wie Gleichung (2.2) zeigt [6].

$$K_N = \frac{p(\text{NH}_3)}{p(\text{H}_2)^{3/2}} \quad (2.2)$$

Durch das gezielte Einstellen der Gaszusammensetzung kann die Nitrierkennzahl variiert werden. Die Nitrierkennzahl K_N und die Nitriertemperatur T_N bestimmen gemeinsam die Zusammensetzung der Schicht an der Oberfläche des Werkstückes.

Das Phasendiagramm Fe-N (Abbildung 2-1) zeigt, dass bei Nitriertemperaturen unterhalb von 590°C Eisenbasiswerkstoffe in einer krz-Struktur vorliegen. Die maximale Löslichkeit des Stickstoffs, der sich auf den Zwischengitterplätzen des Eisengitters befinden kann, beträgt 0,115 Massen-%.

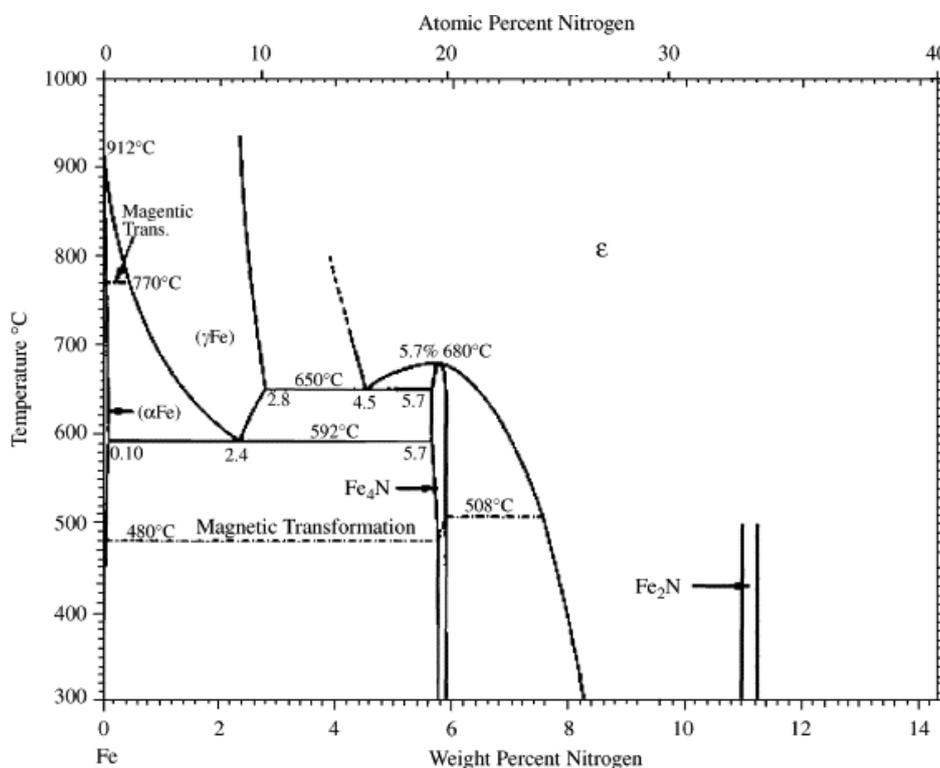


Abbildung 2–1: Phasendiagramm Fe-N [7]

Stickstoff bildet sowohl mit Eisen als auch mit vielen Legierungselementen, wie zum Beispiel Aluminium, Chrom, Molybdän, Titan und Vanadium, Verbindungen. Bei höheren Stickstoffkonzentrationen kommt es folglich zur Ausscheidung von Nitriden [8]. Diese werden als sehr harte Teilchen innerhalb der Eisenmatrix ausgeschieden.

Zu den zwei wichtigsten Eisennitriden zählen das γ' -Nitrid und das ϵ -Nitrid. Das γ' -Nitrid besitzt eine krz-Struktur und hat die Summenformel Fe_4N . Der stöchiometrische Stickstoffgehalt beträgt 5,88 Massen-% Stickstoff. Das hexagonale ϵ -Nitrid ist mit einer Summenformel von Fe_{2-3}N und einem Stickstoffgehalt zwischen 7,7 und 11,1 Massen-% stickstoffreicher als das γ' -Nitrid. Da Stickstoffatome ungefähr halb so groß sind wie Eisenatome, werden sie interstitiell gelöst und besetzen aus energetischen Gründen die Oktaederlücken. In Abbildung 2-2 sind die Gitterstrukturen von Fe_4N und Fe_{2-3}N dargestellt. Weitere Eisennitride sind das metastabile tetragonal-raumzentrierte α'' -Nitrid Fe_{16}N_2 oder Fe_8N (stöchiometrisch 3,0 Massen-% Stickstoff) und das orthorhombische ζ -Nitrid Fe_2N (stöchiometrisch 11,1 Massen-% Stickstoff) [8].

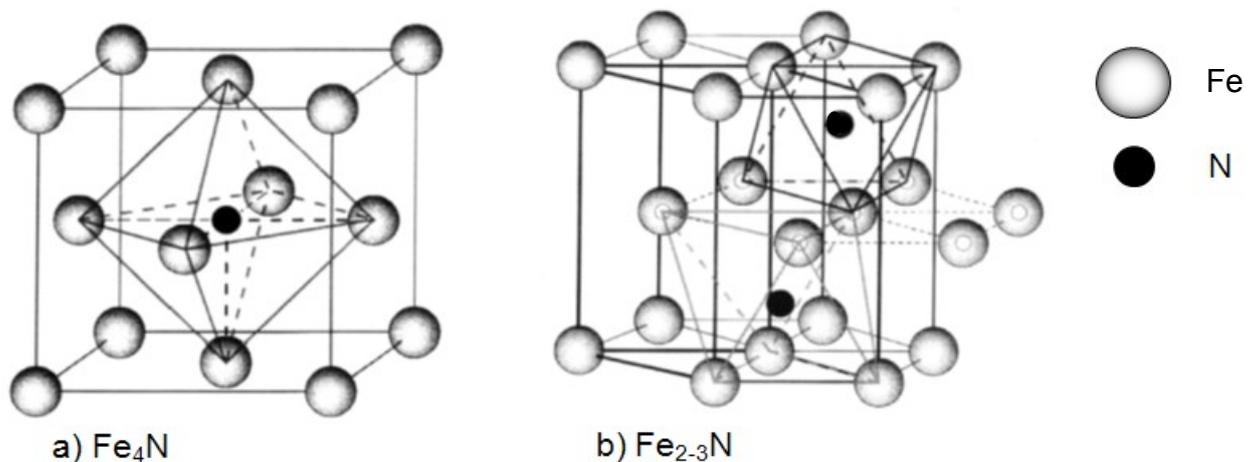


Abbildung 2–2: Kristallstruktur von a) Fe_4N und b) Fe_{2-3}N [8]

Meist werden Eisenwerkstoffe und Stähle nitriert, die Kohlenstoff enthalten. Dies führt zu einer Verschiebung der Existenzbereiche der Eisennitride, weshalb Mehrstoffsysteme betrachtet werden müssen. Abbildung 2-3 zeigt einen isothermen Schnitt aus dem Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff-Phasendiagramm, aus dem ersichtlich ist, dass der Existenzbereich des ϵ -Nitrids durch Zugabe von Kohlenstoff erweitert wird. In Reineisen scheidet sich ϵ -Nitrid bei 600°C erst ab einer Stickstoffkonzentration von 7 Massen-% aus. Bei 575°C und einer

Kohlenstoffkonzentration von rund 0,5 Massen-% scheidet sich ϵ -Nitrid jedoch schon bei 5 Massen-% Stickstoff aus. Bei höheren Gehalten an Kohlenstoff verschiebt sich die Ausscheidung von ϵ -Nitrid zu höheren Stickstoffkonzentrationen, da zusätzlich eine Ausscheidung von Fe_3C begünstigt wird. Werden Stähle mit höheren Kohlenstoffkonzentrationen nitriert, muss dies bei der Einstellung der Nitrierparameter berücksichtigt werden, um die gewünschte Verbindungsschicht zu erhalten.

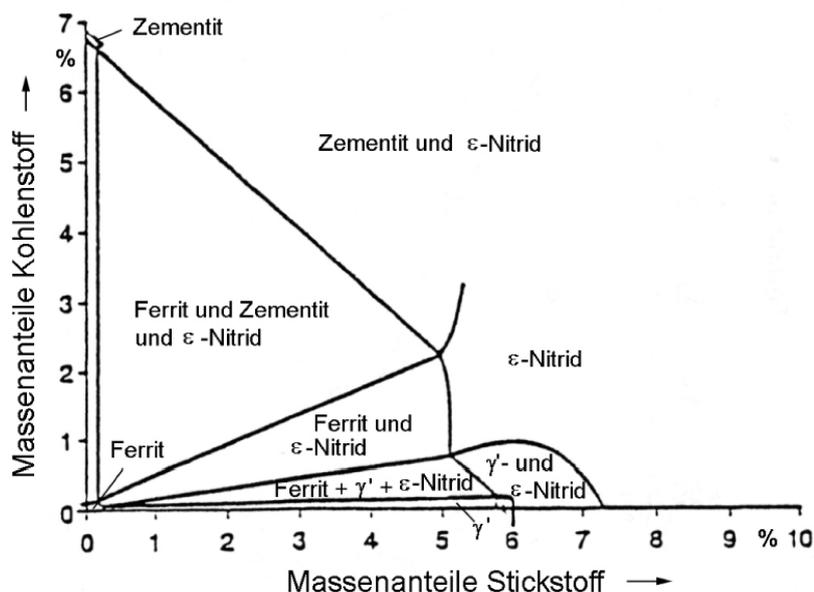


Abbildung 2–3: Dreistoff-Zustandsdiagramm Fe-C-N, isothermer Schnitt bei 575°C [8]

Ob sich im reinen Eisen das kubische γ' -Nitrid oder das hexagonale ϵ -Nitrid ausscheidet, wurde von Lehrer in Abhängigkeit von K_N und T_N in einem Diagramm zusammengefasst [9]. In Abbildung 2-4 ist das sogenannte Lehrer-Diagramm dargestellt. Dabei ist die Nitriertemperatur T_N über der Nitrierkennzahl K_N aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass sich bei 450°C ab einer Nitrierkennzahl von $\sim 0,4$ γ' -Ausscheidungen bilden, während mit zunehmender Temperatur die Ausscheidung von γ' -Nitrid schon bei niedrigeren K_N -Werten erfolgt. Bei höheren Nitrierkennzahlen scheidet sich laut Lehrer-Diagramm im Eisen ϵ -Nitrid aus. Die unterbrochenen Linien stellen Isokonzentrationslinien berechnet nach Kunze dar, diese geben die Stickstoffkonzentration im ϵ -Nitrid in Abhängigkeit von der Temperatur an [10]. Durch die Zugabe von Kohlenstoff verschieben sich die Phasenbereiche im Diagramm.

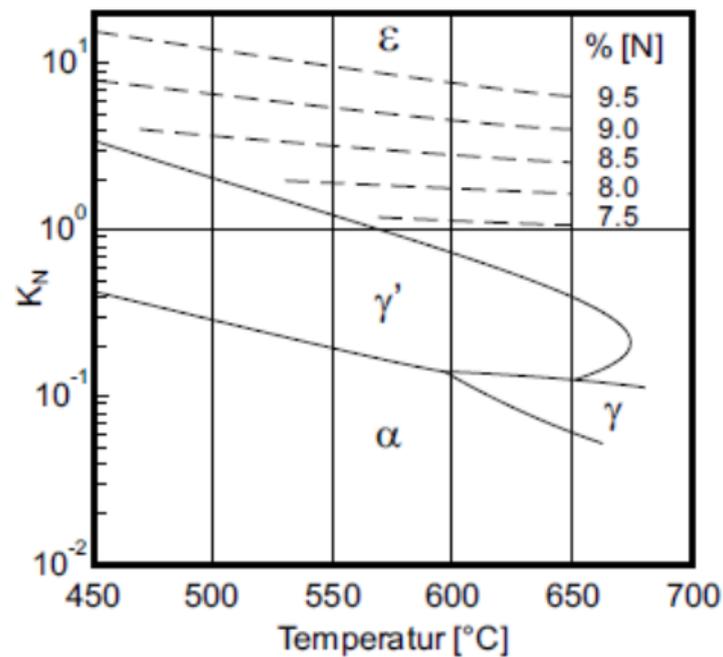


Abbildung 2–4: Lehrer-Diagramm [10]

2.2 Plasmanitrieren

Plasma bezeichnet ein gasförmiges Gemisch aus elektrisch geladenen Ionen, Elektronen und neutralen Atomen beziehungsweise Molekülen. Das Wort Plasma stammt aus dem Griechischen und bedeutet das Geformte oder das Gebilde.

Um ein neutrales Gas in den Plasmazustand überzuführen, wird Energie benötigt. Die erforderliche Energie ist dabei immer höher als jene, die zur Aufspaltung der Bindungskräfte gebraucht wird. In Abhängigkeit von der jeweiligen Stabilität des Gases erfolgt die Dissoziation eines neutralen Teilchens zwischen 2000 und 4000 K. Anschließend kommt es zur Ionisation, der Abspaltung des am schwächsten gebundenen Elektrons innerhalb eines Atoms. Dies geschieht in den meisten Fällen durch Stoß- oder Strahlionisation [11].

Um Plasmen bei Oberflächenveredelungen wie zum Beispiel beim Nitrieren von Bauteilen einsetzen zu können, wird der Druck auf zirka 1 mbar verringert. Bei diesem Druck kann ein elektrisch leitfähiges Gas schon bei geringeren Temperaturen erzeugt werden, dies wird als Niederdruck- oder thermisches Plasma bezeichnet. Die Erzeugung eines Niederdruckplasmas erfolgt durch das Anlegen einer Spannung von mehreren hundert Volt zwischen zwei Elektroden. Beim Plasmanitrieren wird das Bauteil als Kathode und die Behälterwand des Reaktionsofens anodisch geschaltet. Die in den verwendeten Gasgemischen natürlich enthaltenen Elektronen und positiven Ionen werden entlang der Feldlinien zwischen Kathode und Anode

beschleunigt. Wie bei Hochtemperaturplasmen kommt es durch Stoßionisation zu einer lawinenartigen Entstehung weiterer Ionen. Da die Temperatur der Ionen ein Vielfaches der Gastemperatur sein kann, spricht man von nicht-isothermen Plasmen [12]. Bedingt durch die Leitfähigkeit des verwendeten Gases ergibt sich eine Strom-Spannungscharakteristik. Diese ist in Abbildung 2-5, dargestellt.

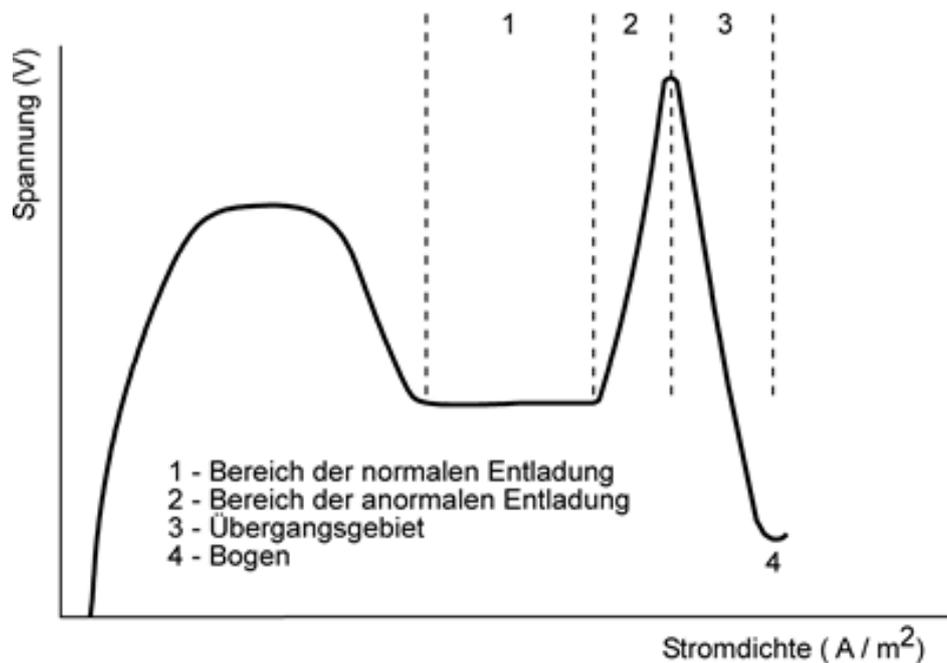


Abbildung 2–5: Strom-Spannungscharakteristik beim Plasmanitrieren [13]

Die Strom-Spannungskurve ist in mehrere Abschnitte unterteilt. Der Bereich der normalen Glimmentladung ist durch eine nicht vollständig von der Entladung bedeckten Kathode gekennzeichnet. Die Stromerhöhung erfolgt ohne Steigerung der Spannung. Der Arbeitsbereich für das Plasmanitrieren ist jener der anomalen Glimmentladung. Bei der anomalen Glimmentladung ist die gesamte Fläche der Kathode beglimmt. In diesem Abschnitt der Strom-Spannungskurve steigt der Strom linear mit der Spannung an. Überschreitet die Spannung allerdings einen kritischen Wert, kommt es zu einer örtlichen Lichtbogenentladung und möglicherweise zu einer lokalen Aufschmelzung der Kathode. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Charge zu gewährleisten und den Energieeintrag zu senken, werden in industriellen Anlagen gepulste Plasmen verwendet. Typische Prozesskennwerte sind in Tabelle 2-1 aufgelistet [12].

Tabelle 2–1: Typische Prozessparameter beim Plasmanitrieren [12]

Hauptgase	N ₂ , H ₂
Zusatzgas	Ar
Temperatur	350 – 600°C
Gasdruck	50 – 500 Pa
Behandlungsdauer	0,5 – 60 h
Plasmaleistung	500 A bei 0 – 800 V

Abbildung 2-6 zeigt einen typischen Prozessverlauf beim Plasmanitrieren. Zunächst wird das Bauteil durch eine Wandheizung erwärmt. Gleichzeitig wird ein Vakuum erzeugt. Der Enddruck in der Anlage beträgt 1 Pa. Im zweiten Schritt wird ein Wasserstoffplasma erzeugt, das durch Sputtern die Oberfläche reinigt und zum Beispiel bei hochchromhaltigen Stählen die Passivschicht entfernt und so eine Aktivierung der Oberfläche bewirkt. Die Sputterwirkung kann durch Hinzugabe von Argon zum Prozessgas wesentlich verbessert werden. Anschließend an das Sputtern wird das Bauteil unter Verwendung der Wandheizung und der Plasmaenergie auf Nitriertemperatur erwärmt, welche bis zu 600°C betragen kann. Die notwendigen Bauteiltemperaturen für die Diffusionsvorgänge sollten jedoch hauptsächlich von der Wandheizung herrühren. Der Anteil an der Erwärmung durch Ionenbeschuss sollte gering gehalten werden, um eine homogene Temperaturverteilung innerhalb einer Charge zu gewährleisten. Das eigentliche Nitrieren findet im vierten Schritt statt [14]. Die Aufnahme von Stickstoff in die Eisenmatrix kann beim Plasmanitrieren in fünf Teilschritte gegliedert werden:

1. Bildung einer flüchtigen Verbindung, welche Stickstoff enthält, der in die Metallmatrix eindiffundieren soll
2. Antransport der Verbindung an die Oberfläche des Substrats und Abtransport von Reaktionsprodukten an der Phasengrenzfläche
3. Adsorption der Verbindung an der Oberfläche des Werkstoffs mit anschließender Bildung des in der Eisenmatrix diffusionsfähigen Stickstoffs
4. Stickstoffdiffusion in die Eisenmatrix
5. Bildung von Ausscheidungen [12].

Nach der Nitrierbehandlung kann das Abkühlen an der Luft oder im Plasma erfolgen.

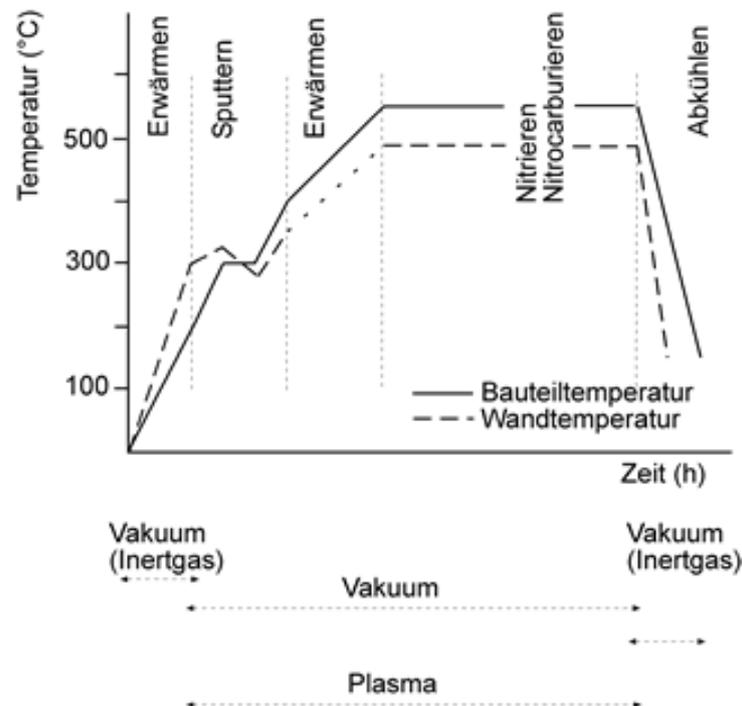


Abbildung 2–6: Prozessverlauf beim Plasmanitrieren [13]

Eine Nitrierkennzahl wie beim Gasnitrieren existiert beim Plasmanitrieren nicht. Im Gegensatz zum Gasnitrieren wird hier mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch gearbeitet. Der Zerfall von molekularem Stickstoff zu atomarem diffusionsfähigem Stickstoff erfolgt im Glimmsaum. Die Ausbildung der Nitrierschicht und welche Eisennitride sich ausscheiden hängt von der Stickstoffaktivität, die direkt über die Zusammensetzung des Arbeitsgases eingestellt werden kann, ab. Als Bezugsgröße wird hierbei das Verhältnis von H_2 zu N_2 herangezogen. In Tabelle 2-2 sind die Verhältnisse und die daraus resultierende Nitridphase, die sich ausscheidet, aufgelistet [14].

Tabelle 2–2: Verhältnis der Prozessgase und daraus resultierender Verbindungsschichttyp [14]

Verbindungsschichttyp	Verhältnis $H_2:N_2$	
ϵ -Nitrid	$H_2 < N_2$	1:3, 1:4
γ' -Nitrid	$H_2 > N_2$	3:1
verbindungsschichtfrei	$H_2 \gg N_2$	8:1

2.3 Aufbau und Zusammensetzung der Nitrierschicht

Durch Eindiffundieren des Stickstoffs beim Nitrieren kommt es zur Ausbildung einer charakteristischen Randschicht. Unterhalb der α - γ -Umwandlung nitrierte Bauteile weisen keine Phasenumwandlung während des Nitrierens auf und die Randschicht besteht aus einer Verbindungs- und Diffusionsschicht. Vor allem beim Plasmanitrieren ist ein verbindungslosches Nitrieren möglich. Dies ist vor allem bei Werkzeugen mit feinen Schneiden nötig, da die Verbindungsschicht oft spröde ist und somit abplatzen kann.

2.3.1 Verbindungsschicht

Der äußere Bereich einer Nitridschicht ist meist durch das Auftreten einer weißen Schicht gekennzeichnet, die sogenannte Verbindungsschicht. Der Begriff »white layer« wurde durch das weiße Erscheinungsbild der Verbindungsschicht geprägt, das durch die Ätzung mit Nital entsteht, da die Verbindungsschicht durch eine Nitalätzung nicht angegriffen wird.

Im Allgemeinen besteht die Verbindungsschicht im Bereich nahe der Oberfläche aus ϵ -Nitrid. In diesem ersten Teil der Schicht ist oft ein Porensaum zu finden. Die Poren entstehen durch die Rekombination von atomarem Stickstoff zum N_2 -Molekül. Durch mehrere Moleküle kommt es zu einem ausreichend hohen Druck, um die Eisenbindungen zu lösen und das Gitter aufzuweiten. Die ϵ -Nitridschicht wird von einem Zweiphasenbereich aus $\epsilon + \gamma'$ -Nitrid abgelöst, auf welchen ein γ' -Teil folgt [15]. Abbildung 2-7 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Nitrierzone mit Verbindungsschicht. Der weiße Bereich in Abbildung 2-7 entspricht der Verbindungsschicht.



Abbildung 2–7: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Nitrierzone [16]

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter, wie zum Beispiel K_N beziehungsweise dem Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff, kann gezielt die Bildung einzelner Bereiche der Schicht unterdrückt oder in den Vordergrund gestellt werden. Zugabe der Legierungselemente Chrom, Aluminium, Titan und Vanadium führt zu erhöhter Nitridbildung, welche eine weitere Härtesteigerung und einen Aufbau von Druckeigenspannungen bewirken. Diese Wirkung bleibt auch bei höheren Temperaturen erhalten, was zu einer höheren Anlassbeständigkeit sowie Warmfestigkeit der nitrierten Bauteile führt.

Die Auswahl des Aufbaus der Verbindungsschicht ist vor allem von den jeweiligen Anforderungen abhängig. So ist zum Beispiel das ϵ -Nitrid korrosionsbeständiger als das γ' -Nitrid, jedoch weist letzteres eine höhere Zähigkeit auf [4].

2.3.2 Diffusionsschicht

Im technischen Sprachgebrauch wird für den an die Verbindungsschicht anschließenden aufgestickten Bereich der Begriff Diffusionsschicht verwendet. Wie Kohlenstoff besetzt Stickstoff im Eisengitter interstitielle Plätze. Da das maximale Lösungsvermögen des Stickstoffs im α -Eisen bei 592°C bei 0,115 Massen-% liegt, scheidet sich der Großteil als γ' -Nitrid aus. Bei niedriglegierten Stählen bildet das ausgeschiedene γ' -Nitrid dünne Plättchen [8]. Eine lichtmikroskopische Aufnahme eines niedriglegierten Stahles zeigt Abbildung 2-8, in welcher die plättchenförmigen γ' -Nitride zu sehen sind. Bei legierten Stählen, welche nitridbildende Elemente wie Chrom, Aluminium oder Vanadium enthalten, entstehen während des Aufstickens submikroskopisch feine Nitride. Dadurch wird der Gehalt an Legierungselementen in der Matrix und der Widerstand des Gefüges gegen Ätzung verringert. In Abbildung 2-9 ist ein nitrocarburiertes Schnellarbeitsstahl dargestellt. Der äußere weiße Bereich kennzeichnet die Verbindungsschicht, während der stärker geätzte Bereich die Diffusionsschicht ist.

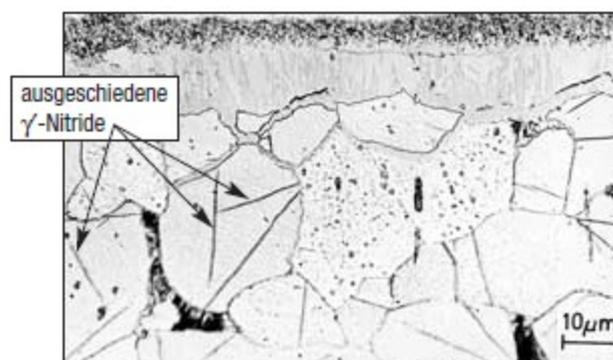


Abbildung 2–8: Lichtmikroskopische Aufnahme eines nitrierten niedriglegierten Stahls [8]

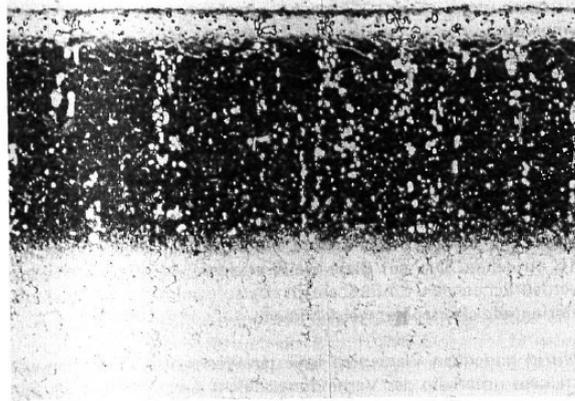


Abbildung 2–9: Lichtmikroskopische Aufnahme eines nitrocarburierten Schnellarbeitsstahls [17]

Die Wachstumsrate der Diffusionsschicht wird durch die Nitriertemperatur und -dauer bestimmt. Mit zunehmender Zeit und Temperatur kann eine Steigerung der Schichtdicke beobachtet werden. Das Wachstum der Schichtdicke gehorcht einem Wurzel-der-Zeit-Gesetz, das heißt das Quadrat der Nitriertiefe nimmt linear mit der Zeit zu [18]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Durch die Ausscheidung von Sondernitriden bei höherlegierten Stählen kommt es mit wachsendem Legierungsgehalt zu einer Abnahme der Schichtdicke, da durch die Bildung der Nitride ein großer Teil des Stickstoffs abgebunden wird. Die Nitriertiefe nimmt mit der Quadratwurzel der Zeit zu. Als Nitrierhärte ist jener Abstand von der Oberfläche definiert, bei dem die Härte noch 50 HV über der Kernhärte liegt.

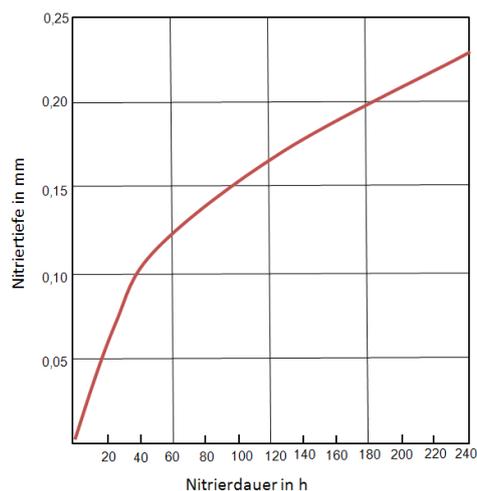


Abbildung 2–10: Nitrierhärte in Abhängigkeit von der Nitrierdauer [19]

2.4 Einfluss der Legierungselemente beim Nitrieren

2.4.1 Kohlenstoffumverteilung

An der Grenzfläche zwischen Nitriermedium und Werkstoffoberfläche kommt es abhängig vom jeweiligen Nitrierverfahren zur Reaktion des Stickstoffes mit dem Werkstück. Bestimmt durch die Nitrierparameter Temperatur und Zeit wird an der Oberfläche des Werkstücks die Sättigungskonzentration der Matrix erreicht. Es entstehen γ' -Nitrid-Keime, auf welchen sich bei hinreichend hohen Stickstoffgehalten ε -Nitrid-Keime bilden [8]. Nach einer gewissen Zeit zeigt die Matrix einen charakteristischen Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Verbindungsschicht, welcher in Abbildung 2-11 dargestellt ist.

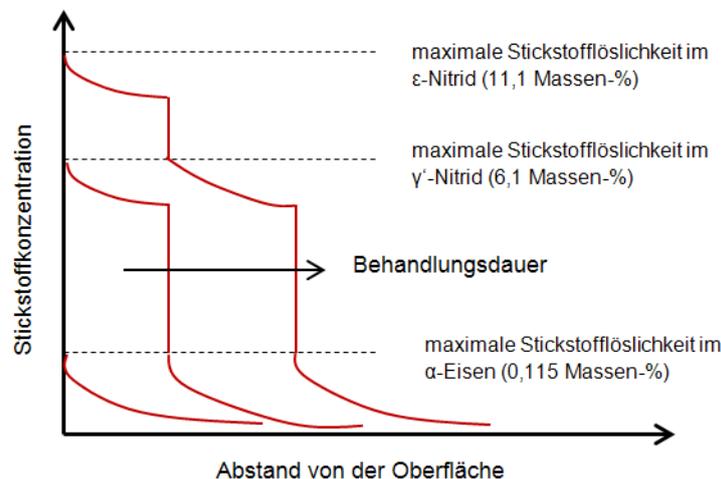


Abbildung 2–11: Schematischer Verlauf des Schichtwachstums [8]

Sind Zementit oder Karbide ein Gefügebestandteil, so wird der eindiffundierende Stickstoff auch in diesen gelöst. Der aufgenommene Stickstoff vermag den Kohlenstoff aus dem Zementit beziehungsweise aus den Karbiden zu verdrängen. Der frei werdende Kohlenstoff wandert in einen Bereich mit geringerer Kohlenstoffkonzentration oder scheidet sich an einer anderen Stelle als Zementit aus. Erreicht der freie Kohlenstoff die Werkstückoberfläche kann dieser beim Gas- sowie Plasmanitrieren wegen der entkohlenden Wirkung der Prozessgase effundieren. Die Aktivität des Kohlenstoffs ist in der Verbindungsschicht wesentlich geringer als in der Diffusionsschicht. Der höhere Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs in der Diffusionsschicht bewirkt einen Aufstau des Kohlenstoffs an der Grenzfläche zwischen Verbindungsschicht und Diffusionsschicht. Dieser Vorgang wird als innere Aufkohlung bezeichnet und ist bei legierten Stählen ausgeprägter und deutlicher nachweisbar als bei unlegierten Stählen [18]. Abbildung 2-12 zeigt eine

GDOES-Analyse der Verbindungsschicht eines Vergütungsstahles C45, es sind sowohl die Messwerte eines Kohlenstoff- als auch eines Stickstoffkonzentrationsprofils eingezeichnet. Am Ende der Verbindungsschicht ist deutlich der Anstieg der Kohlenstoffkonzentration zu sehen.

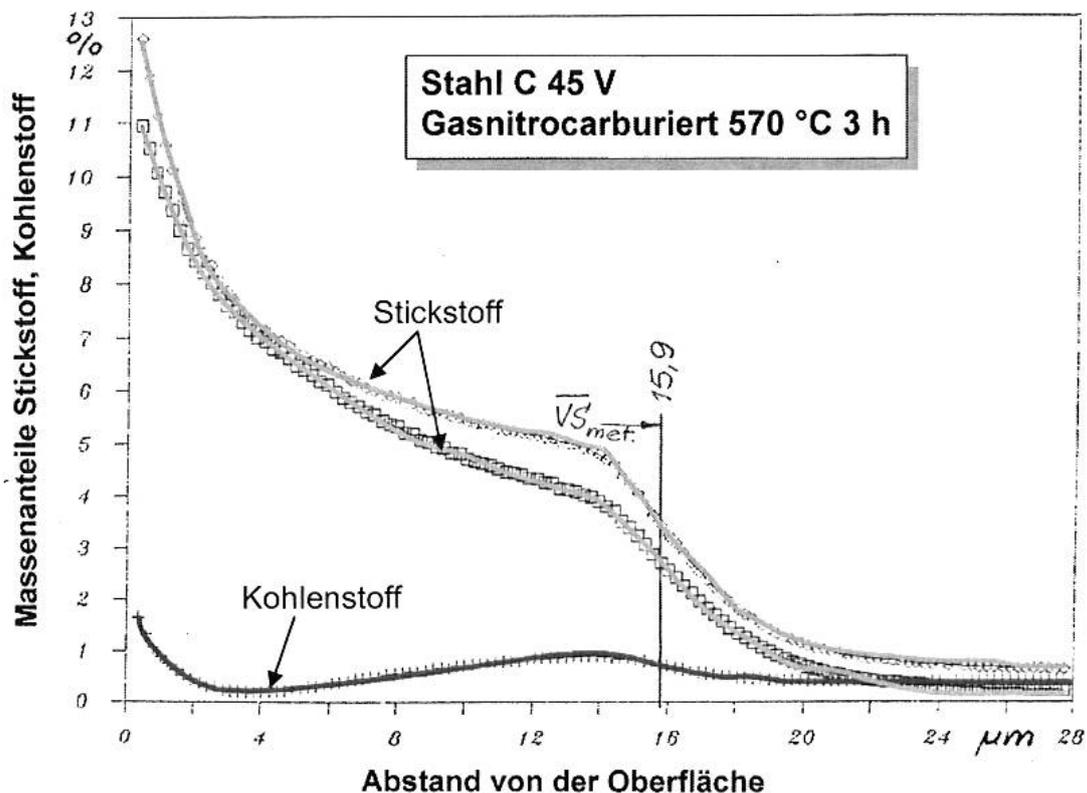


Abbildung 2–12: GDOES Messung einer Verbindungsschicht [8]

Auch in der Diffusionsschicht kommt es zu einer Umverteilung des Kohlenstoffs. In legierten Stählen destabilisiert der eindiffundierende Stickstoff den im Gefüge vorhandenen Zementit $(Fe,M)_3C$ sowie sekundäre Sonderkarbide. Es entstehen Karbonitride, welche sich bei ausreichend langer Nitrierdauer unter Aufrechterhaltung ihrer äußeren Form vollständig in Nitride umwandeln. In ledeburitischen Chromstählen wandeln sich die primären Karbide $(Cr,M)_7C_3$ ebenfalls langsam in Nitride um. Es entsteht eine $(Cr,M)N$ -Ausscheidung in der ferritischen Matrix. Schnellarbeitsstähle zeigen dieses Verhalten jedoch nicht. Die Umwandlung von vanadiumreichen MC-Karbiden erfolgt nur sehr langsam. Die erhöhte Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Matrix fördert seine Diffusion in das Zugspannungsfeld vor der Diffusionsfront des Stickstoffes. Hier bewirkt er entweder eine Zementit- oder Sonderkarbidausscheidung [18].

2.4.2 Nitridbildende Legierungselemente

Durch das Zulegieren von Legierungselementen kann beim Nitrieren eine wesentlich größere Härtesteigerung durch Ausscheidungshärtung erreicht werden als bei unlegierten Stählen. Übliche Nitrierstähle werden mit Chrom und Aluminium legiert. In der Diffusionsschicht kommt es zur Ausscheidung von Eisen- als auch Sondernitriden. Abgesehen von Aluminium sind alle nitridbildenden Legierungselemente auch Karbidbildner, weshalb diese sowohl gelöst in der Matrix als auch als Karbide ausgeschieden im Werkstoff vorliegen können. Bei Untersuchungen an binären Eisenlegierungen mit Nitridbildnern wurden wenige Atomlagen dicke, plattenförmige, fein verteilte Nitridausscheidungen beobachtet [8]. Chrom, Vanadium und Molybdän bilden kfz Nitride, welche sich auch als Mischnitride ausscheiden können. Aufgrund der unterschiedlichen Volumina von Nitrid und Matrix entsteht eine Gitterverzerrung um die Ausscheidung, welche eine Verfestigung sowie Erhöhung der Löslichkeit des Stickstoffs und Kohlenstoffs bewirken [4]. Der in der Matrix zusätzlich zur stöchiometrischen Zusammensetzung der Nitride und der Löslichkeit in der Matrix vorhandene Stickstoff wird als Excess-Stickstoff oder Überschussstickstoff bezeichnet [20].

Zu den häufig auftretenden Nitriden zählen Chrom- sowie Vanadiumnitride. Vanadiumnitrid kommt als VN-Nitrid vor. In dem binären System Fe-V wurden beim Nitrieren feine, plättchenförmige Ausscheidungen mit hoher Härte beobachtet. Diese Ausscheidungen von VN neigen zur Vergrößerung, wenn die Konzentration an Vanadium in der Legierung einen kritischen Wert erreicht [21]. Keddam et al. zeigten durch Computersimulation, dass es durch die Ausscheidung von VN zu einer Erhöhung des Excess-Stickstoffgehaltes kommt [22]. Chromnitrid besitzt drei verschiedene Modifikationen. Die stabile Form hat eine kubische NaCl-Struktur mit der stöchiometrischen Zusammensetzung CrN. Diese scheidet sich mit einer Orientierungsbeziehung zur Matrix bevorzugt in binären Legierungen und Stählen aus. Die zwei anderen Strukturen sind die hexagonale des Cr₂N und die orthorhombische CrN Struktur [20]. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen von AlN werden in Abschnitt 2.4.2.1 beschrieben.

Für die Härtesteigerung aufgrund der Ausscheidungshärtung liegt ein Sättigungswert für die Randhärte von 1300 – 1400 HV_{0,3} vor. Dieser wird unabhängig von dem Legierungselement erreicht, jedoch führt eine weitere Steigerung des Gehaltes zu keiner Festigkeitszunahme [8]. Ausschlaggebend für den Härteverlauf ist die Ausscheidungskinetik der Nitride. Durch die Ausscheidung von Nitriden an der Diffusionsfront kommt es zur Ausbildung eines Härteplateaus. Dieses fällt an der Grenzfläche zum nicht nitrierten Kern stark ab. Der sich einstellende Härteverlauf ist

in Abbildung 2-13 a) gezeigt. Bei zu langen Nitrierzeiten kommt es zur Vergrößerung der submikroskopisch feinen Nitride, was einen Härteabfall als Konsequenz hat. Wie in Abbildung 2-13 b) ersichtlich ist, verringert ein zunehmender Gehalt an Legierungselementen die Nitrierhärte, da der Stickstoff in Ausscheidungen abgebunden wird.

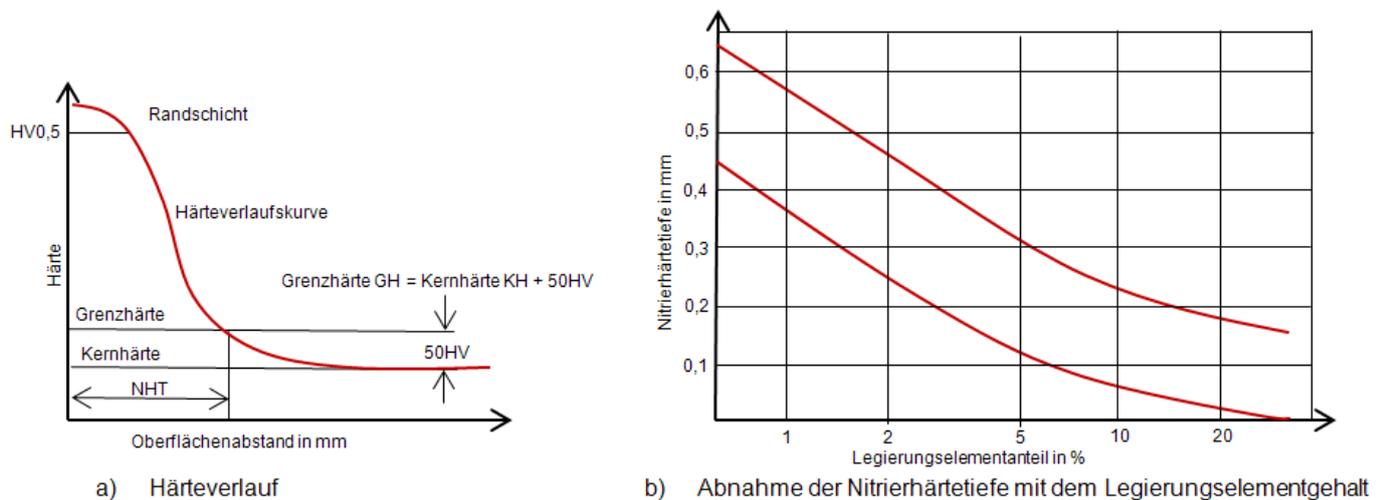


Abbildung 2–13: a) Härteverlauf [12] und b) Abnahme der Nitrierhärte [23]

2.4.2.1 Aluminium beim Nitrieren

Damit Aluminium für eine Härtung beim Nitrieren genutzt werden kann, muss es gleichmäßig in dem Werkstück verteilt sein. Ist Aluminium in der Legierung vorhanden, aber als Aluminiumnitrid oder -oxid ausgeschieden, können sich während des Nitrierens keine Aluminiumnitride bilden, die eine Härtesteigerung bewirken würden. Nach Gammer et al. verteilt sich Aluminium, sofern es gewollt als Legierungselement zulegiert wird, in Schnellarbeitsstählen gleichmäßig. Aluminium, welches zur Desoxidation der Schmelze zugegeben wird verteilt, sich im Schnellarbeitsstahl hingegen inhomogen [24]. SIMS-Messungen dieser Untersuchung zeigen deutlich die homogene Verteilung des Aluminiums als Legierungselement sowie die inhomogene Verteilung beim Material ohne gewollte Zugabe von Aluminium. Die Auswertung der Messungen zeigt Abbildung 2-14.

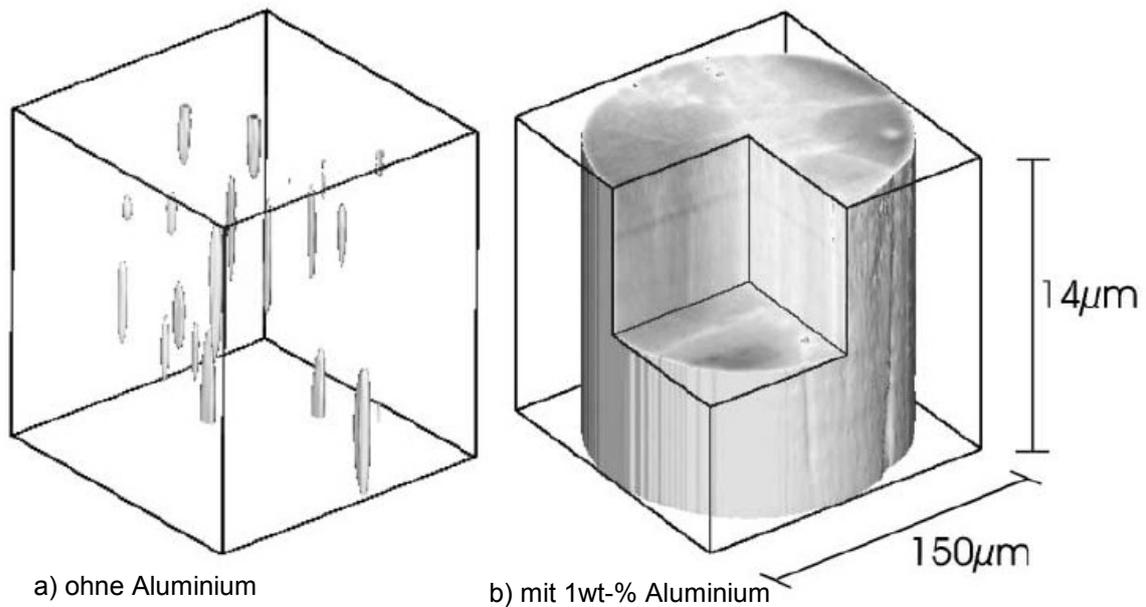


Abbildung 2-14: Auswertung der SIMS-Messungen, a) ohne Al und b) mit 1wt-% Al [24]

Aluminium ist kein Karbidbildner, weshalb es für die Ausscheidungshärtung über Nitride verfügbar ist. Aluminiumnitrid scheidet sich mit der stöchiometrischen Zusammensetzung AlN aus. Es gibt drei verschiedene Kristallstrukturen des AlN , wobei die thermodynamisch stabile eine hexagonale Wurzitstruktur ist. Die zwei metastabilen Formen sind die kubische NaCl-Struktur beziehungsweise die ZnS-Struktur [20].

Durch die Zugabe von 1 wt-% Aluminium in Warmarbeitsstählen kann im Vergleich zu einer konventionellen Variante eine um 150 $\text{HV}_{0,5}$ höhere Randhärte beim Nitrieren erreicht werden. Die Nitrierhärte tiefe verringert sich jedoch durch den erhöhten Aluminiumgehalt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2-15 zusammengefasst. Weiters wurde von Schneider et al. gefunden, dass sich ein erhöhter Aluminiumgehalt günstig auf die zyklische thermische Ermüdung auswirkt. Während die Warmarbeitsstähle ohne Aluminium bei Temperaturen von 650°C einen Härteabfall von 300 $\text{HV}_{0,5}$ aufweisen, beträgt der Härteverlust bei der aluminiumlegierten Variante nur 250 $\text{HV}_{0,5}$ [25].

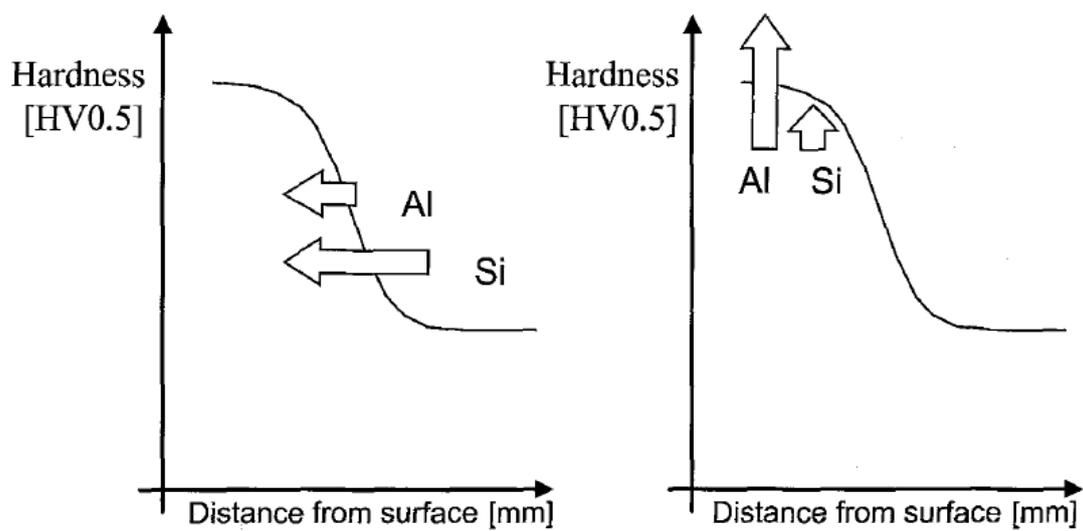


Abbildung 2–15: Abhängigkeit des Härteverlaufes vom Aluminium- und Siliziumgehalt [25]

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Untersuchte Legierungen

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Legierungen S630B, C und D der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG untersucht. Bei den Legierungsvarianten S630B, C und D handelt es sich um den Schnellarbeitsstahl HS 4-4-2 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten. Die Zusammensetzungen der Legierungen sind Tabelle 3-1 zu entnehmen.

Tabelle 3–1: Zusammensetzungen der Legierungen in Gewichtsprozent

	C	Cr	W	Mo	V	Al	Fe
	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	
S630B	0,96	4,29	3,98	4,00	1,96	max. 0,05	Rest
S630C	0,96	4,27	3,94	3,98	1,93	0,53	Rest
S630D	0,96	3,95	3,95	4,07	1,94	1,07	Rest

Die Ausgangszustände des untersuchten Werkstoffes waren Rundstäbe mit einem Durchmesser von 35 mm. Diese wurden in 12 mm hohe Zylinder zerteilt und zur Identifizierung mit Buchstaben sowie Nummern versehen. In Abbildung 3-1 sind der Ausgangszustand und ein Zylinder skizziert.

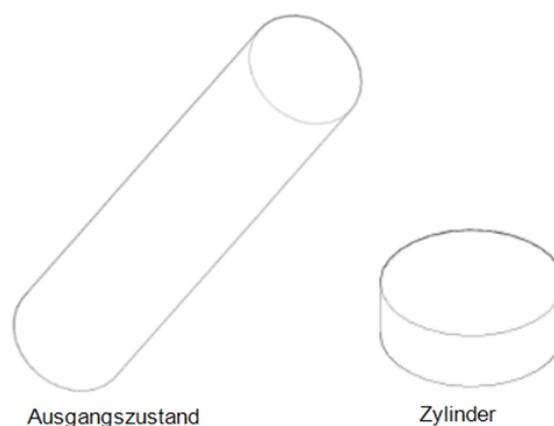


Abbildung 3–1: Probenvorbereitung: Ausgangszustand und Zylinder

3.2 Wärmebehandlung

Die Einstellung des Gefüges erfolgt über eine gezielte Wärmebehandlung. Das Gefüge sollte aus einer martensitischen Matrix mit Primär- und Sekundärkarbiden bestehen. Die Bildung von Restaustenit sollte vermieden werden.

Die Austenitisierung sowie die Anlassbehandlung der Proben fand in einem 1200°C Nabertherm Kammerofen statt. Eine Härtefolie sollte die Zylinder vor zu starker Entkohlung und vor Entzunderung während der Wärmebehandlung schützen.

Die Austenitisierung der Proben erfolgte bei 1200°C für 15 min. Die Proben wurden nach der Austenitisierung sofort in einem Ölbad abgeschreckt und somit auf Raumtemperatur abgekühlt. Drei darauffolgende Anlassbehandlungen à 2 Stunden bei 560°C sollten zur gewünschten Einstellung des Gefüges führen, dabei erfolgte die erste Anlassbehandlung innerhalb einer Stunde nach dem Abschrecken, um eine mögliche Stabilisierung des Restaustenits zu vermeiden. Die Temperaturen der durchgeführten Wärmebehandlung sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Durch Schleifen der Stirnflächen konnte sichergestellt werden, dass die für die anschließenden Untersuchungen wichtigen Oberflächen nicht entkohlt waren.

Tabelle 3–2: Parameter der Wärmebehandlung

	Temperatur	Dauer
	[°C]	[min]
Austenitisierung	1200	15
1. Anlassbehandlung	560	120
2. Anlassbehandlung	560	120
3. Anlassbehandlung	560	120

3.3 Nitrieren

Die Nitrierbehandlung führte die Firma Rübige GmbH durch. Die Plasmanitrierung der Proben erfolgte bei 525°C für 9 Stunden bei einem Wasserstoff- zu Stickstoffverhältnis von 3 zu 1.

3.4 Glimmentladungsspektroskopie

Tiefenprofile der Kohlenstoff- sowie der Stickstoffkonzentration wurden mittels GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) erstellt. Die Durchführung

der Versuche erfolgte mit einem Gerät der Firma HORIBA Jobin Yvon GmbH unter Verwendung von Argonionen.

Zur Kalibration der Kohlenstoff- beziehungsweise der Stickstoffkonzentrationen wurden Vergleichswerte an unnitrierten Proben gemessen. Die Proben für die Vergleichsmessungen stammten aus demselben Rundstab und waren ident wärmebehandelt.

3.5 Härteverlauf

3.5.1 Schliffpräparation

Für die Ermittlung von Härteverläufen in der nitrierten Randschicht wurden nach dem Nitrieren von allen Proben metallographische Schliffe angefertigt. Die zylindrischen Proben wurden geviertelt und jeweils ein Viertel wurde in leitende Einbettmasse (Struers Polyfast) eingebettet, geschliffen und schließlich mit Diamantpaste der Körnung 1 μm poliert. Eine Lösung aus 3-prozentigem Nital diente als Ätzmittel, wobei darauf zu achten war, die Nitridschicht nicht zu stark anzuätzen, um das Ausmessen der Härteeindrücke zu ermöglichen.

3.5.2 Härtemessung

Die Härtemessung erfolgte mittels Mikrohärtmessung unter Verwendung eines Reichert-Jung Micro-Duromat 4000. Für die Bestimmung der Härteverläufe in dieser Arbeit wurden Eindrücke in regelmäßigen Abständen von der Oberfläche ausgehend mit einer Belastung von 100 p (HV_{0,1}) durchgeführt. Aus Tabelle 3-3 sind die Parameter der Härtemessung zu entnehmen.

Tabelle 3–3: Einstellung der Parameter bei der Härtemessung

Kraft [p]	100
Belastungsdauer [s]	10
Gradient [p/s]	20

Beide Eindrucksdiagonalen wurden zur Auswertung am Lichtmikroskop mit Hilfe der Software AnalySis ausgemessen und gemittelt. Die Messung des Abstands der Härteeindrücke zur Oberfläche erfolgte ebenfalls mit der Software AnalySis. Der Abstand definierte sich aus einer Normalen zur Oberfläche bis zur Mitte des Härteeindrucks.

3.6 Röntgenanalyse

Um zu charakterisieren, welche Phasen nach der Nitrierbehandlung auftreten, wurden Röntgenbeugungsexperimente gemacht. Zur Durchführung der XRD-Messungen diente ein Diffraktometer Kristalloflex D500 der Firma Siemens. Die Messung mit diesem Gerät erfolgt mit CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,542 Å. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 25 mA betrieben.

Die Messung der Proben erfolgte ohne weitere Vorbehandlung oder Bearbeitung auf der nitrierten Oberfläche des Zylinders. Als Vergleich dienten Messungen, welche in der Mitte der Probe gemacht wurden. Die Auswertung der auftretenden Phasen erfolgte durch Zuordnung der Peaks mit Hilfe von Datenblättern aus der Software EVA 2.5.0.

3.7 Atomsondenuntersuchungen

Um Ausscheidungen, die durch das Nitrieren entstehen, und eventuell damit verbundene Veränderungen der Matrix hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren, wurden in dieser Arbeit Untersuchungen mit einer Atomsonde IMAGO LEAP 3000X HR durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels Lasermessung mit einer Pulsenergie von 0,6 nJ. Die Temperatur der Proben betrug 60 K.

Untersuchungen in einer Atomsonde nützen die gezielte Feldverdampfung von Ionen aus. Das an der Probe lokal anliegende Feld F_0 kann mit Gleichung 3.1 berechnet werden. In Gleichung 3.1 bezeichnet V_0 die angelegte Spannung, k_f einen Geometriefaktor und r_0 den Radius an der Spitze der Probe.

$$F_0 = \frac{V_0}{k_f \cdot r_0} \quad V \quad nm \quad (3.1)$$

Um eine ausreichende Feldstärke für die Feldverdampfung zu erreichen, muss aus dem Probenmaterial eine Spitze gefertigt werden, deren Spitzenradius zwischen 50 und 150 nm liegt. Da während des Experiments der Spitzenradius immer weiter zunimmt, sollte der halbe Spitzenwinkel $< 10^\circ$ sein [26].

Bei den Proben aus dem nitrierten Material, welche nicht aus der vom Stickstoff beeinflussten Randschicht stammten, erfolgte die Vorbereitung durch elektrolytisches Ätzen. Hierzu wurden Scheiben mit einer Dicke von 0,35 mm ausgehend von der Oberfläche in einem Abstand von zirka 2 mm aus dem Material geschnitten. Aus den

Scheiben wurden Stäbchen mit quadratischem Querschnitt mit einer Diamantdrahtsäge der Firma WELL gefertigt.

Das elektrolytische Ätzen erfolgte nach einer Standardmethode in zwei Schritten [26]. Für den ersten Schritt wurde als Elektrolyt 25 % Perchlorsäure (70-prozentig) in Essigsäure verwendet. Die gewählte Spannung für den ersten Polierschritt betrug 12 Volt. Der Elektrolyt für den zweiten Schritt bestand aus 2 % Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol verdünnt und die angelegte Spannung lag bei 10 Volt.

Um Proben aus der Schicht zu erhalten, war eine Zielpräparation mit einem Focused Ion Beam erforderlich, da durch elektrolytisches Ätzen die genaue Position in der Schicht nicht feststellbar war. Die Proben wurden mit einem Dual Beam Versa 3D der Firma FEI vorbereitet. Eine Schicht aus Platin schützte die gewünschte Stelle vor Galliumionenimplantation. Mittels fokussiertem Galliumionenstrahl wurde nach der Lift-out-Methode eine Lamelle gefertigt [27], [28]. Die Beschleunigungsspannung sowie die Stromstärke und der jeweilige Kippwinkel, die für das Schneiden verwendet wurden, sind in Tabelle 3-4 aufgelistet. In Abbildung 3-2 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Lift-outs zu sehen, in welcher den Seitenflächen Nummern zugeordnet wurden.

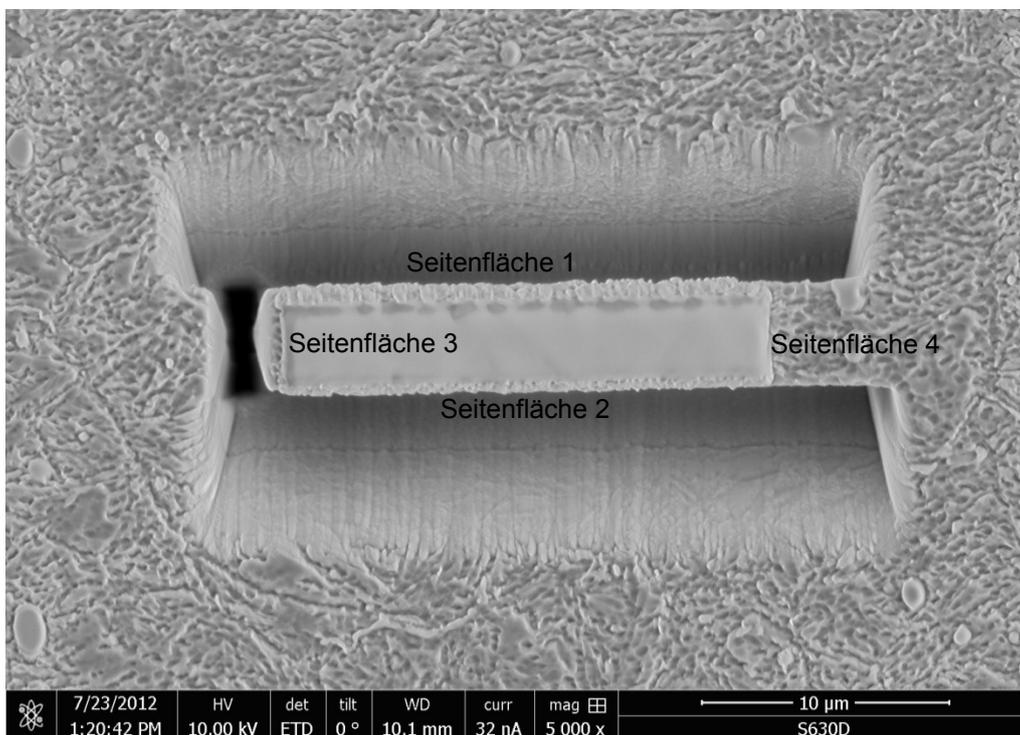


Abbildung 3–2: REM Aufnahme einer Lamelle

Tabelle 3–4: Einstellung der Spannung sowie der Stromstärke

	Kippwinkel	Spannung	Stromstärke
	[°]	[kV]	[nA]
Seitenfläche 1	53,5	30	6,4
Seitenfläche 2	53,5	30	6,4
Cleaning	53,5	30	4,5
Cleaning	53,5	30	4,5
Heraustrennen	7	30	2,7
Seitenfläche 4	0	30	0,85

Nachdem die Lamelle an einen Probenhalter, dem sogenannten Needlepad, mittels Platinabscheidung angeschweißt wurde, wurde durch den Galliumionenstrahl aus der Lamelle eine Spitze geschnitten. Der Abstand von der Oberfläche der einzelnen Lamellen ist in Tabelle 3-5 aufgelistet.

Tabelle 3–5: Abstand von der Oberfläche der Entnahmestelle für die Atomsondenspitzen

	Abstand von der Oberfläche
	[µm]
S630B	~ 50
S630C	52,4
S630D	48,4

Für die 3D-Rückkonstruktion und die Auswertung der Messungen wurde die Software IVAS 3.6.0 von CAMECA verwendet.

4 Ergebnisse

4.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden die Ausdehnung sowie Ausbildung der Nitrierschicht untersucht. In Abbildung 4-1 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B gezeigt. Der dunklere Bereich im Bild entspricht der Diffusionszone der nitrierten Probe, dieser ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Durch das Nitrieren werden Legierungselemente wie Vanadium, Wolfram, Molybdän etc. in Ausscheidungen abgebunden, weshalb es bei einer Ätzung mit 3-prozentigem Nital zu einem stärkeren Angriff der nitrierten Zone kommt [17]. In dieser Aufnahme ist klar zu erkennen, dass sich die Anordnung und das Erscheinungsbild der Primärkarbide durch das Nitrieren am Rand nicht ändern. Eine Veränderung der Chemie der Primärkarbide ist allerdings nicht auszuschließen. Untersuchungen hierzu sind aber nicht Ziel dieser Arbeit.

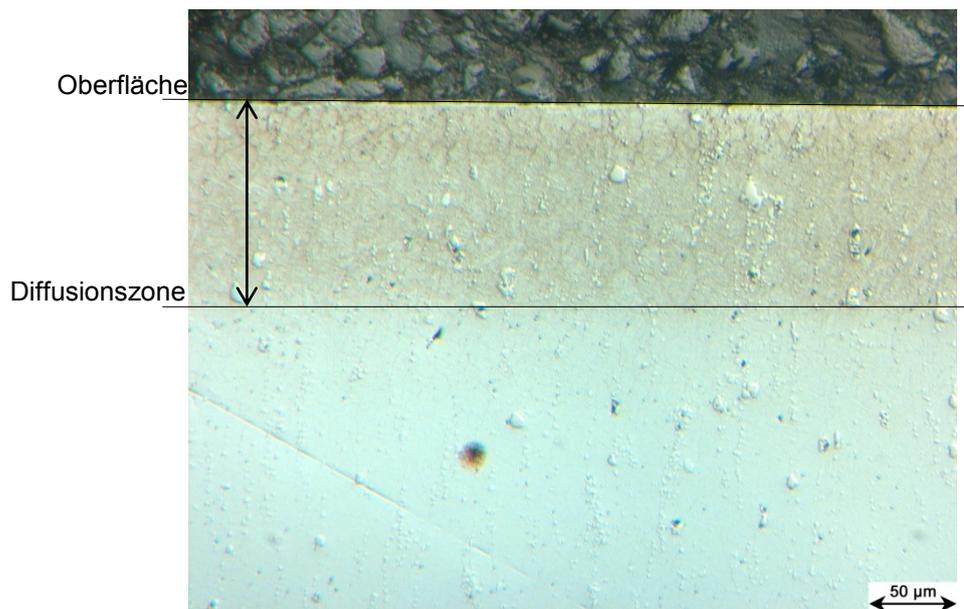


Abbildung 4–1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B; die Diffusionszone ist mit einem Pfeil markiert

Abbildung 4-2 zeigt ein lichtmikroskopisches Bild der Randzone des nitrierten Schnellarbeitsstahles S630C. Der dunklere Bereich entspricht der Nitrierschicht und ist wiederum mit einem Pfeil gekennzeichnet. An der Oberfläche der Probe ist ein veränderter Bereich sichtbar. Bei höherer Vergrößerung, wie Abbildung 4-3 zeigt, ist dieser Bereich besser sichtbar. Die ehemaligen Austenitkörner erscheinen weiß und sind gut erkennbar. Im Korninneren sind vereinzelte, braune, nadelförmige Latten

sichtbar. Aufgrund dieses Erscheinungsbildes wird eine Entkohlung dieses Bereiches vermutet.

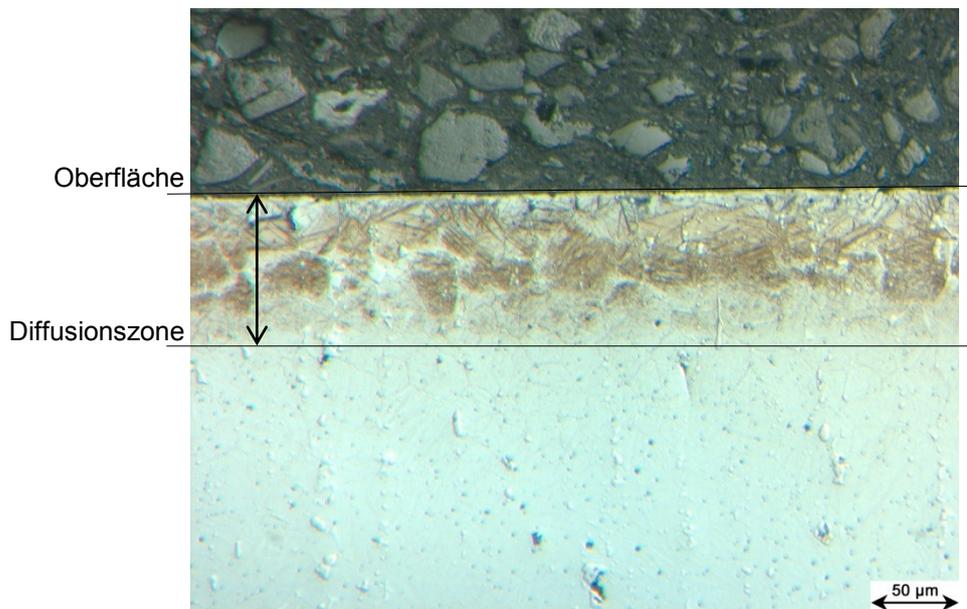


Abbildung 4–2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C; die Diffusionszone ist mit einem Pfeil markiert

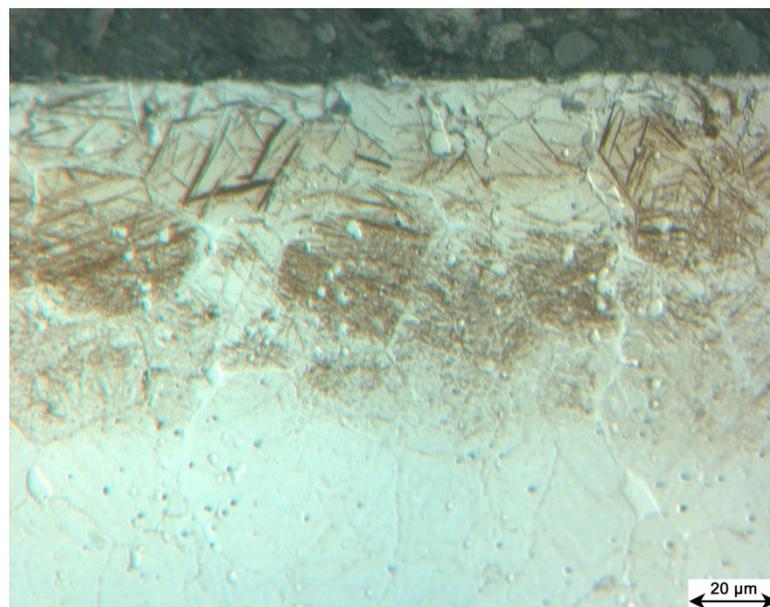


Abbildung 4–3: Detailaufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C

Eine lichtmikroskopische Aufnahme der nitrierten Randzone des Schnellarbeitsstahls S630D ist in Abbildung 4-4 zu sehen. Auch bei dieser Probe ist das Erscheinungsbild der primären Karbide bis an den Rand hin nicht verändert. Die nitrierte Zone ist scharf von dem durchs Nitrieren unbeeinflussten Bereich abgegrenzt und ist in Abbildung 4-4 durch einen Pfeil markiert.

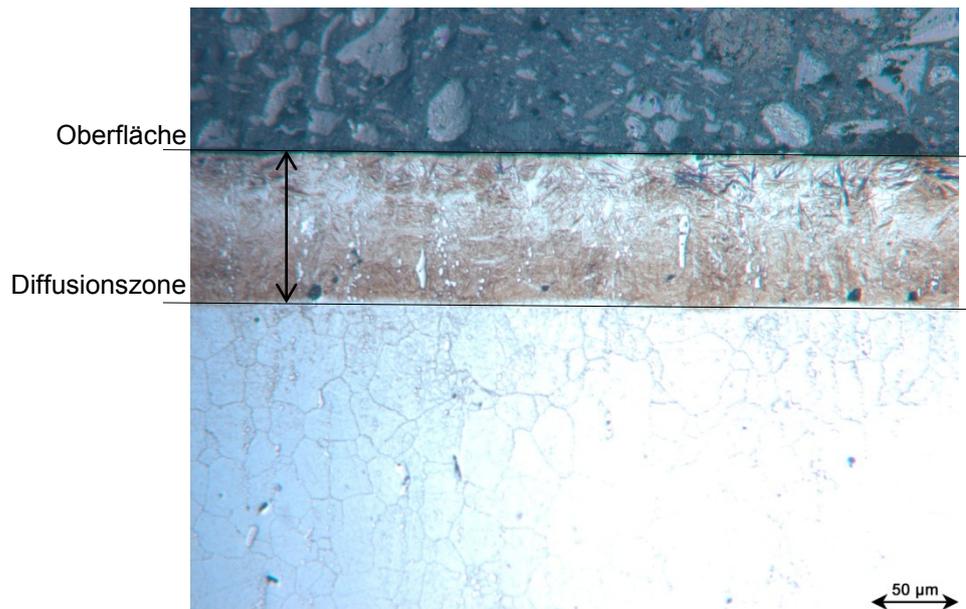


Abbildung 4–4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randzone eines nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D; die Diffusionszone ist mit einem Pfeil markiert

Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen lässt sich die Tiefe der Nitrierschicht abschätzen. Für die Abschätzung der Tiefe der Schicht wird jeweils die Ausdehnung des stärker angeätzten Bereiches herangezogen. In Tabelle 4-1 sind für die drei untersuchten Schnellarbeitsstähle die gemessenen Dicken der Nitrierschichten aufgelistet. Die Ausdehnung der Nitrierschicht der Stähle S630C und D ist sehr ähnlich, während die Nitrierschicht beim Stahl S630B um rund 50 µm dicker ist.

Tabelle 4–1: Lichtmikroskopisch bestimmte Dicke der Nitrierschicht der Stähle S630B, C und D

	Dicke der Nitrierschicht
	[µm]
S630B	140
S630C	90
S630D	96

4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die genauere Charakterisierung der Diffusions- sowie Verbindungsschicht wurden Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Abbildung 4-5 zeigt eine Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahles S630B. Die hellere Randzone, welche hier etwas schwer zu erkennen ist, entspricht der Diffusionszone der Nitrierschicht. Diese ist in Abbildung 4-5 wie in den lichtmikroskopischen Aufnahmen mit einem Pfeil markiert. Auch dieses Bild zeigt das

unbeeinflusste Erscheinungsbild der Primärkarbide. Die Oberfläche ist rau und an manchen Stellen sind, wie in Abbildung 4-5 gekennzeichnet, kleine Risse sichtbar.

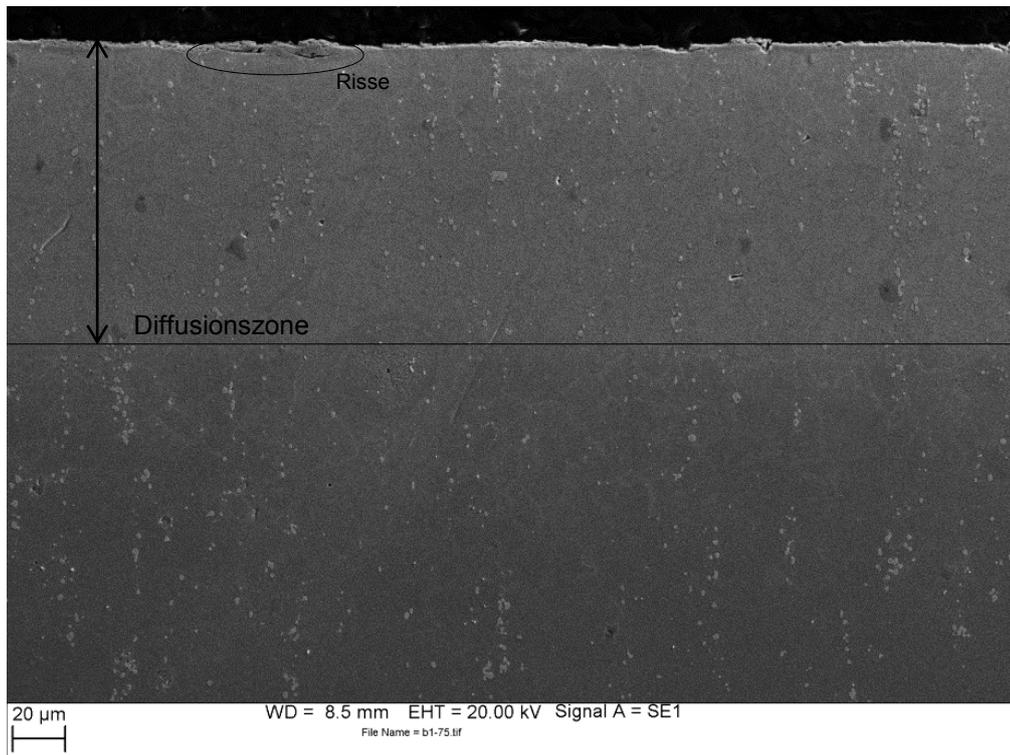


Abbildung 4–5: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B

Bei höheren Vergrößerungen ist an der Oberfläche der Probe die Verbindungsschicht erkennbar, diese ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Die Verbindungsschicht ist durch ihre glatte Oberfläche zu erkennen. Die Dicke dieser Schicht lässt sich aus Abbildung 4-6 abschätzen und beträgt ungefähr 2 µm. In der Verbindungsschicht sind während des Nitrierens durch die Rekombination von atomarem Stickstoff zu N_2 Poren entstanden [8]. Diese Poren haben unterschiedliche Größen und sind unregelmäßig in der Verbindungsschicht verteilt. Die Größe der Poren liegt zwischen 0,2 µm und 1 µm, wobei die Mehrheit der Poren eine Größe von ungefähr 0,2 µm aufweist. In Abbildung 4-6 sind weiters feine Ausscheidungen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen zu erkennen.

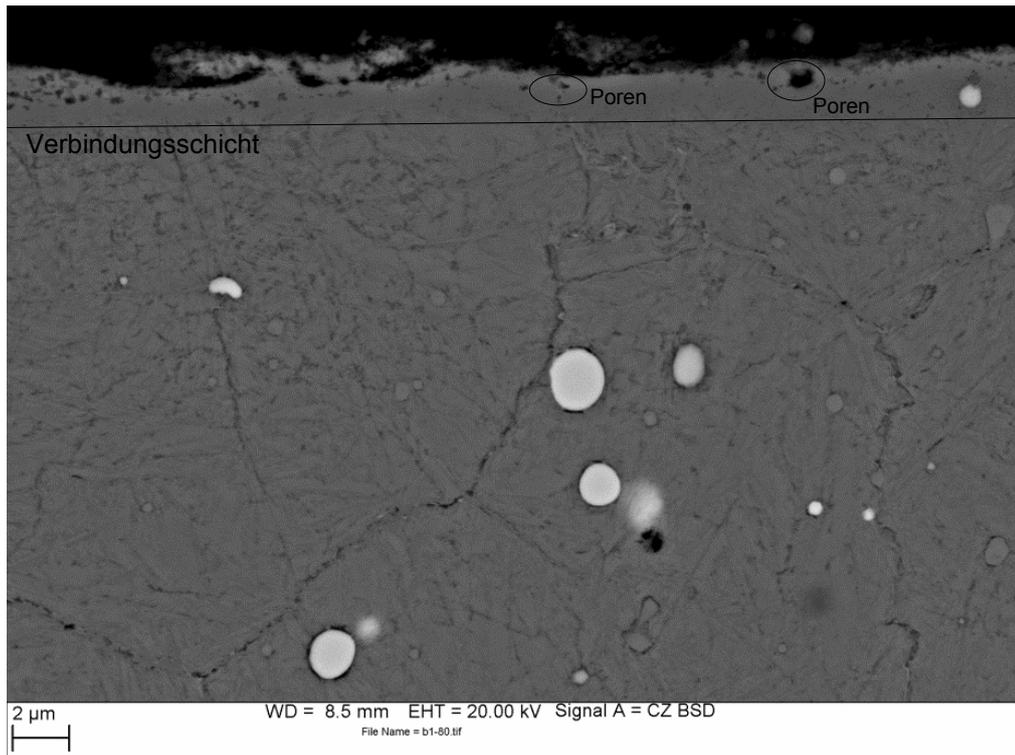


Abbildung 4–6: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B

Abbildung 4-7 zeigt bei höherer Vergrößerung, dass die Ausscheidungen einen Saum um die ehemaligen Austenitkorngrenzen bilden. Die Ausscheidungen sind platten- beziehungsweise nadelförmig mit einer ungefähren Dicke von 0,15 µm. Die Länge der Korngrenzausscheidungen variiert. Repräsentativ für die Ausscheidungen an den Korngrenzen zeigt Abbildung 4-8 ein EDX-Spektrum. Die Analyseposition ist in Abbildung 4-7 mit „EDX 1“ markiert. Aus dem Spektrum der EDX-Analyse ist erkennbar, dass es sich um eine molybdän-, vanadium- und wolframreiche Ausscheidung handelt. Aufgrund der EDX-Analyse kann vermutet werden, dass es sich um M_6C -Karbide handelt, welche in der Literatur sowohl wolfram- als auch molybdänreich beschrieben werden [29]. Diese Karbide treten auch an den Korngrenzen von Proben, die keiner Nitrierbehandlung unterzogen worden sind, auf. Deshalb wird ausgeschlossen, dass diese sich während der thermochemischen Behandlung gebildet haben.

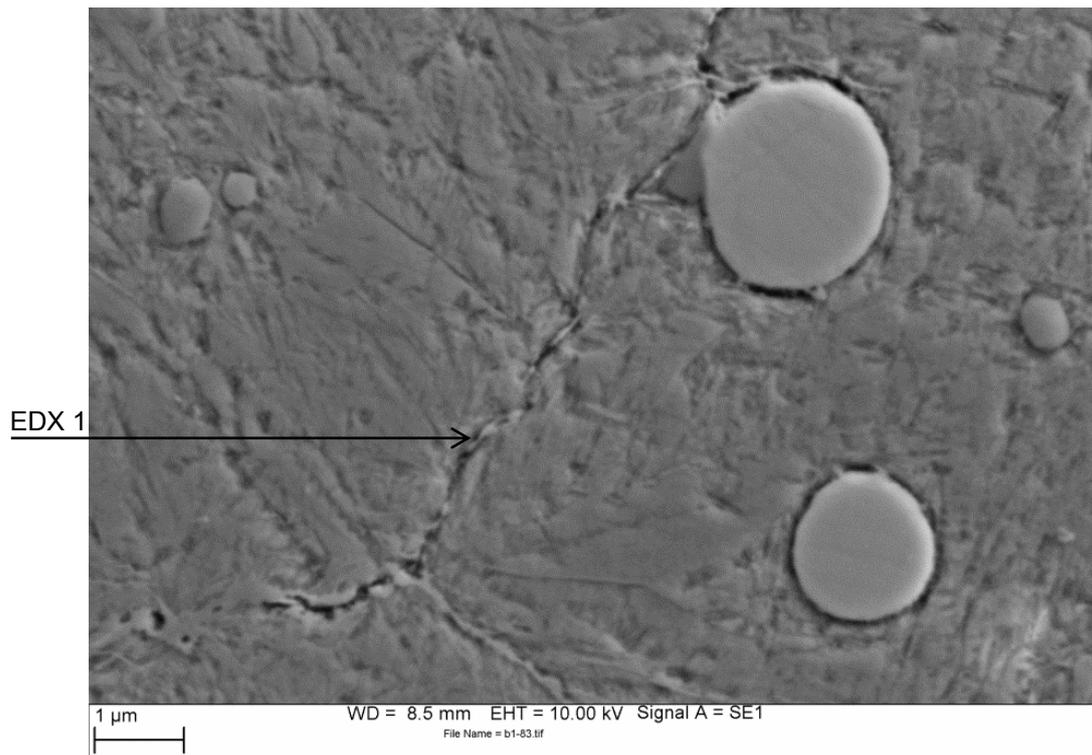


Abbildung 4–7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ehemaligen Austenitkorngrenze in der Diffusionszone des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B

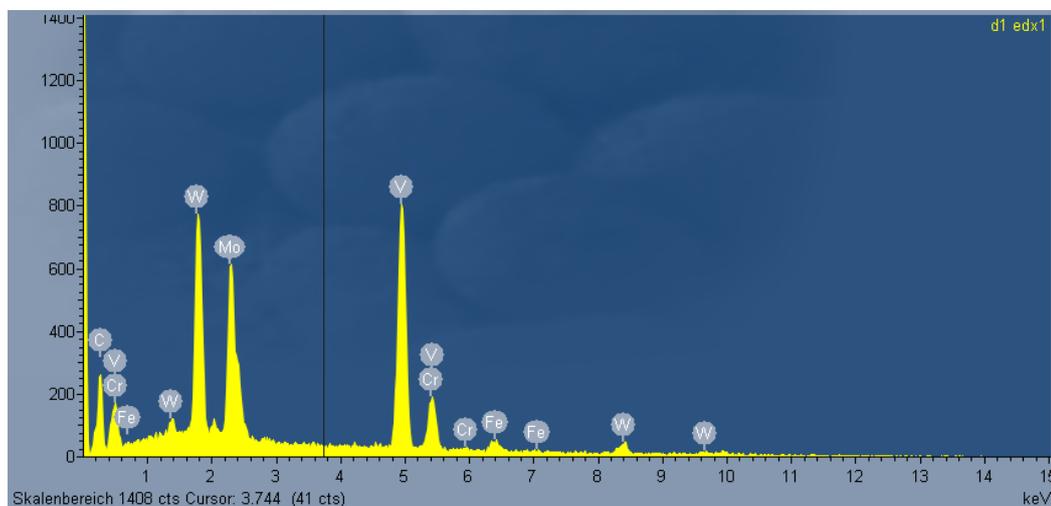


Abbildung 4–8: EDX 1, Spektrum einer Ausscheidung an den Austenitkorngrenzen im nitrierten Stahl

Eine Übersichtsaufnahme des Schnellarbeitsstahles S630C ist in Abbildung 4-9 gezeigt. Auch bei dieser Probe sind die ehemaligen Austenitkorngrenzen aufgrund von feinen Ausscheidungen an den Korngrenzen gut zu sehen. Das Erscheinungsbild der Primärkarbide bleibt auch hier unbeeinflusst von der Nitrierbehandlung. Im Gegensatz zu der aluminiumfreien Variante S630B ist hier die

Diffusionszone unregelmäßiger. Eine klare Abgrenzung zum Grundmaterial ist schwer zu bestimmen. Die Verbindungsschicht ist, wie Abbildung 4-10 zeigt, nicht durch eine scharfe Linie von der Diffusionsschicht getrennt. Die Poren sind ebenso nicht gleichmäßig verteilt und beschränken sich auch nicht auf die Verbindungsschicht, sondern sind an bestimmten Stellen auch in der Diffusionsschicht in korngrenznahen Bereichen zu sehen. Die Dicke der Verbindungsschicht beträgt ungefähr 2 μm . Der unregelmäßige Bereich, welcher schon in den lichtmikroskopischen Aufnahmen erkennbar war, ist auch in Abbildung 4-10 gut zu sehen.

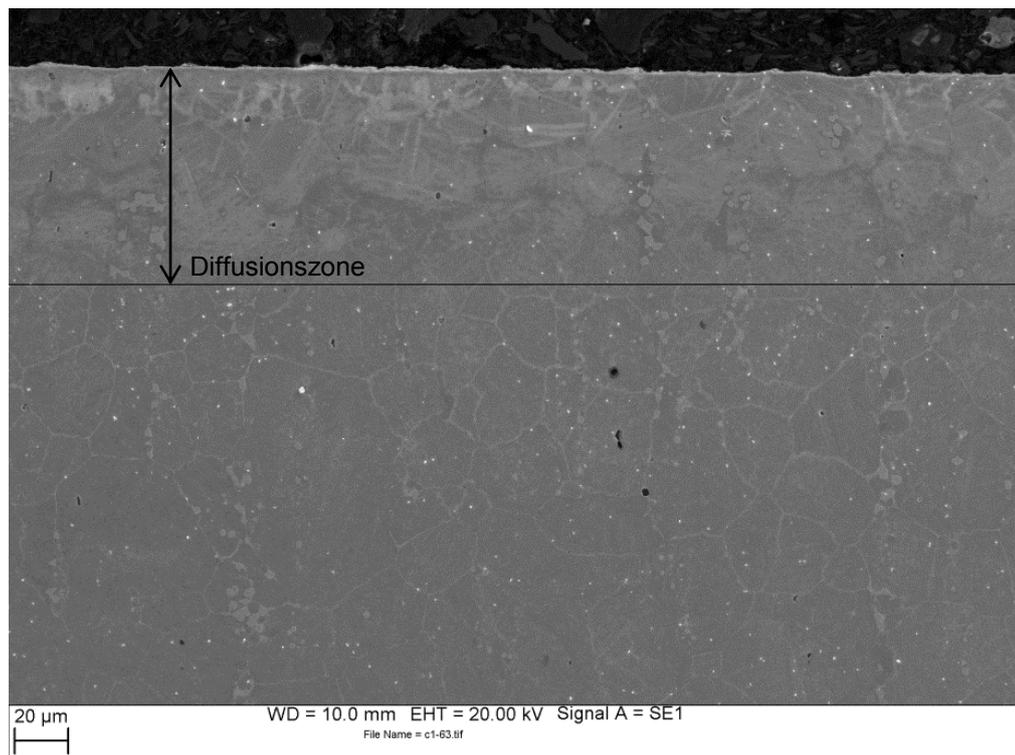


Abbildung 4–9: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C

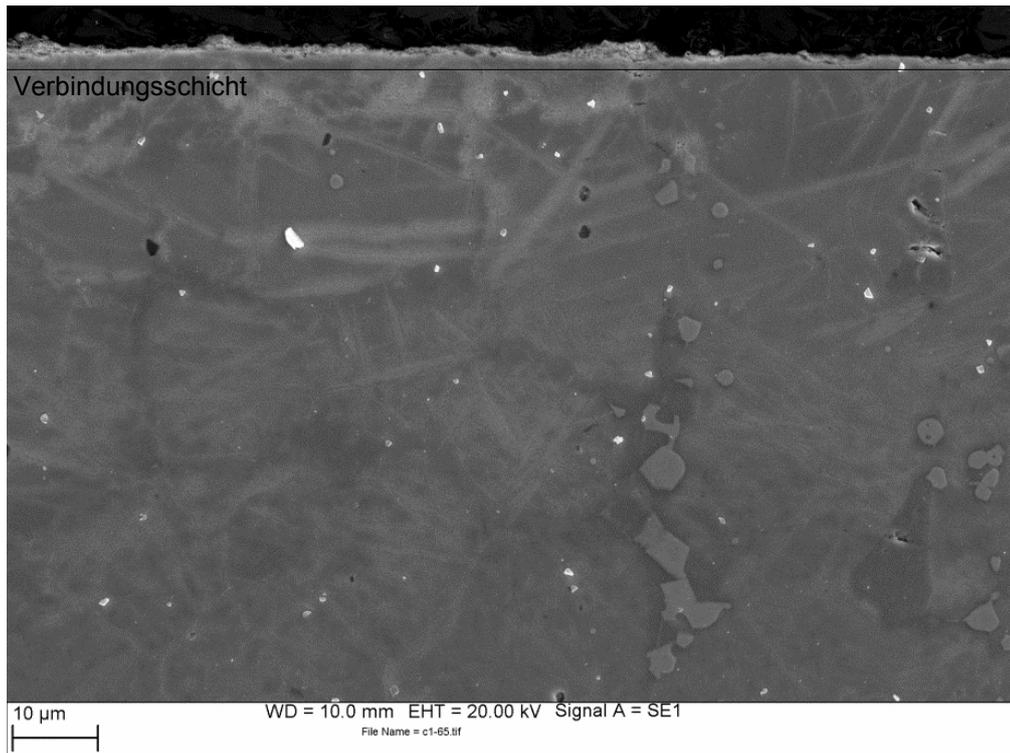


Abbildung 4–10: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C

Abbildung 4-11 ist eine Detailaufnahme des unregelmäßigen Bereiches. Hier sind poröse Bereiche an den ehemaligen Austenitkorngrenzen zu erkennen. Dieser ist ungefähr 2 µm dick und nur in einzelnen Bereichen zu sehen. Er erstreckt sich sowohl an Korngrenzen, welche parallel als auch senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass diese Porensäume nur in der Probe des Stahls S630C auftreten.

Im Schnellarbeitsstahl S630D ist, wie Abbildung 4-12 zeigt, die Diffusionsschicht wieder deutlich von der Matrix getrennt. Wie bei den anderen zwei Legierungen ist das Erscheinungsbild der Primärkarbide bis an die Oberfläche unbeeinflusst. In Abbildung 4-13 ist die Verbindungsschicht zu sehen. Ihre Dicke misst ungefähr 0,5 - 1 µm. Der Porensaum ist regelmäßig und nicht allzu ausgeprägt. Die Poren haben eine Größe von rund 0,1 µm.

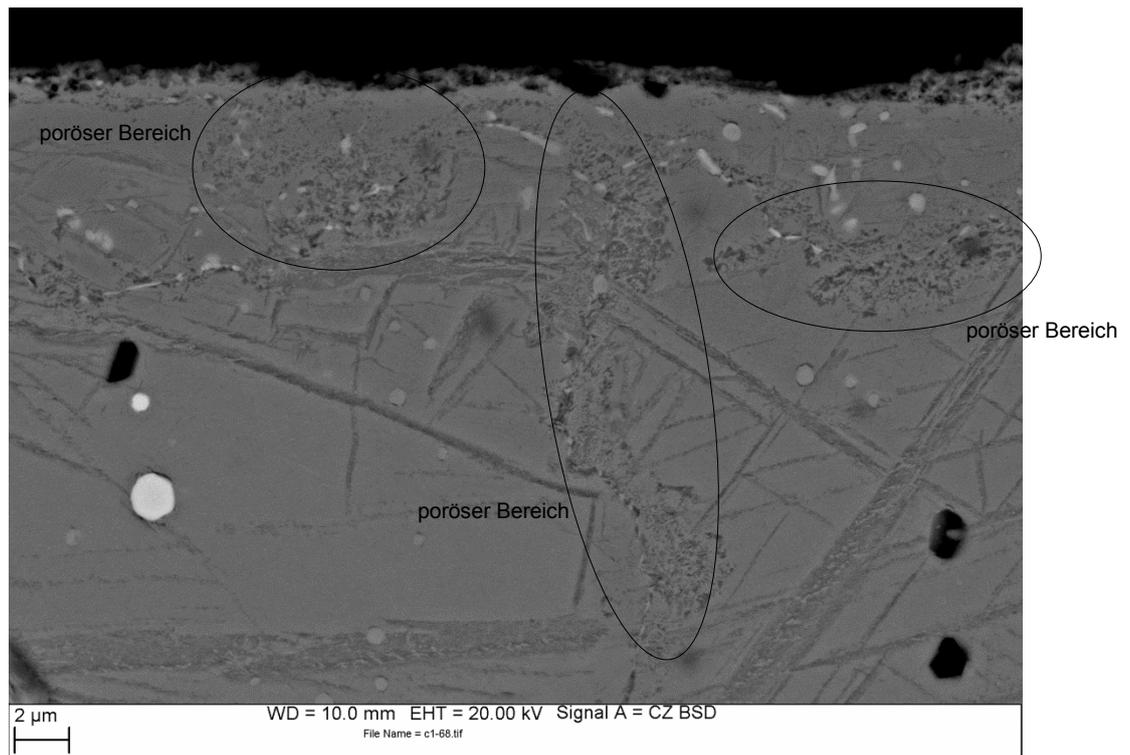


Abbildung 4–11: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des unregelmäßigen Bereiches des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C

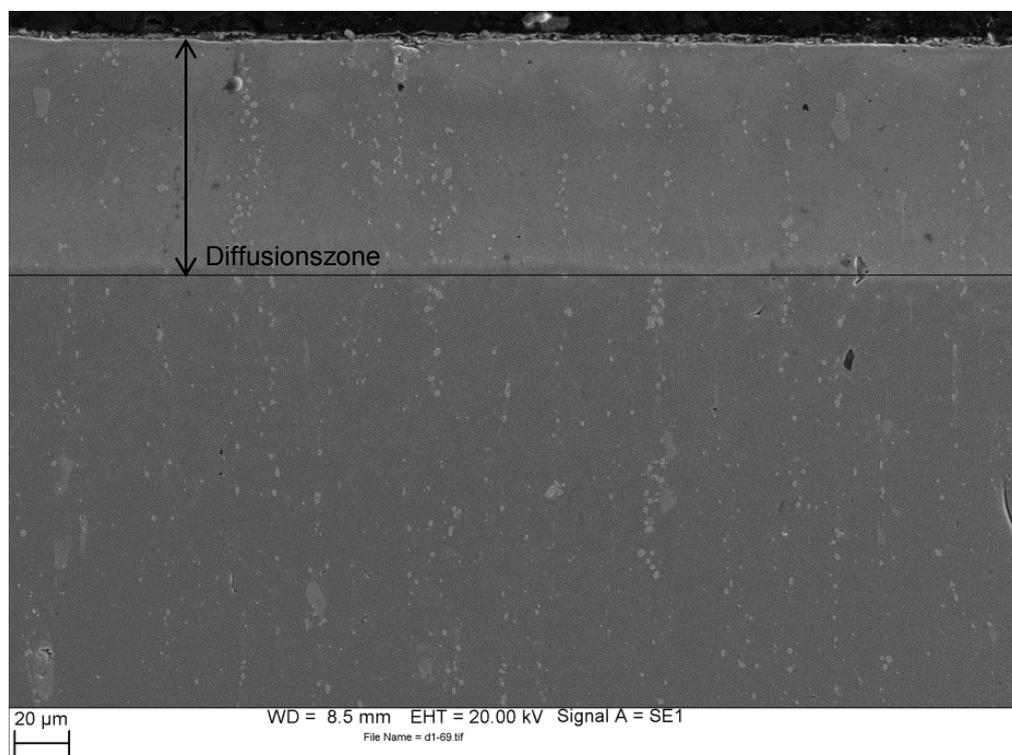


Abbildung 4–12: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D

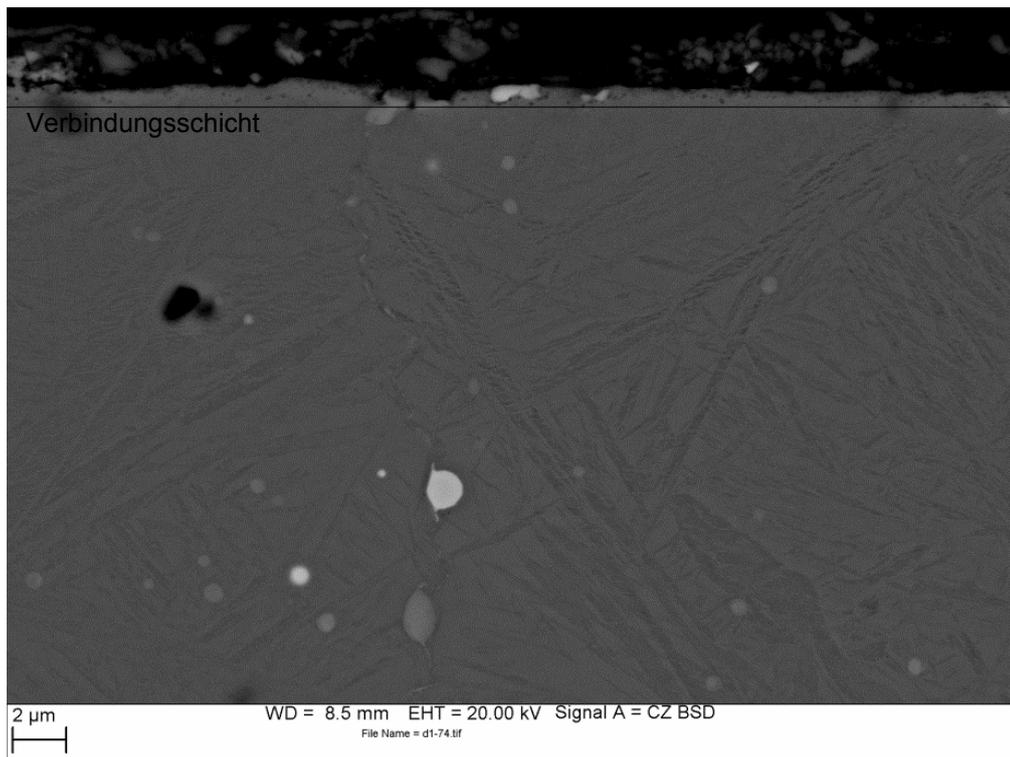


Abbildung 4–13: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahme des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D

4.3 Röntgenanalyse

Mit Hilfe der XRD-Messungen wurde die Oberfläche der nitrierten Proben hinsichtlich auftretender Phasen untersucht. Die Spektren der Messungen des unnitrierten Grundmaterials der Stähle S630B, C und D zeigen die Abbildungen 4-14 a), c) und e). In Tabelle 4-2 sind für Martensit, MC-Karbid, M_6C -Karbid und γ' -Nitrid (Fe_4N) die 2θ -Winkel mit der zugehörigen Ebenenschar aufgelistet. Aus dem Vergleich mit Tabelle 4-2 ist zu erkennen, dass sich die Spektren der unnitrierten Grundmaterialien aus α -Eisen, MC-Karbiden und M_6C -Karbiden zusammensetzen. Die Spektren der Messungen der Schichten sind in den Abbildungen 4-14 b), d) und f) dargestellt. Die zusätzlichen Peaks sind jenen des Eisennitrids Fe_4N zuzuordnen. Demnach ist aus den Messergebnissen zu schließen, dass sich die Verbindungsschicht aus γ' -Nitrid zusammensetzt. Dies entspricht der in der Literatur angeführten Erwartung, dass bei einem Stickstoff- zu Wasserstoffverhältnis von 3 zu 1 die Ausscheidung von γ' -Nitrid begünstigt wird [14].

Tabelle 4–2: Peakpositionen und zugehörige Ebenen von α -Eisen [30], MC-Karbid [31], M_6C [32] und Fe_4N [33]

α -Eisen		MC-Karbid		M_6C -Karbid		Fe_4N	
2 θ -Winkel	Ebenen						
[°]		[°]		[°]		[°]	
44,663	{110}	35,892	{100}	32,201	{400}	23,454	{100}
65,008	{200}	39,492	{002}	35,183	{331}	33,356	{110}
82,314	{211}	41,187	{101}	39,715	{422}	41,167	{111}
98,917	{220}	54,233	{102}	42,236	{511}	47,915	{200}
116,344	{310}	64,678	{110}	46,187	{440}	53,991	{210}
137,143	{222}	72,675	{103}	59,363	{551}	59,641	{211}
		78,306	{112}	64,363	{553}	70,058	{220}
		79,472	{201}	69,161	{733}	75,025	{300}
				72,077	{822}	79,870	{310}
				73,809	{555}	84,650	{311}
				87,297	{771}	89,412	{222}
				89,997	{1020}	94,029	{320}
				91,652	{951}	98,869	{321}
				92,205	{1022}	108,524	{400}
				96,066	{953}		
				98,843	{1042}		

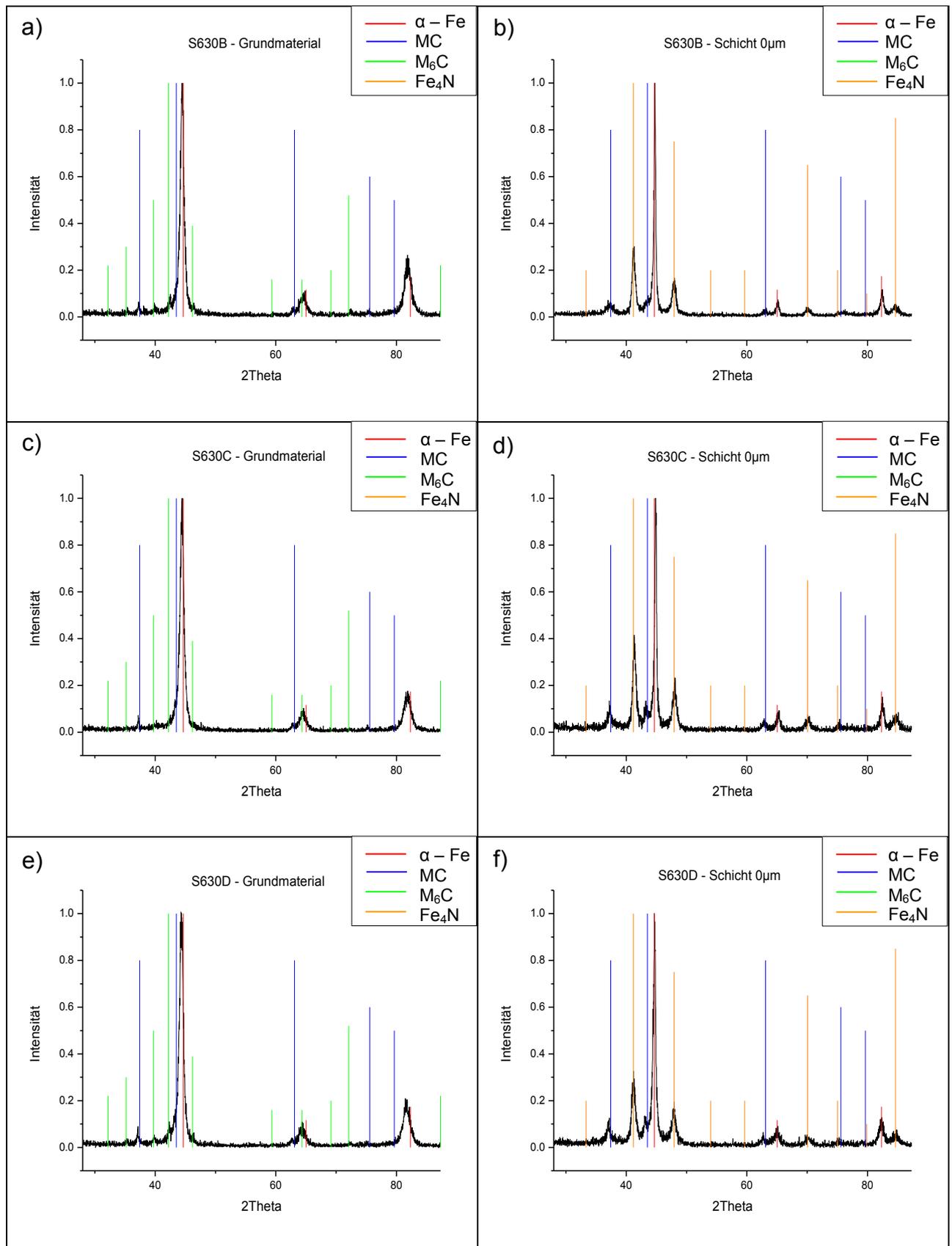


Abbildung 4–14: XRD-Messungen a) des Grundmaterials von S630B b) der nitrierten Oberfläche von S630B, c) des Grundmaterials von S630C d) der nitrierten Oberfläche von S630C e) des Grundmaterials von S630D f) der nitrierten Oberfläche von S630D

4.4 Glimmentladungsspektroskopie

Die Glimmentladungsspektroskopie gibt Aufschluss über die Stickstoffverteilung in den nitrierten Proben sowie über die während des Nitrierens auftretende Kohlenstoffumverteilung. Vom Verlauf der Kohlenstoffkonzentration kann auch die Dicke der Verbindungsschicht sowie der Diffusionsschicht abgeschätzt werden.

In Abbildung 4-15 sind das Stickstoff- und das Kohlenstofftiefenprofil des nitrierten Stahles S630B, welche mittels GDOES bestimmt wurden, dargestellt. Die Randkonzentration des Stickstoffs beträgt 14 wt-%, diese Randkonzentration fällt innerhalb von 20 μm steil ab. Im Bereich von 25 bis 80 μm ist nur ein geringer Abfall der Stickstoffkonzentration zu erkennen, während am Ende der Diffusionsschicht die Konzentration bei 125 μm auf 0 wt-% abfällt.

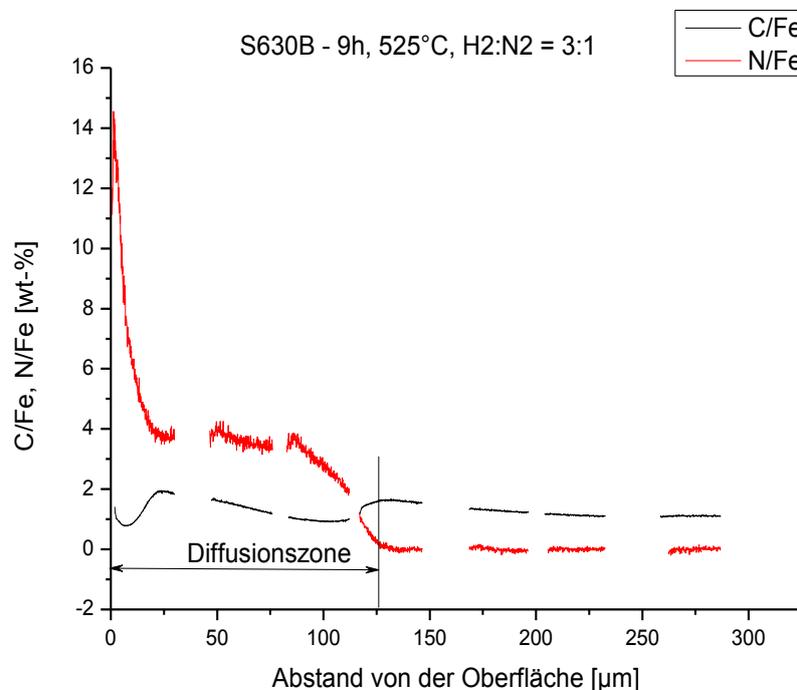


Abbildung 4–15: Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofil des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B

Die Konzentration des Kohlenstoffs weist ein Minimum bei der höchsten Stickstoffkonzentration auf. Anschließend steigt die Kohlenstoffkonzentration auf einen maximalen Wert an. Im Bereich von 25 bis 100 μm nimmt die Kohlenstoffkonzentration ab und erreicht am Ende der Diffusionsschicht wieder ein Maximum. Mit dem Abfall der Stickstoffkonzentration auf 0 wt-% stellt sich eine konstante Kohlenstoffkonzentration ein.

Das Tiefenprofil der Stickstoff- sowie Kohlenstoffkonzentration des nitrierten Stahls S630C wird in Abbildung 4-16 gezeigt. Die maximale Stickstoffkonzentration an der Oberfläche der Probe beträgt hier zirka 11 wt-% und fällt innerhalb von 15 μm auf 5 wt-% ab. In der Diffusionsschicht nimmt die Konzentration des Stickstoffs kontinuierlich über einen Bereich von 65 μm ab. Der Abfall der Konzentration auf 0 wt-% beginnt hier bei 80 μm . Bei der höchsten Stickstoffkonzentration erreicht die Kohlenstoffkonzentration einen minimalen Wert, auf welchen ein Maximum folgt. Am Ende der Diffusionsschicht steigt die Konzentration ein weiteres Mal auf einen maximalen Wert an und stellt sich darauf wieder auf eine konstante Konzentration ein.

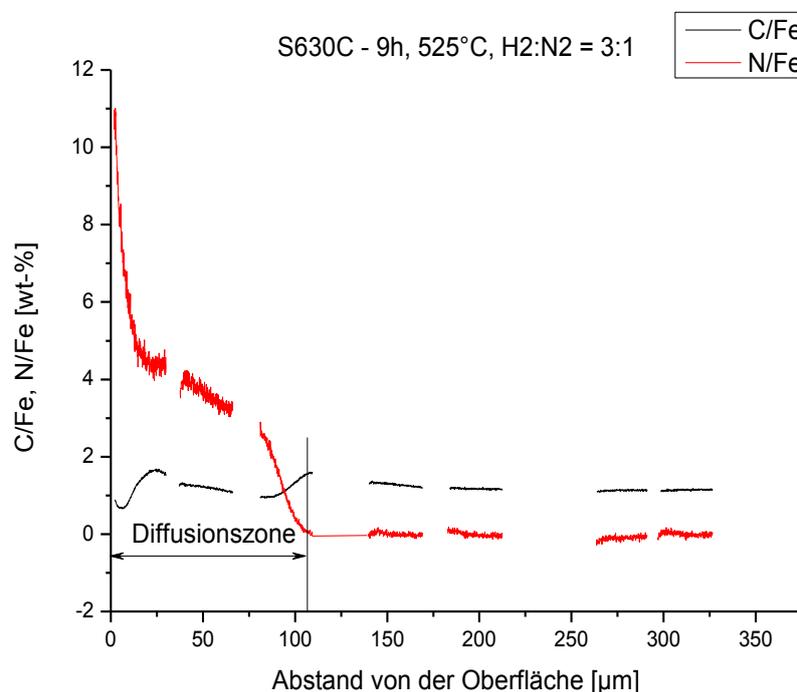


Abbildung 4–16: Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofil des Schnellarbeitsstahls S630C

Bei der aluminiumreichsten Variante S630D beträgt die Stickstoffkonzentration an der Oberfläche rund 9 wt-%, wie aus Abbildung 4-17 ersichtlich ist. Der erste steile Abfall der Stickstoffkonzentration entfällt bei dieser Probe. Von der Oberfläche ausgehend nimmt die Konzentration über einen Bereich von 75 μm stetig ab und fällt am Ende der Diffusionsschicht bei 60 μm steil auf 0 wt-% ab. Wie in Abbildung 4-17 außerdem zu sehen ist, zeigt sich beim Schnellarbeitsstahl S630D das erste Maximum der Kohlenstoffkonzentration, welches bei den anderen zwei Legierungen auftritt, nicht. Das zweite Maximum der Kohlenstoffkonzentration ist am Ende der Diffusionsschicht zu sehen, ein konstanter Wert wird anschließend erreicht.

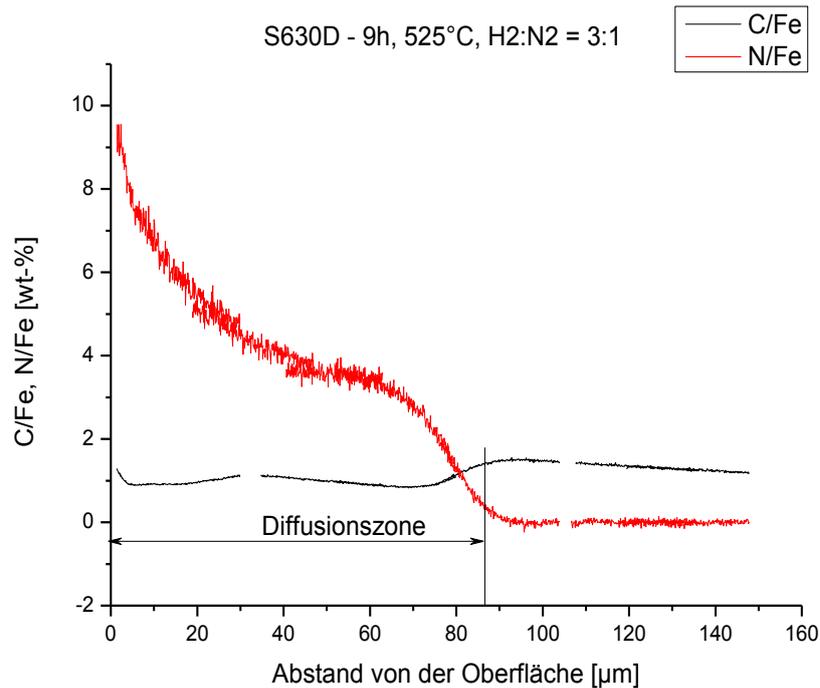


Abbildung 4–17: Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofil des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D

In Abbildung 4-18 sind die drei unterschiedlichen Verläufe des Stickstoffkonzentrationsprofils zusammengefasst. Die Abbildung zeigt, dass mit steigendem Aluminiumgehalt der Proben die Randkonzentration des Stickstoffs von 14 auf 9 wt-% abnimmt. Der Bereich, in welchem die Stickstoffkonzentration kontinuierlich abfällt, wird mit zunehmendem Gehalt an Aluminium geringer, während die Steigung des Abfalls größer wird. Bei den unterschiedlichen Proben kann auch eine unterschiedliche Tiefe der Diffusionsschicht durch den Verlauf der Stickstoffkonzentration festgestellt werden. Der schwarze Kurvenverlauf des Stahles S630B zeigt den Abfall der Konzentration auf 0 wt-% erst bei 125 μm , hingegen fällt die Konzentration der aluminiumreicheren Variante S630C bei 100 μm ab. Die aluminiumreichste Legierung S630D erreicht 0 wt-% Stickstoff schon bei 80 μm .

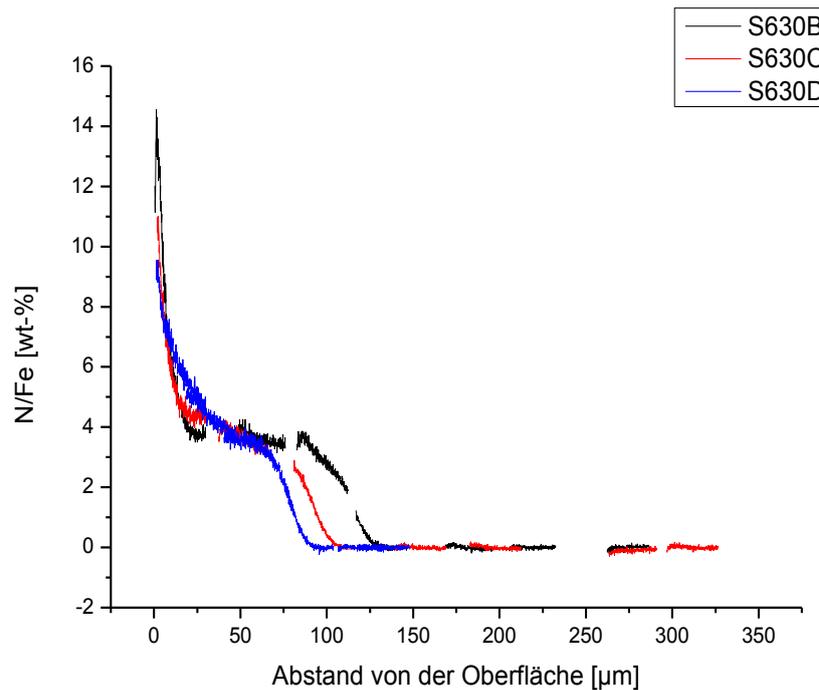


Abbildung 4–18: Vergleich der Stickstofftiefenprofile der untersuchten Legierungen S630B, C und D

4.5 Härteprüfung

Durch die Härteprüfung kann die Härtesteigerung innerhalb der Nitrierschicht bestimmt sowie die Nitrierhärte tiefe abgeschätzt werden. Abbildung 4-19 stellt den Härteverlauf in der Nitrierschicht des Schnellarbeitsstahls S630B dar. Die Messwerte sind als schwarze quadratische Punkte im Diagramm eingezeichnet. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht einer Gaußkurve, welche die gemessenen Werte fittet. Hierfür wurde bei der Auswertung ein symmetrischer Verlauf der Härtewerte angenommen. Der maximale Wert der Härte befindet sich an der Oberfläche der Probe. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche folgt der Härteverlauf einer halben Gaußfunktion. Der Härteverlauf endet mit dem Härtewert der Matrix. Die Kernhärte KH (Härte des Grundwerkstoffes) ist im Diagramm durch eine waagrechte Linie gekennzeichnet und beträgt bei dem Werkstoff S630B 1001 HV_{0,1}. Die Grenzhärte GH errechnet sich aus der Kernhärte plus 50 HV und ist im Diagramm ebenfalls mittels einer waagrechten Linie eingezeichnet, sie beträgt beim nitrierten Stahl S630B 1051 HV_{0,1}. Die Nitrierhärte tiefe Nht ist jener Abstand von der Oberfläche bei dem die Grenzhärte erreicht wird. Die Nitrierhärte tiefe liegt beim Schnellarbeitsstahl S630B bei 205 µm.

Die Härteverläufe der Stähle S630C und D sind in Abbildung 4-20 beziehungsweise 4-21 gezeigt. Die Kernhärte der Probe des Stahls S630C beträgt 1000 HV_{0,1}, die Grenzhärte 1050 HV_{0,1} und die Nitrierhärte tiefe liegt bei 154 µm. Der Stahl S630D hat eine Kernhärte von 1026 HV_{0,1}. Daraus errechnet sich die Grenzhärte zu 1076 HV_{0,1}. Die Nitrierhärte tiefe liegt bei der Probe des Stahls S630D bei 160 µm. Die Härte an der Oberfläche, die Grenz- und Kernhärte sowie die Nitrierhärte tiefe sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Die Oberflächenhärte entspricht hier dem Wert der gefitteten Gaußfunktion bei 0 µm Abstand von der Oberfläche.

Tabelle 4–3: Härtewerte und Nitrierhärte tiefe der nitrierten Stähle S630B, C und D

	Oberflächenhärte	Grundhärte	Kernhärte	Nitrierhärte tiefe
	[HV _{0,1}]	[HV _{0,1}]	[HV _{0,1}]	[µm]
S630B	1316	1051	1001	205
S630C	1402	1050	1000	154
S630D	1565	1076	1026	160

Aus Tabelle 4-3 ist folgendes zu entnehmen: Je höher der Aluminiumgehalt der Probe ist, umso höher ist der gemessene Härtewert an der Oberfläche der Probe. Die Nitrierhärte tiefe ist bei dem aluminiumfreien Stahl S630B am größten und bei der Probe S630C, welche den mittleren Aluminiumgehalt von 0,5 wt-% aufweist, am geringsten. Aus einer qualitativen Betrachtung der Kurven ist ersichtlich, dass die Kurven mit steigendem Aluminiumgehalt stärker abfallen.

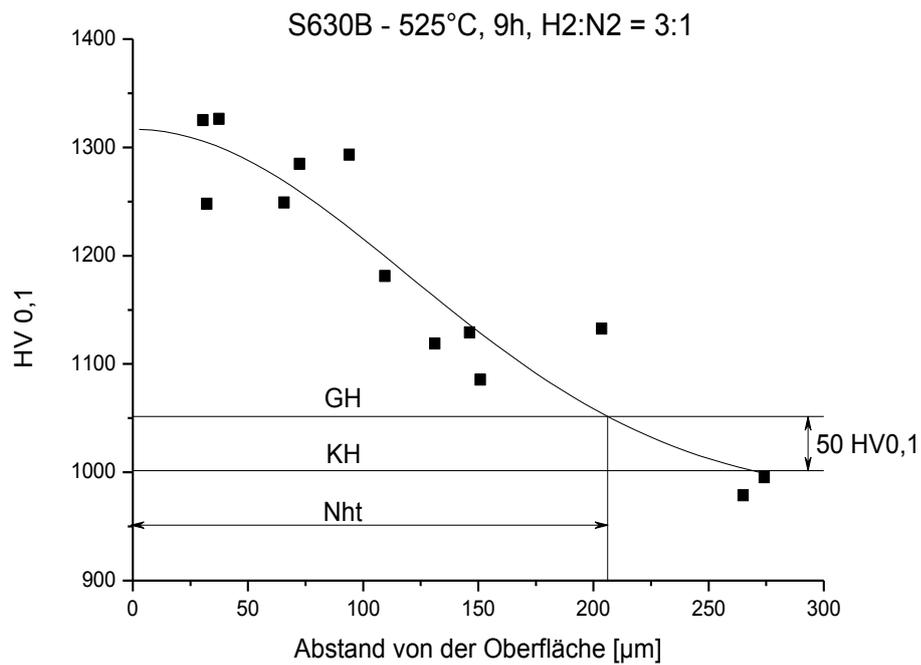


Abbildung 4–19: Härteverlauf des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630B, GH = Grenzhärte, KH = Kernhärte, Nht = Nitrierhärte

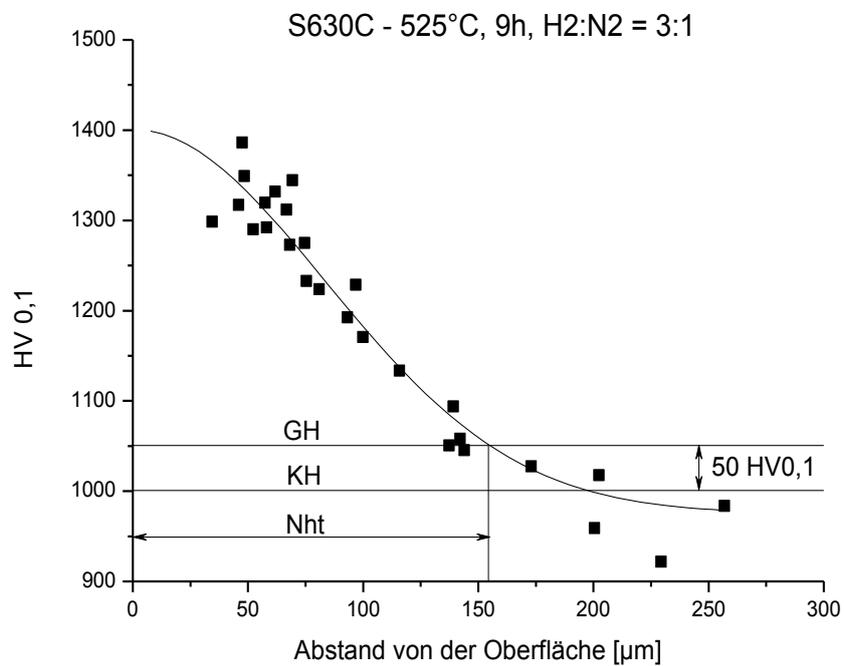


Abbildung 4–20: Härteverlauf des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630C, GH = Grenzhärte, KH = Kernhärte, Nht = Nitrierhärte

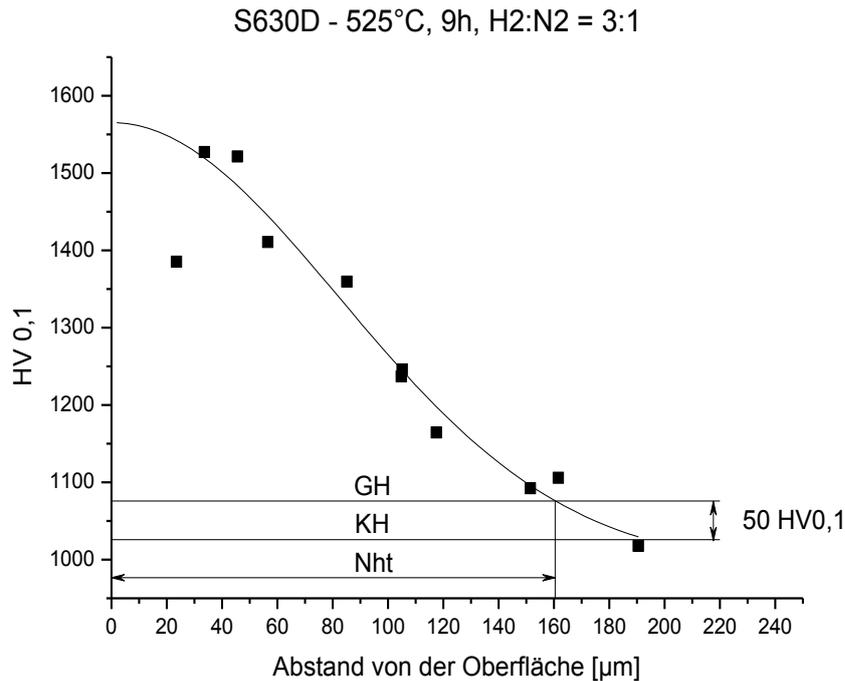


Abbildung 4–21: Härteverlauf des nitrierten Schnellarbeitsstahls S630D, GH = Grenzhärte, KH = Kernhärte, Nht = Nitrierhärte tiefe

4.6 Atomsondenuntersuchungen

Um feine Ausscheidungen in der Nitrierschicht sichtbar zu machen und sie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren, wurden Atomsondenuntersuchungen durchgeführt.

Als Referenz für die nitrierten Zustände wurden auch Proben außerhalb der nitrierten Schicht untersucht, um zu charakterisieren, ob Ausscheidungen während dem Nitrieren neu gebildet oder umgewandelt werden. In den Abbildungen 4-23 bis 4-25 sind die 3-dimensionalen Rückkonstruktionen der Elementverteilung der unterschiedlichen Legierungen im nitrierten Zustand, jedoch außerhalb der Nitrierschicht, dargestellt. Unter a) werden die Verteilungen der Atome aller Elemente gezeigt. Kohlenstoffatome werden jeweils unter b) separat gezeigt und in c) sind jeweils Iso-Konzentrationsflächen, oder auch Isosurfaces genannt, des Kohlenstoffs abgebildet. Um die Ausscheidungen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung auszuwerten, wurden Isosurfaces definiert. Dafür werden Flächen mit einer bestimmten, konstanten Konzentration erstellt. Bereiche, welche durch diese Flächen eingeschlossen sind, werden als Ausscheidungen betrachtet. Für die Wahl jenes bestimmten Konzentrationswertes wurden 1D-Konzentrationsprofile verwendet. Hierzu wurde ein Zylinder (Region of Interest, ROI)

durch die Ausscheidung gelegt und entlang einer zuvor gewählten Achse ein Konzentrationsprofil berechnet. Als Konzentrationswert für die Isosurface wurde der Wert des 1D-Konzentrationsprofils bei halber Peakhöhe herangezogen.

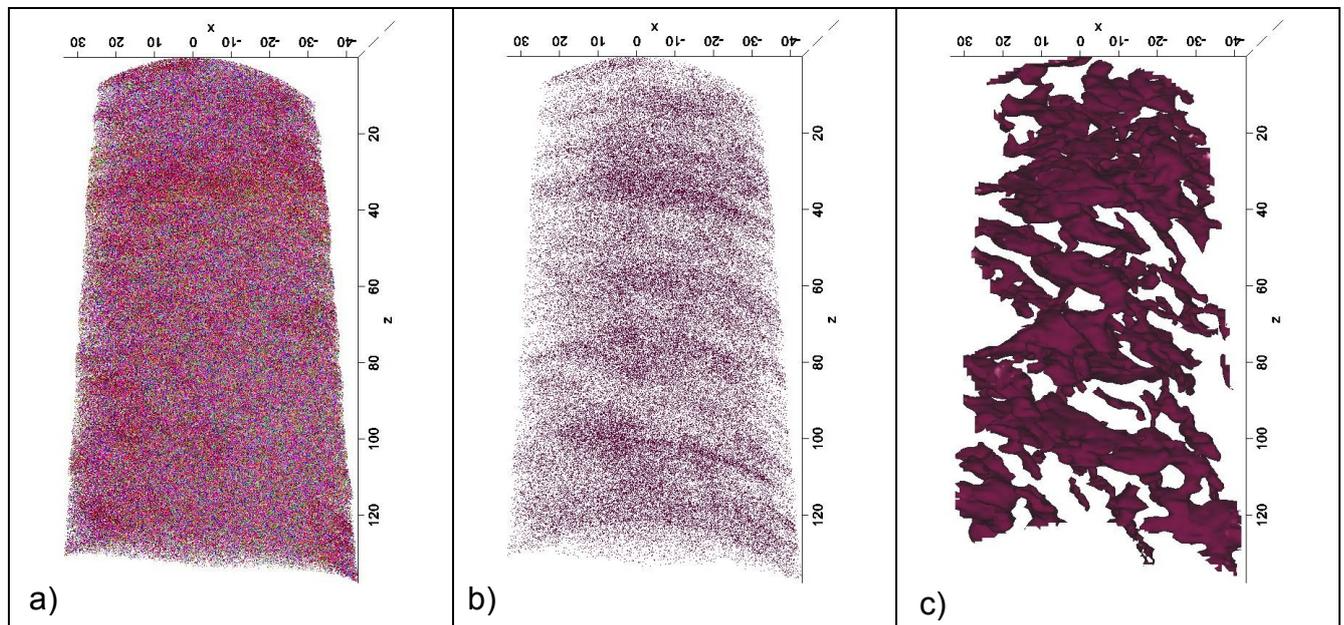


Abbildung 4–22: 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung des Schnellarbeitsstahls S630B a) alle Atome b) C Atome c) C-Isosurface mit 10 at-%

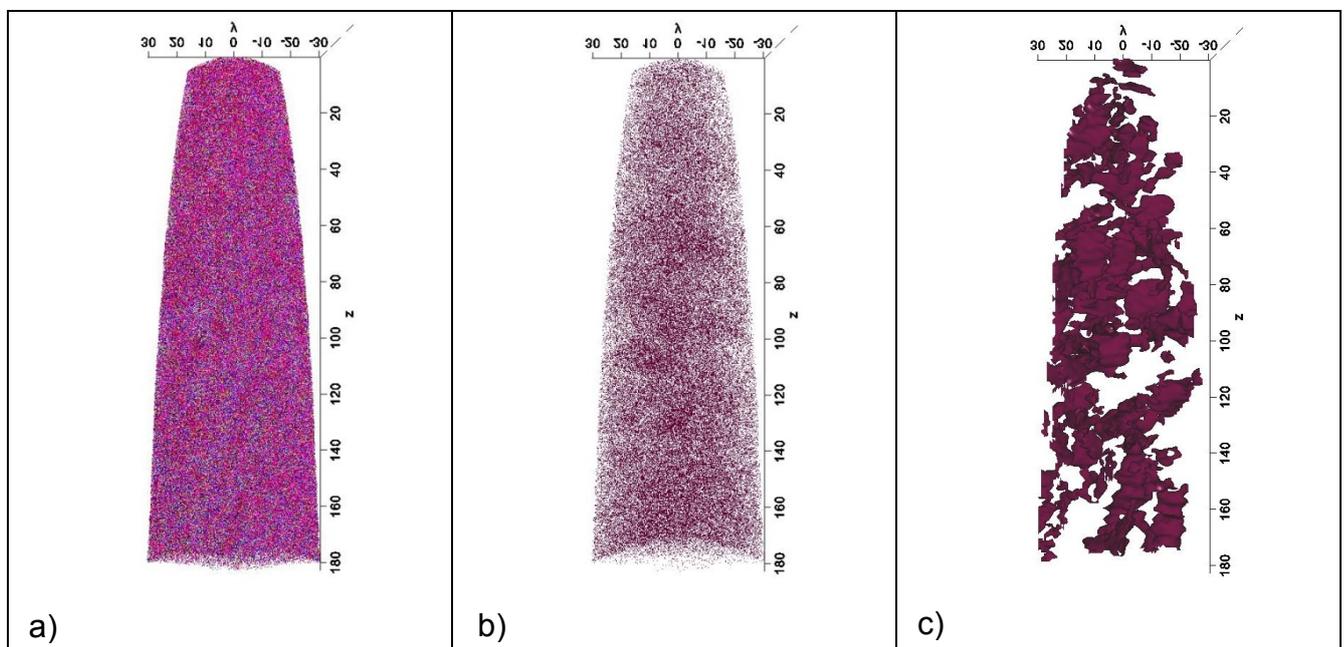


Abbildung 4–23: 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung des Schnellarbeitsstahls S630C a) alle Atome b) C Atome c) C-Isosurface mit 10 at-%

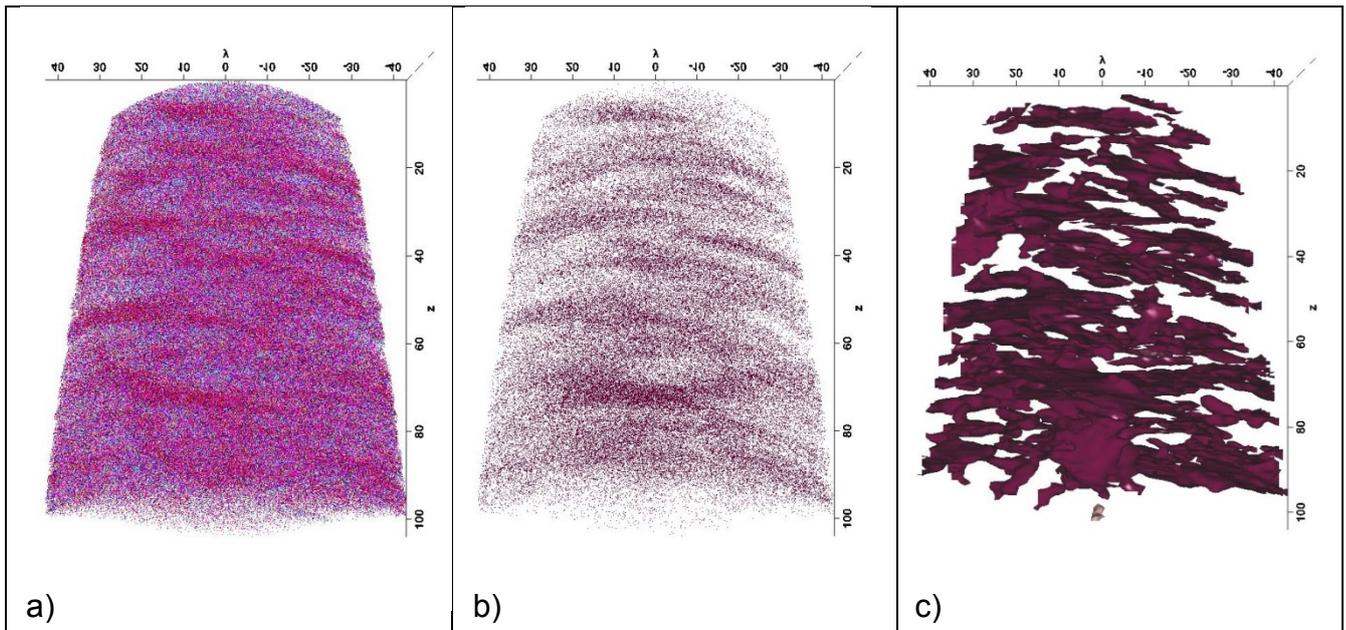


Abbildung 4–24: 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung des Schnellarbeitsstahls S630D a) alle Atome b) C Atome c) C-Isosurface mit 10 at-%

Aus den Abbildungen 4-22 a), 4-23 a) und 4-24 a) ist ersichtlich, dass die Elemente im Probenvolumen nicht homogen verteilt sind. Die Abbildungen 4-22 b), 4-23 b) und 4-24 b) zeigen die Verteilung der Kohlenstoffatome innerhalb des Probenvolumens. In diesen Abbildungen sind die inhomogene Verteilung im gesamten Probenvolumen sowie die Anreicherung von Kohlenstoff in bestimmten Bereichen klar zu erkennen. In Abbildung 4-22 c), 4-23 c) und 4-24 c) sind Isosurfaces des Kohlenstoffs gezeigt, der Grenzwert für die Isosurfaces beträgt jeweils 10 at-%. Bei der Betrachtung der Isosurfaces in den Abbildungen 4-22 c), 4-23 c) und 4-24 c) fällt auf, dass die Strukturen der Ausscheidungen oft zusammenhängend sind. Es sind bei allen drei Stählen größere Ausscheidungen mit einem plattenförmigen Erscheinungsbild zu erkennen, welche netzwerkartig miteinander verbunden erscheinen.

Um die Zusammensetzung der Ausscheidungen zu bestimmen, wurden anhand der Isosurfaces Proxigramme erstellt [34]. Es wurde jeweils ein Proxigramm aller im Probenvolumen enthaltenen Ausscheidungen errechnet. Die x-Achse eines Proxigrammes beschreibt den Abstand von der Oberfläche der Isosurface. Der Wert der Oberfläche der Isosurface wird mit 0 festgelegt. Negative Werte bezeichnen somit einen Abstand ausgehend von der Oberfläche der Isosurface in Richtung der Matrix, während positive x-Werte den Abstand von der Oberfläche der Isosurface in Richtung des Kerns der Ausscheidung angeben. Abbildung 4-25 zeigt das Proxigramm der Probe des Schnellarbeitsstahls S630B. Am Übergang von Matrix zu Ausscheidung nimmt die Konzentration des Eisens von 90 at-% auf rund 20 at-% ab.

Da der Verlauf der Eisenkonzentration in allen berechneten Proxigrammen gleich ist, ist er in den darauffolgenden Diagrammen nicht eingezeichnet. Die Konzentration von Kohlenstoff steigt auf rund 27 at-% an, jene von Chrom auf 29 at-%. Die Konzentration von Molybdän ist ebenfalls in der Ausscheidung erhöht, in der Matrix beträgt die Konzentration des Molybdän 1,6 at-% und in der Ausscheidung ungefähr 16 at-%. Auch Wolfram ist in der Ausscheidung angereichert, die Konzentration steigt auf 4,5 at-%.

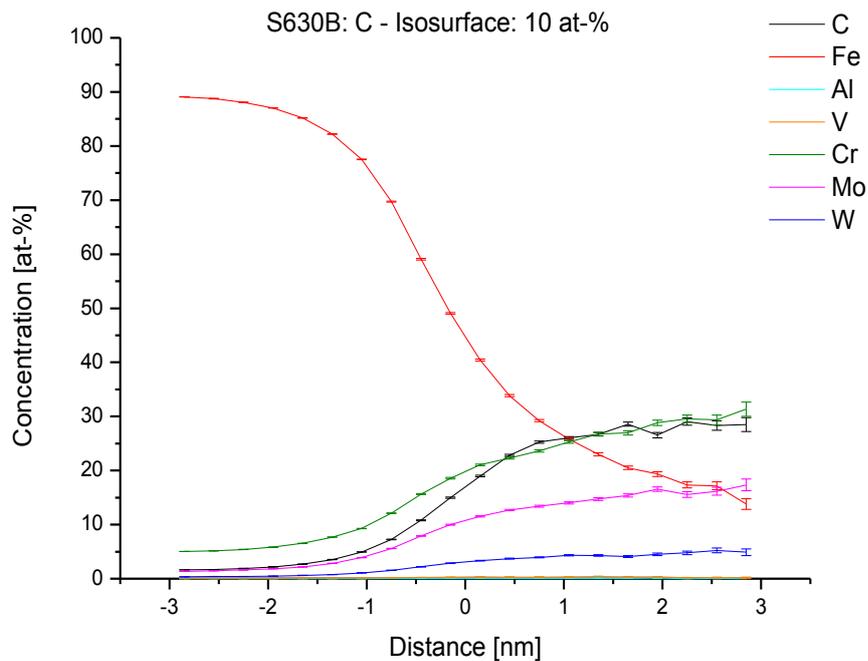


Abbildung 4–25: Proxigramm aller Isosurfaces außerhalb der nitrierten Schicht des Stahls S630B

Wie Abbildung 4-26 zeigt, ist das Proxigramm der Ausscheidungen in der Probe der Legierung S630C vergleichbar mit jenem des Stahles S630B. Kohlenstoff sowie Chrom sind sehr stark in der Ausscheidung angereichert und auch die Konzentration von Molybdän und Wolfram steigt. Die Konzentration von Kohlenstoff nimmt auf 32 at-% zu, jene von Chrom steigt auf 14 at-%. Die Konzentration von Molybdän und Wolfram wachsen auf 13,5 at-% beziehungsweise auf 4,5 at-% an. Die Vanadiumkonzentration nimmt ebenfalls innerhalb der Ausscheidung zu und steigt auf 6,8 at-% an. Die Ausscheidungen in der Probe des S630D haben chemisch eine ähnliche Zusammensetzung wie jene der anderen Stähle. In Abbildung 4-27 ist wiederum das Proxigramm der Ausscheidungen im Probenvolumen des Stahls S630D dargestellt.

Die karbidbildenden Legierungselemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadium sind in der Ausscheidung angereichert, deren Konzentrationen steigen auf 22 at-%, auf 14 at-%, auf 4,9 at-% und auf 7,5 at-%. Die Kohlenstoffkonzentration nimmt auf

28 at-% zu. Es ist keine Anreicherung von Aluminium in der Ausscheidung zu erkennen.

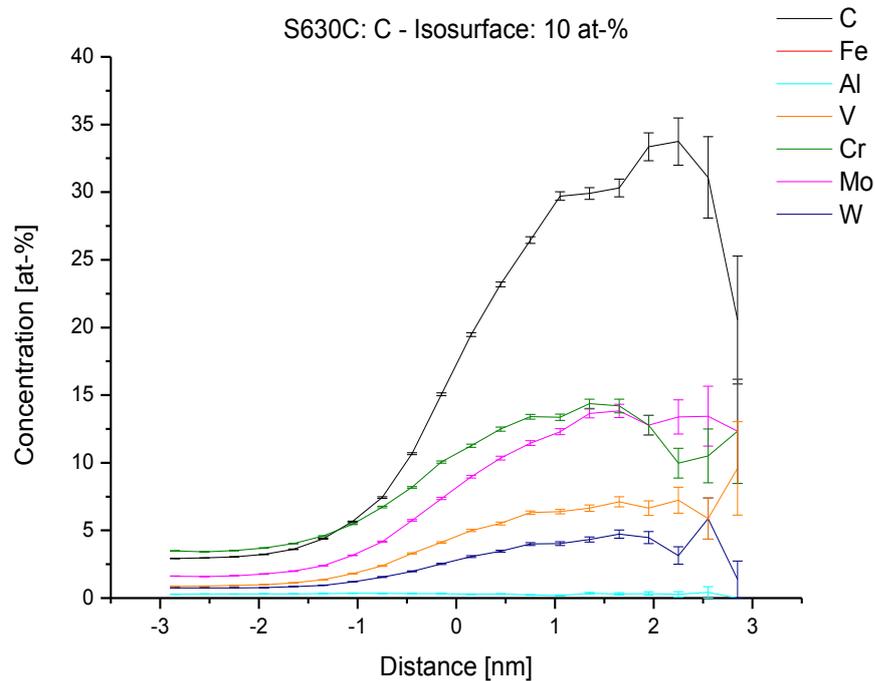


Abbildung 4–26: Proxigramm aller Isosurfaces außerhalb der nitrierten Schicht des Stahls S630C

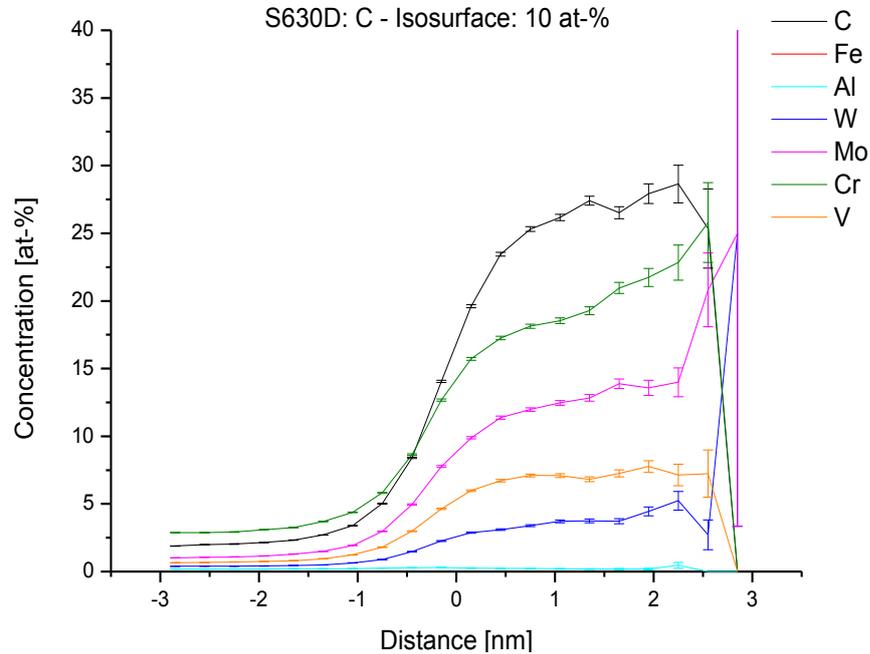


Abbildung 4–27: Proxigramm aller Isosurfaces außerhalb der nitrierten Schicht des Stahls S630D

Die 3D-Rückkonstruktionen der Elementverteilung aus den nitrierten Bereichen sind in Abbildung 4-28 bis 4-30 gezeigt. Unter a) werden wiederum die 3D-Rückkonstruktionen der Elementverteilungen innerhalb der Diffusionszone der

nitrierten Stähle dargestellt. Die Verteilung der Stickstoffatome wird jeweils unter b) separat gezeigt und unter c) sind jeweils Isosurfaces des Stickstoffs abgebildet. Bei den Untersuchungen im nitrierten Bereich werden die Elementverteilungen der Kohlenstoffatome nicht dargestellt, da auf die Untersuchung der Nitride in der Diffusionszone Augenmerk gelegt wurde. In Abbildung 4-28 a) ist die Verteilung aller Atome in der Probe des Stahls S630B dargestellt. Es sind drei entmischte Bereiche zu sehen, welche sich in drei Streifen anordnen. Diese Streifen sind in Abbildung 4-28 a) durch schwarze gestrichelte Linien gekennzeichnet, um ihre Sichtbarkeit zu verbessern. Zwei dieser Streifen sind parallel angeordnet, während der Dritte in einem spitzen Winkel zu ihnen steht. In Abbildung 4-28 b), in welcher nur die Verteilung des Stickstoffes dargestellt ist, sind diese drei streifenförmigen Anreicherungen nicht zu sehen. In der Probenmitte erscheint die Konzentration des Stickstoffes erhöht zu sein. Abbildung 4-29 c) zeigt die Isosurface mit einem Stickstoffgrenzwert von 8 at-%. Es ist deutlich eine Agglomeration von Ausscheidungen zu erkennen, welche sich an der Position der Streifen, welche in Abbildung 4-28 a) zu sehen sind, befinden. Zwischen diesen Agglomerationen von Ausscheidungen befinden sich weitere Ausscheidungen, welche ein plattenförmiges Erscheinungsbild haben. In Abbildung 4-29 a) sind alle Atome der 3D-Rückkonstruktion der Probe S630C dargestellt. Hier sind bei optischer Betrachtung keine Ausscheidungen erkennbar. Auch bei alleiniger Begutachtung der Stickstoffverteilung in Abbildung 4-29 b) ist keine inhomogene Verteilung zu sehen. In Abbildung 4-29 c) sind durch die Isosurface, die mit einem Grenzwert von 8 at-% erstellt wurde, kleine Ausscheidungen zu sehen. Diese reichern sich in der linken Hälfte des Probenvolumens an. Die Agglomeration der Ausscheidungen besitzt nicht die Regelmäßigkeit von jenen Anreicherungen in Abbildung 4-28 c). Allerdings ist in der linken unteren Hälfte der Abbildung 4-29 c) ein Trend zur Agglomeration in Plattenform erkennbar.

Die 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung der Probe S630D ist in Abbildung 4-30 zu sehen. In Abbildung 4-30 a) sind alle im Probenvolumen vorkommenden Atome gezeigt. In Abbildung 4-30 b) ist nur die Verteilung der Stickstoffatome dargestellt. Bei einer optischen Betrachtung der Stickstoffverteilung sind keine Anreicherungen beziehungsweise Entmischungen zu sehen. Erst die in Abbildung 4-30 c) dargestellten Isosurfaces mit einem Stickstoffgrenzwert von 8 at-% zeigen kleine homogen verteilte Ausscheidungen, welche eine elliptische Form besitzen.

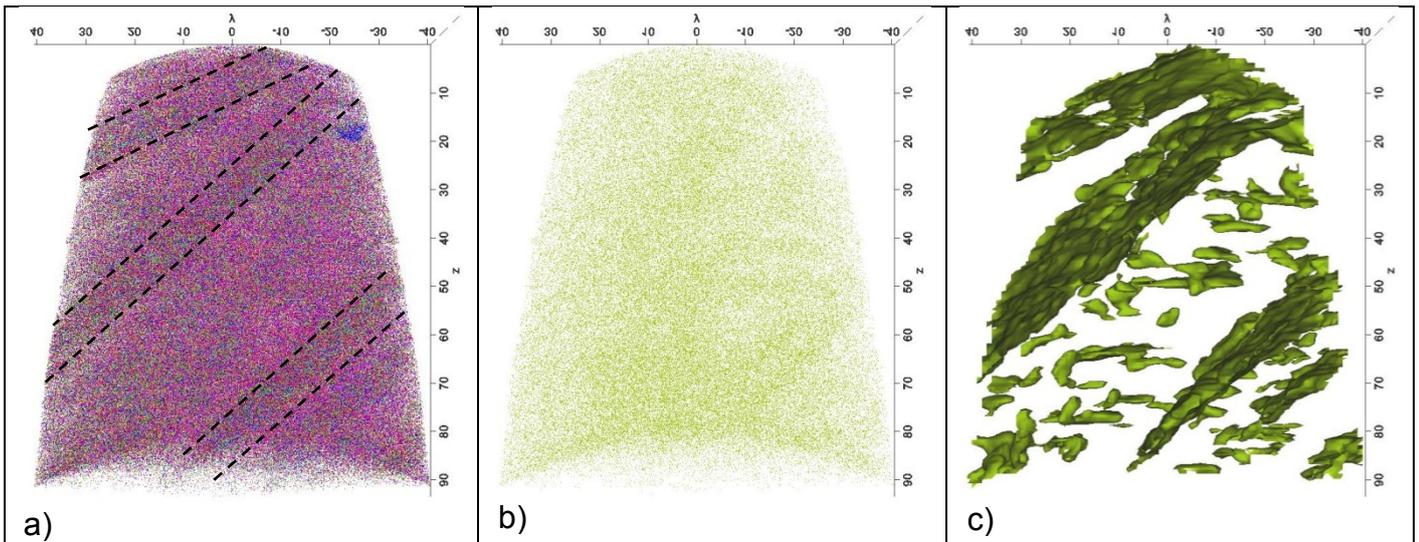


Abbildung 4–28: 3D-Rückkonstruktion innerhalb der Diffusionsschicht des Stahls S630B a) alle Atome b) N Atome c) N-Isosurface mit 8 at-%

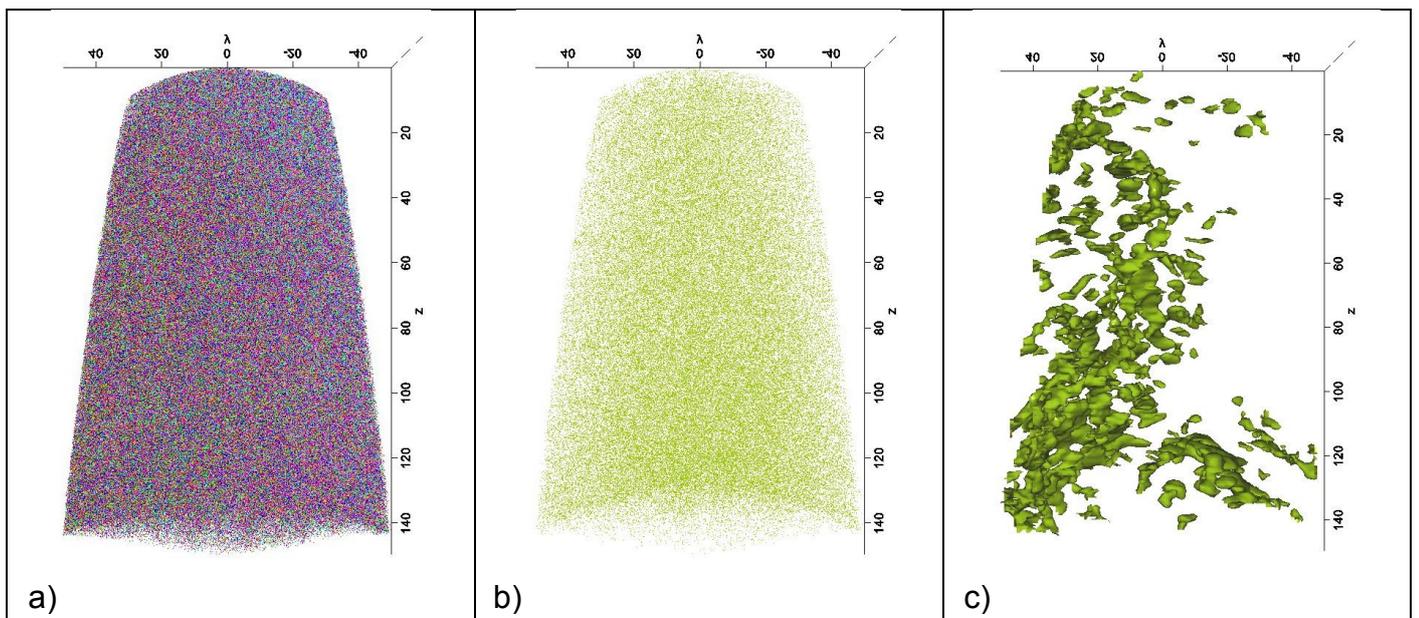


Abbildung 4–29: 3D-Rückkonstruktion innerhalb der Diffusionsschicht des Stahls S630C a) alle Atome b) N Atome c) N-Isosurface mit 8 at-%

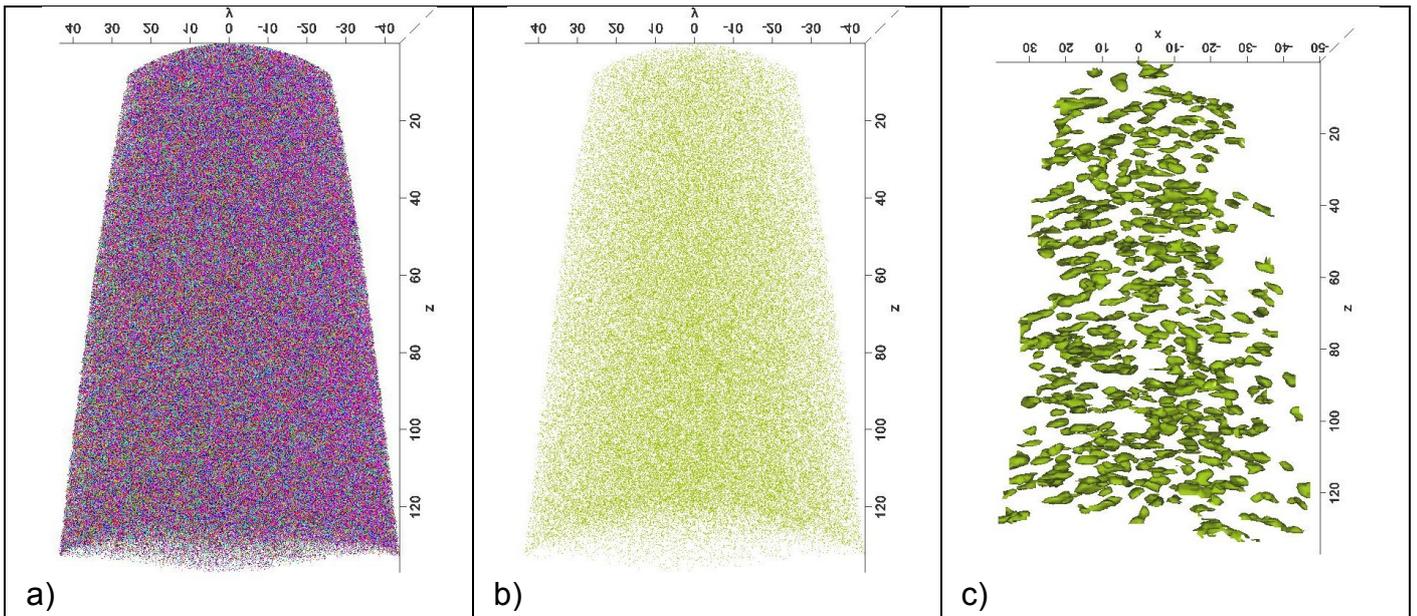


Abbildung 4–30: 3D-Rückkonstruktion innerhalb der Diffusionsschicht des Stahls S630D a) alle Atome b) N Atome c) N-Isosurface mit 8 at-%

Die Chemie der Ausscheidungen in der Diffusionsschicht im Schnellarbeitsstahl S630B wurde wiederum mithilfe von Proxigrammen näher betrachtet. Um festzustellen, ob sich die Chemie der großen in Streifen angeordneten Ausscheidungen von jenen zwischen den Streifen befindlichen unterscheiden, wurden sowohl ein Proxigramm der plattenförmigen Agglomeration an Ausscheidungen, siehe Abbildung 4-31 a), als auch ein Proxigramm einer kleineren isolierten Ausscheidung, welche sich zwischen den zwei Streifen befindet, erstellt, siehe Abbildung 4-31 b).

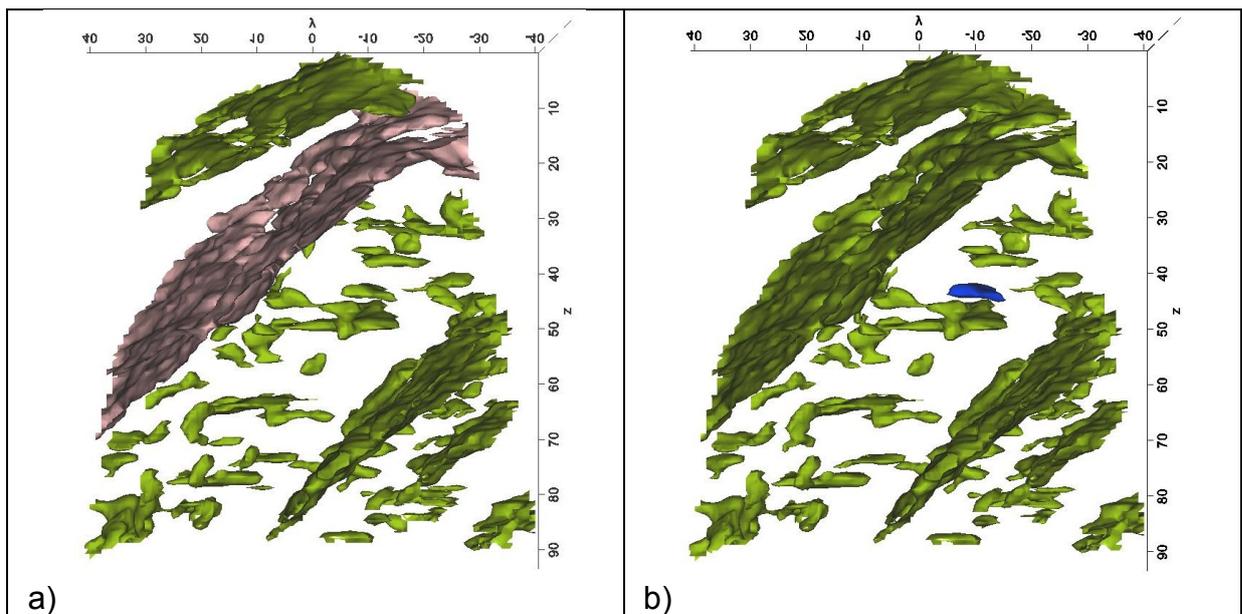


Abbildung 4–31: N-Isosurface mit 8 at-% der Probe S630B, Proxigramme wurden von der rosa bzw. blau gekennzeichneten Isosurface erstellt a) Proxigramm 1 b) Proxigramm 2

Abbildung 4-32 zeigt das Proxigramm 1, der in Abbildung 4-31 a) rosafarben gekennzeichneten Isosurface. Das Proxigramm 2 der in Abbildung 4-31 b) blau gekennzeichneten Isosurface ist in Abbildung 4-33 zu sehen. Die Konzentrationsverläufe der beiden Ausscheidungen sind sehr ähnlich. Sowohl in Proxigramm 1 als auch in Proxigramm 2 steigt die Konzentration an Chrom und Stickstoff innerhalb der Ausscheidung stark an. Die Stickstoffkonzentration beträgt innerhalb der Ausscheidung rund 21 at-% und die Chromkonzentration rund 26 at %. Die Konzentration von Molybdän steigt auf 10 at-%, von Vanadium auf 11,5 at-% und von Wolfram auf 4,6 at-%. Die Kohlenstoffkonzentration ist ebenfalls in der Ausscheidung erhöht, sie steigt auf 6 at-% an.

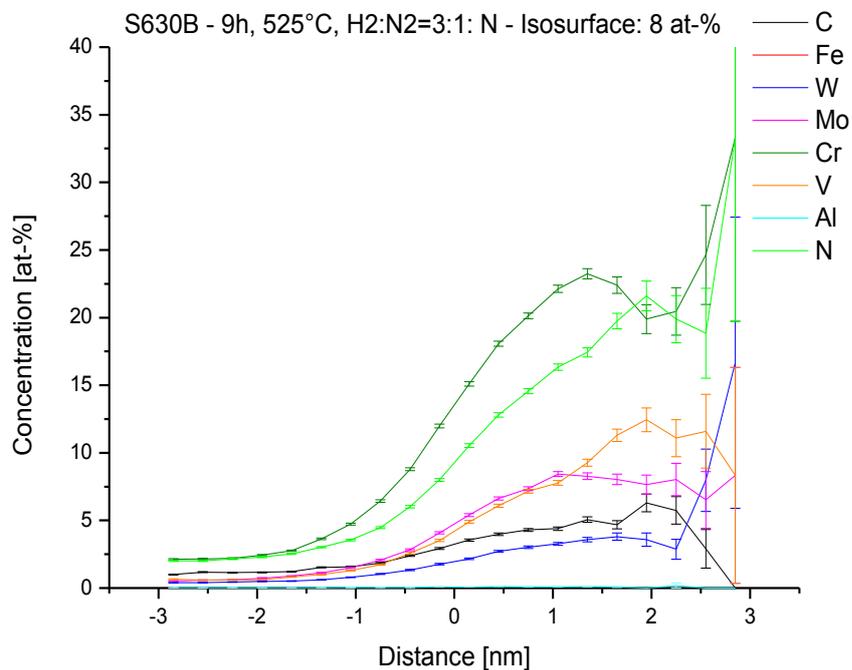


Abbildung 4–32: Proxigramm 1; Proxigramm der rosa gekennzeichneten Ausscheidung in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630B

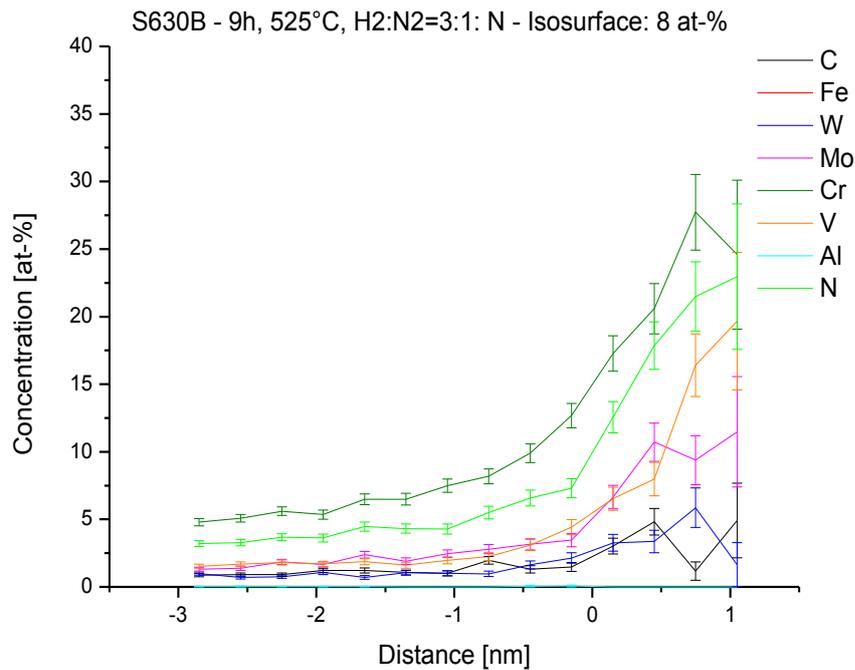


Abbildung 4–33: Proxigramm 2; Proxigramm der blau gekennzeichneten Ausscheidung in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630B

Abbildung 4-34 stellt das Proxigramm aller Ausscheidungen, welche im Probenvolumen des S630C vorhanden sind dar. Die Konzentration des Stickstoffs steigt auf 19 at-% und jene des Chroms steigt auf 22 at-% innerhalb der Ausscheidungen an. Vanadium, Molybdän und Wolfram sind ebenfalls in den Ausscheidungen mit 5 at-%, 6,7 at-% und 2,6 at-% angereichert. Auch ein Anstieg der Aluminiumkonzentration ist erkennbar. Das Proxigramm aller Ausscheidungen innerhalb der Probe des Stahles S630D ist in Abbildung 4-35 zu sehen. Die Konzentration von Stickstoff sowie Chrom steigt auf einen maximalen Wert von 15,9 at-% und 13 at-% an. Die Ausscheidungen enthalten auch noch die Legierungselemente Molybdän, Vanadium und Wolfram. Die Konzentration des Molybdäns beträgt in der Ausscheidung 2,7 at-%, jene des Vanadiums 3,7 at-% und jene des Wolframs 2 at-%. Die Aluminiumkonzentration steigt merklich in der Ausscheidung von 1,3 at-% auf 5,7 at-% an.

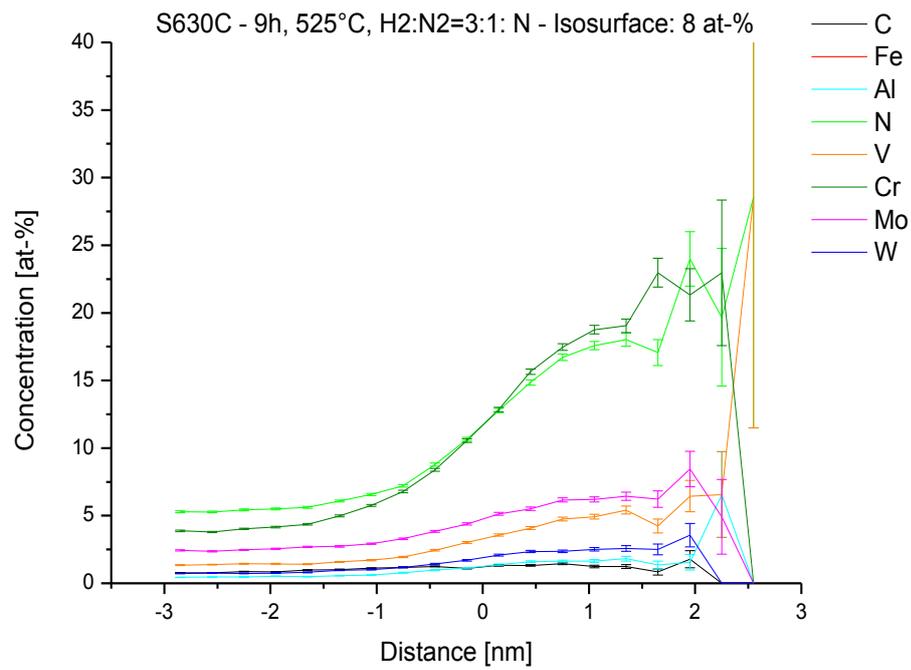


Abbildung 4–34: Proxigramm aller Isosurfaces in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630C

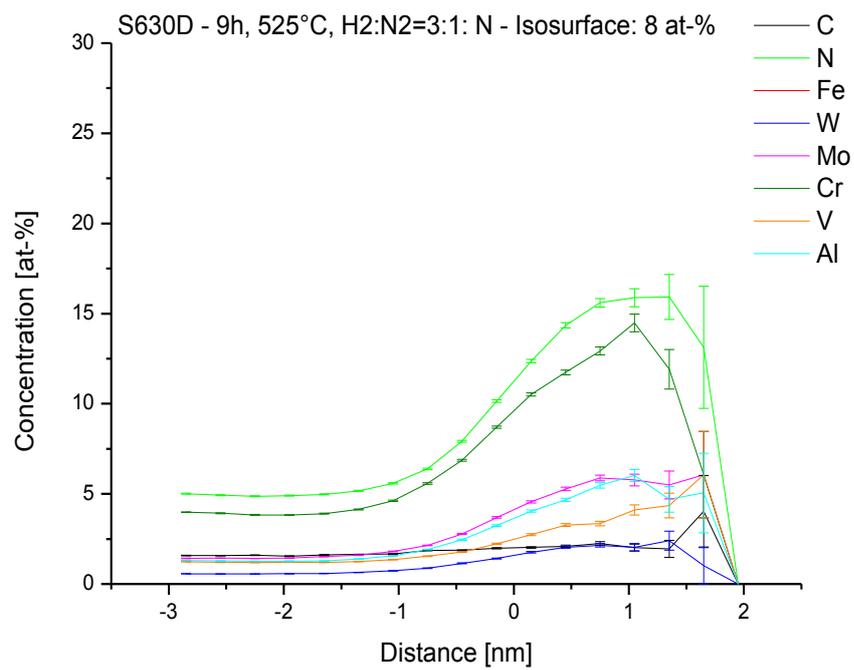


Abbildung 4–35: Proxigramm aller Isosurfaces in der Diffusionszone des nitrierten Stahls S630D

5 Diskussion

Im Folgenden werden die in Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse untereinander sowie mit der Literatur verglichen und diskutiert.

Durch Vergleich der lichtmikroskopischen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde veranschaulicht, dass der Aluminiumgehalt in einem Schnellarbeitsstahl sowohl einen Einfluss auf die Ausdehnung als auch die Ausbildung der Nitrierschicht hat. Mit erhöhtem Gehalt an Aluminium nahm die Dicke der Nitrierschicht ab (Abbildung 4-1, 4-2 und 4-4). Dies entspricht den in der Literatur gemachten Erfahrungen [5], [23]. Jedoch ergab eine rein optische Betrachtung der Ausdehnung der Nitrierschicht, dass die Schichtdicke beim Stahl S630C mit mittlerem Aluminiumgehalt wider Erwarten am geringsten war, siehe Tabelle 4-1. Dies könnte auf den in den Abbildungen 4-3 und 4-10 sichtbaren unregelmäßigen Bereich zurückzuführen sein. Der unregelmäßige Bereich im Schnellarbeitsstahl S630C könnte durch eine teilweise Randentkohlung entstanden sein. Die Entstehung dieses Bereiches könnte aber auch während des Nitrierprozesses stattgefunden haben. Ebenfalls bleibt unklar, ob die Entwicklung eines derartigen Bereichs mit dem Aluminiumgehalt in dieser Legierungsvariante zusammenhängt. Aus GDOES-Messungen, welche zur Bestimmung von Kohlenstoff- sowie Stickstofftiefenprofilen durchgeführt wurden, wurde ersichtlich, dass die Eindringtiefe des Stickstoffs, allerdings sehr wohl mit steigendem Aluminiumgehalt geringer wird (Abbildung 4-18). Nach Liedtke liegt die Ursache darin, dass nur derjenige Gehalt an Stickstoff weiterdiffundieren kann, der nicht lokal zur Bildung von Nitriden benötigt wird [8]. Daraus ist zu schließen, dass bei Legierungen mit höheren Aluminiumgehalten mehr Stickstoff in Form von Nitriden abgebunden wird, als bei niedriger legierten Varianten.

Um die Verbindungsschicht genauer zu charakterisieren wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen gemeinsam mit Röntgenanalysen durchgeführt. Die REM-Untersuchungen zeigten die unterschiedlichen Erscheinungsbilder der Verbindungsschichten der drei Schnellarbeitsstähle. Die Dicke der Verbindungsschicht nimmt wiederum mit steigendem Aluminiumgehalt ab. Die Anzahl und die Größe der Poren sind im aluminiumreichsten Stahl S630D am geringsten, dies wurde schon von R. Wiedemann et al. bei der Untersuchung von Einsatzstählen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten beobachtet [35]. Es wird vermutet, dass sich der Porensaum, der in Abbildung 4-11 zu sehen ist, an den ehemaligen Austenitkorngrenzen beim Schnellarbeitsstahl S630C als Konsequenz

aus dem unregelmäßigen Bereich bildete. Die XRD-Messungen zeigten, dass die Verbindungsschicht aus γ' -Nitrid besteht. Dabei wurde die Intensität der Peaks des Eisennitrids bei der Messung durch den steiler werdenden Einfall des Röntgenstrahls bei größeren Winkeln kleiner, da der unbeeinflusste Bereich der Probe mehr zur Beugung beiträgt. Die Bildung von γ' -Nitrid entspricht der in der Literatur angeführten Erwartung, dass bei einem Stickstoff- zu Wasserstoffverhältnis von 3 zu 1 die Ausscheidung von γ' -Nitrid unabhängig vom Gehalt an Aluminium in der Legierung begünstigt wird [14]. Die GDOES-Messungen zeigten den Aufstau von Kohlenstoff an der Grenzfläche von Verbindungsschicht zu Diffusionsschicht sowie von Diffusionsschicht zur unbeeinflussten Matrix (Abbildung 4-15, 4-16, und 4-17). Aus der Literatur ist bekannt, dass dieser Aufstau durch die entkohlende Wirkung der Atmosphäre beim Plasmanitrieren sowie dem verringerten Diffusionskoeffizienten in der Verbindungsschicht zustande kommt [18]. Der Aufstau des Kohlenstoffs an der Grenzfläche Verbindungsschicht zu Diffusionsschicht war beim Stahl S630D nicht zu erkennen (Abbildung 4-17). Es wird angenommen, dass sich kein Aufstau von Kohlenstoff an der Grenzfläche bilden konnte, da die Dicke der Verbindungsschicht mit einer Abmessung von 0,5 – 1 μm die Effusion des Kohlenstoffs nicht wesentlich behinderte. In Untersuchungen über das Plasmanitrieren wurde mehrfach bestätigt, dass eine dünne γ' -Nitrid-Schicht die Entkohlung nicht wesentlich behindert [18]. Ein zweiter Aufstau des Kohlenstoffs am Ende der Diffusionsschicht wurde bei allen drei Legierungsvarianten beobachtet. Die Höhe des Maximums war bei allen drei Stählen gleich, wie die Abbildungen 4-15, 4-16 und 4-17 zeigten. Laut Spies führt die durch die Ausscheidung von Nitriden herbeigeführte Gitterverzerrung zu einer erhöhten Löslichkeit des Kohlenstoffs in der martensitischen Matrix und der bevorzugten Diffusion des Kohlenstoffs im Zugspannungsfeld vor der Diffusionsfront des Stickstoffs [18], worauf die Entstehung des zweiten Maximums zurückgeführt wird. Die Auswirkungen der Kohlenstoffumverteilung auf die Karbide sowie die durch das Nitrieren neugebildeten Ausscheidungen wurden mit Hilfe einer Atomsonde untersucht. Die Atomsondenuntersuchungen im Material außerhalb der nitrierten Schicht zeigten Karbidausscheidungen. Diese besitzen einen hohen Gehalt an den Legierungselementen Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadium. Aufgrund ihrer Zusammensetzung sowie ihrem plattenförmigen Erscheinungsbild kann daraus geschlossen werden, dass es sich wahrscheinlich um M_2C -Karbide handelt. M_2C -Karbide wurden auch schon von Karagöz et al. sowie Fischmeister et al. in Schnellarbeitsstählen mittels APT untersucht [36], [37]. Ihre Beobachtungen zeigten eine deutliche Erhöhung der Legierungselemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadium in M_2C -Karbiden beim Schnellarbeitsstahl S600 (HS 6-5-2). Bei den Untersuchungen in der Diffusionsschicht des nitrierten Stahls konnten keine M_2C -Karbide mehr beobachtet werden. Es hat den Anschein, als hätte eine Umwandlung

der M_2C -Karbide und auch eine partielle Auflösung während des Nitrierprozesses stattgefunden. Vermutlich wurden durch den eindiffundierenden Stickstoff die M_2C -Karbide destabilisiert und in Nitride umgewandelt, wie es auch schon in der Literatur bei sekundären Sonderkarbiden in niedriglegierten Werkzeugstählen beobachtet wurde [18]. In der Probe des Stahls S630B waren Agglomerationen von Ausscheidungen sowie kleinere Ausscheidungen zwischen den plattenförmigen Agglomerationen zu sehen. Wie der Vergleich der Proxigramme der Agglomeration der Ausscheidungen (Abbildung 4-32) und der Ausscheidungen (Abbildung 4-33) zwischen den zwei Agglomerationen zeigte, handelt es sich dabei um Ausscheidungen mit annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen kann keinem bestimmten Nitrid zugeordnet werden. Die Konzentration an nitridbildenden Legierungselementen Chrom, Vanadium, Molybdän und Wolfram ist stark in den Ausscheidungen angereichert. Die Konzentration des Chroms ist neben der Stickstoffkonzentration am stärksten in den Ausscheidungen erhöht. Die Agglomeration der Ausscheidungen entstand wahrscheinlich an Martensitlattengrenzen. Es wurde vermutet, dass die Karbidstruktur sich während des Nitrierens teilweise auflöste und die Legierungselemente bei Temperaturen von 525°C genug Mobilität besaßen, um an die Lattengrenzen zu diffundieren, um dort Nitride zu bilden, hierzu wurden allerdings keine Literaturstelle gefunden. Bei den Stählen S630C und D wurde keine Agglomeration von Ausscheidungen an Lattengrenzen gefunden. Im Schnellarbeitsstahl S630C konnte ein Trend zur Agglomeration beobachtet werden. Hingegen waren die Nitride im Stahl S630D homogen im Probenvolumen verteilt. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Diffusionskoeffizient der karbid- und nitridbildenden Legierungselemente Wolfram, Molybdän, Chrom und Vanadium durch das Aluminium im Schnellarbeitsstahl verringert wird [3]. Aufgrund der geringeren Diffusion der Legierungselemente konnten die Legierungselemente in den aluminiumlegierten Stählen S630C und D wahrscheinlich nicht an die Martensitlattengrenzen diffundieren und sich dort vermehrt als Nitride ausscheiden, wie es bei der aluminiumfreien Variante S630B der Fall war. Da die Stabilität der M_2C -Karbide durch das Zulegieren von Aluminium verringert wurde [3], wurden vermutlich in den aluminiumlegierten Stählen zuerst die vorhandenen M_2C -Karbide aufgelöst und anschließend Nitride neugebildet. Die Proxigramme der Nitridausscheidungen in den Proben S630C (Abbildung 4-34) und D (Abbildung 4-35) bestätigten die Anwesenheit von Aluminium in den Nitriden. Obwohl Aluminium ein starker Nitridbildner ist, kam es zur Bildung von Mischnitriden, die keinem bestimmten Nitrid zugeordnet werden können. Die Bildung von Mischnitriden wie zum Beispiel $(\text{Al,Cr})\text{N}$ wurde in vielen Eisenbasiswerkstoffen beobachtet. $(\text{Al,Cr})\text{N}$ besaß meistens eine kubische Kristallstruktur, welche die Keimbildung in einer

kubischen Matrix erleichtert [20], [38]. Nach Lightfoot und Jack ist die Ausscheidung von Aluminiumnitrid wegen seiner hexagonalen Kristallstruktur in Eisenwerkstoffen erschwert und erfolgt deshalb bevorzugt an Versetzungen [39]. Deshalb wird vermutet, dass die Konzentration an Aluminium im Schnellarbeitsstahl S630D zur homogenen Verteilung der Nitride innerhalb der Matrix führte und die Agglomeration der Nitride im Schnellarbeitsstahl S630C behinderte. Die Messungen der Härteverläufe innerhalb der nitrierten Schichten zeigten die Steigerung der Härte mit zunehmendem Gehalt an Aluminium. Diese Beobachtung wurde auch schon in Untersuchungen beim Nitrieren von aluminiumhaltigen Warmarbeitsstählen gemacht [25]. Durch den Anstieg der Aluminiumkonzentration im Material, konnten mehr Nitride gebildet werden, wodurch es zu einer Steigerung der Härte kam. Die Verteilung der Nitride könnte ebenfalls einen Einfluss auf die Härtewerte haben. Mit steigendem Gehalt an Aluminium verteilten sich die Ausscheidungen homogen in der Matrix und bildeten keine Agglomeration an den Martensitlattengrenzen, wie es durch die Atomsondenuntersuchungen gezeigt wurde, weshalb es möglicherweise zu einer größeren Härtesteigerung bei den aluminiumhaltigen Stählen kam.

Abschließend sollte angemerkt werden, dass zur vollständigen Charakterisierung der Nitride, welche sich während des Nitrierens bilden, weitere systematische Atomsondenuntersuchungen an verschiedenen Stellen in der Diffusionszone sowie bei unterschiedlichen Nitrierzeiten durchgeführt werden sollten. Untersuchungen mittels eines Transmissionselektronenmikroskops könnten weiters bei einer exakteren Bestimmung der Zusammensetzung und der Kristallographie der Nitride helfen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde der Einfluss des Aluminiums auf das Nitrierverhalten von drei Schnellarbeitsstählen untersucht. Dafür wurden drei Legierungen herangezogen, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nur in ihrem Aluminiumgehalt unterschieden. Der Schnellarbeitsstahl S630B ist eine aluminiumfreie Variante, die Legierung S630C enthält 0,5 wt-% Aluminium und die aluminiumreichste Variante ist der Stahl S630D mit einem Aluminiumgehalt von 1 wt-%. Das Nitrieren wurde im Plasma durchgeführt und erfolgte für 9 Stunden bei 525°C und einem Wasserstoff- zu Stickstoffverhältnis von 3 zu 1. Die Ausdehnung der Nitrierschicht sowie die Ausbildung der Verbindungsschicht wurden mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop untersucht. Härteverläufe wurden mittels Mikrohärteprüfer erstellt, um den Einfluss des Aluminiums auf die Härtesteigerung und die Nitrierhärte tiefe zu bestimmen. Mit Hilfe von Atomsondentomographie wurden Ausscheidungen, die sich während des Nitrierprozesses bildeten, untersucht und mit Ausscheidungen im unnitrierten Material verglichen.

Durch die Auswertung der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass die Dicke der Diffusionsschicht wie auch die Dicke der Verbindungsschicht mit zunehmendem Gehalt an Aluminium abnimmt. Die Verbindungsschicht bestand in allen drei Fällen aus γ' -Nitrid (Fe_4N). Die Poren waren im Stahl mit mittlerem Aluminiumgehalt am stärksten ausgeprägt, allerdings wurde vermutet, dass dies mit einer teilweisen Randentkohlung zusammenhängt. Durch die Härteverläufe konnte gezeigt werden, dass die Härte innerhalb der Nitrierschicht mit steigendem Gehalt an Aluminium zunimmt und die Nitrierhärte tiefe sich durch Legieren mit Aluminium verringert. Dieser Zusammenhang stimmt auch mit den in der Literatur gefundenen Ergebnissen überein. Mittels Glimmentladungsspektroskopiemessungen wurden sowohl Stickstoff- als auch Kohlenstofftiefenprofile bestimmt, die ebenfalls den Einfluss des Aluminiums auf die Ausdehnung der Diffusionszone zeigten. Weiters konnte eine Kohlenstoffumverteilung innerhalb der nitrierten Randschicht bei allen drei Legierungsvarianten beobachtet werden. Diese Umverteilung des Kohlenstoffs ist auf die entkohlende Wirkung der Nitrieratmosphäre sowie auf die erhöhte Löslichkeit des Kohlenstoffs im Zugspannungsfeld vor der Diffusionsfront des Stickstoffs zurückzuführen.

Die Ausscheidungen innerhalb der Diffusionszone konnten mittels Atomsondenuntersuchungen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert

werden. Die Atomsondenuntersuchungen zeigten, dass sich die Ausscheidungen im aluminiumfreien Stahl an Grenzflächen anreichern. Es wird vermutet, dass sich die Ausscheidungen in dem aluminiumfreien Schnellarbeitsstahl aus den M_2C -Sekundärhärtekarbiden gebildet haben und nur teilweise neugebildet wurden. Im Schnellarbeitsstahl mit mittlerem Aluminiumgehalt wurde ebenfalls ein Trend zur Agglomeration beobachtet. Die aluminiumreichste Variante hingegen zeigte eine homogene Verteilung der Nitride im Probenvolumen. Die Ausscheidungen in den unterschiedlichen Legierungsvarianten sind vom gleichen Typ, konnten jedoch keinem bestimmten Nitrid zugeordnet werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse liegt die Vermutung nahe, dass Aluminium zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Nitride führt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Mayerhofer, *Skriptum zu Werkstoffkunde der Stähle*. Kapfenberg: , 2012.
- [2] R. Radis and E. Kozeschnik, "Kinetics of AlN precipitation in microalloyed steel," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 5, p. 055003, Jul. 2010.
- [3] Y. J. Li, Q. C. Jiang, Y. G. Zhao, and Z. M. He, "Behavior of Aluminium in M2 steel," *Scripta Materialia*, vol. 37, no. 2, pp. 173–177, Jul. 1997.
- [4] H. Spies, "Stand und Entwicklung des kontrollierten Gasnitrierens," in *Internationale Tagung Stickstoff in Metallen*, 1965, pp. 82–99.
- [5] H. Spies, "Eigenschaften," in *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*, D. Liedtke, U. Baudis, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, and H. Spies, Eds. Renningen: expert verlag, 2010, pp. 51 – 112.
- [6] W. Jentzsch and S. Böhmer, "Thermodynamische Betrachtungen zur Nitridbildung auf Eisen beim Gasnitrieren," in *Internationale Tagung Stickstoff in Metallen*, 1965, pp. 12–20.
- [7] A. Türk, O. Ok, and C. Bindal, "Structural characterization of fluidized bed nitrided steels," *Vacuum*, vol. 80, no. 4, pp. 332–342, Oct. 2005.
- [8] D. Liedtke, "Entstehung, Aufbau und Gefüge von Nitrierschichten," in *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*, D. Liedtke, U. Baudis, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, and H. Spies, Eds. Renningen: expert verlag, 2010, pp. 9–35.
- [9] H. Berns and W. Theisen, *Eisenwerkstoffe- Stahl und Gusseisen*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2008, pp. 225–227.
- [10] H. Spies, H. Berg, and H. Zimdars, "Fortschritte beim sensor kontrollierten Gasnitrieren und -nitrocarburieren," in *Internationale Tagung Stickstoff in Metallen*, 1965, pp. 122–130.
- [11] J. Fiedler, "Grundlagen für die Entwicklung eines Verfahrens zur plasmachemischen Vernichtung humanmedizinischer Abfallstoffe," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [12] T. auf dem Brinke, J. Crummenauer, R. Hans, and W. Ooppel, *Plasmagestützte Oberflächenveredelung*. München: verlag moderne industrie, 2006, pp. 4–67.
- [13] U. Huchel, "Plasmanitrieren," 2012. [Online]. Available: <http://www.plasmanitrieren.de/>.

- [14] U. Huchel, "Plasmanitrieren und -nitrocarburieren," in *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*, D. Liedtke, U. Baudis, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, and H. Spies, Eds. Renningen: expert verlag, 2010, pp. 171–189.
- [15] S. Pietzsch and S. Böhmer, "Nitridische Verbindungsschichten," in *Internationale Tagung Stickstoff in Metallen*, 1965, pp. 100–107.
- [16] D. Edelstahlwerke, "Informationen über Stahl für Metallografen," 2012. [Online]. Available: <http://metallograph.de/>.
- [17] D. Liedtke and R. Jönsson, *Wärmebehandlung: Grundlagen und Anwendungen für Eisenwerkstoffe*. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1998.
- [18] H. Spies, "Bildung und Wachstum von Nitrierschichten-Grundlagen," in *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*, D. Liedtke, U. Baudis, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche, and H. Spies, Eds. Renningen: expert verlag, 2010, pp. 37–49.
- [19] H. Eckstein and W. Lerche, "Untersuchungen zur Beschleunigung der Nitrierung in der Gasphase," in *Internationale Tagung Stickstoff in Metallen*, 1965, pp. 50 – 55.
- [20] A. R. Clauß, "Nitriding of Fe-Cr-Al alloys: nitride precipitation and phase transformation," Max-Planck-Institut, 2008.
- [21] S. S. Hosmani, R. E. Schacherl, and E. J. Mittemeijer, "Nitriding behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V alloys," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 7, pp. 2069–2079, Apr. 2005.
- [22] M. Keddam, M. E. Djeghlal, L. Barrallier, and R. Hadjadj, "A computer simulation of nitrogen profiles in Fe-V-N ternary system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 378, no. 1–2, pp. 163–166, Sep. 2004.
- [23] "Nitrierhärtetiefe-Modul Offline ECS-NHT," 2012. [Online]. Available: http://www.stange-elektronik.com/cms/front_content.php?idcatart=485&cms_idcatart=338&cms_idcat=100.
- [24] K. Gammer, S. Musser, and H. Hutter, "Characterization of the 3D-distribution of the components in Al-alloyed high speed steels with SIMS," *Applied Surface Science*, vol. 179, no. 1–4, pp. 240–244, Jul. 2001.
- [25] R. Schneider, H. Schweiger, G. Reiter, and V. Strobl, "Effects of different alloying elements on the hardness profile of nitrided hot-work tool steels," *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 151, no. 3, pp. 105–109, Mar. 2006.
- [26] T. F. KELLY and M. K. MILLER, "Atom probe tomography," *Review of scientific instruments*, vol. 78, no. 3.

- [27] F. a. Stevie, C. B. Vartuli, L. a. Giannuzzi, T. L. Shofner, S. R. Brown, B. Rossie, F. Hillion, R. H. Mills, M. Antonell, R. B. Irwin, and B. M. Purcell, "Application of focused ion beam lift-out specimen preparation to TEM, SEM, STEM, AES and SIMS analysis," *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, no. 5, pp. 345–351, May 2001.
- [28] D. V. S. Rao, K. Muraleedharan, and C. J. Humphreys, "TEM specimen preparation techniques," no. 320, pp. 1232–1244, 2010.
- [29] G. Roberts, G. Krauss, and R. Kennedy, *Tool Steels*. Materials Park: ASM International, 1998.
- [30] *Powder diffraction file 00-006-0696, international center for diffraction data, PDF-2*. 2007.
- [31] *Powder diffraction file 00-006-0627, international center for diffraction data, PDF-2*. 2007.
- [32] *Powder diffraction file 00-041-1351, international center for diffraction data, PDF-2*. .
- [33] *Powder diffraction file 00-007-0257, international center for diffraction data, PDF-2*. 2007.
- [34] O. C. Hellman, J. A. Vandenbroucke, D. Isheim, and D. N. Seidman, "Microscopy Microanalysis Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram," pp. 437–444, 2000.
- [35] R. Wiedemann, H. Oettel, and D. Bergner, "Ungewöhnliche Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren Al-legierter Stähle und ihre Ursache," in *Internationale Tagung Stickstoff in Metallen*, 1965, pp. 204–210.
- [36] S. Karagöz, H. F. Fischmeister, and H. Andren, "Microstructural changes during Overtempering of High-Speed Steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, pp. 1631–1640, 1992.
- [37] H. F. Fischmeister, S. Karagöz, and H. Andren, "An Atom Probe Study of secondary hardening in High Speed Steels," *Acta metall.*, vol. 36, no. 4, pp. 817–825, 1988.
- [38] V. Massardier, V. Guétaz, J. Merlin, and M. Soler, "Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium-killed steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 355, no. 1–2, pp. 299–310, Aug. 2003.
- [39] B. J. Lightfoot and D. H. Jack, "Kinetics of nitriding with and without white-layer formation," in *Heat Treatment '73*, 1975, pp. 59–65.