



Bewertung und Weiterentwicklung von Charakterisierungsmethoden für mehrphasige Nitrid-Verbindungsschichten

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
Universität Bremen

zur Erlangung des Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Michaela Sommer

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Fechte-Heinen

Prof. Dr.-Ing. habil. Sebastian Weber (Ruhr-Universität Bochum)

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2024

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Wärmebehandlung der Hauptabteilung Werkstofftechnik am Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT in Bremen. Die Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Rahmen des Forschungsprojekts mit dem Kurztitel „Verbindungsschichtdesign für tragfähigkeitsoptimierte Zahnflanken“ durchgeführt. Das IGF-Vorhaben 20067 N wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Fechte-Heinen, der als Erstgutachter meine Arbeit betreut hat. Ich bedanke mich herzlich für die fachliche und persönliche Unterstützung und sein Vertrauen in mich.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber danke ich für die sorgfältige Begutachtung meiner Arbeit als Zweitgutachter in meinem Promotionsverfahren.

Meinem Abteilungsleiter Herrn Dr.-Ing. Matthias Steinbacher möchte ich für seine zuverlässige fachliche und persönliche Unterstützung danken.

Meiner Arbeitsgruppenleiterin PD Dr.-Ing. habil. Stefanie Hoja möchte ich insbesondere für ihre umfassende Betreuung danken. Der regelmäßige fachliche Austausch, die kompetente Durchsicht meiner Manuskripte und die sowohl motivierenden als auch ermutigenden Gespräche haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die kontinuierliche Unterstützung und die ausgesprochen angenehme Zusammenarbeit während meiner Zeit am Leibniz-IWT möchte ich allen Mitarbeitenden der Abteilung Wärmebehandlung danken, insbesondere M. Sc. Anna Strauch, M. Sc. Gabriel Ebner, Dr.-Ing. Holger Surm, M. Sc. Tim Oelker und Dr.-Ing. Martin Hunkel. Ich bedanke mich herzlich für erfrischende Diskussionen, kritische Anmerkungen und konstruktive Hinweise bei Probevorträgen sowie dem Korrekturlesen von Manuskripten.

Besonders möchte ich mich bei allen Mitarbeitenden der Härterei, der Metallographie, der Werkstatt und der physikalischen Analytik des IWT für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten bedanken.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Freunden und Bekannten, die mich in einer herausfordernden Zeit unterstützt haben und in mir das entscheidende Selbstvertrauen, den Mut und den Ehrgeiz zur Finalisierung der Arbeit befeuert haben.

Für Michaela.

Zusammenfassung

Die durch ein Nitrieren in der Randschicht eines Eisenwerkstoffs entstehende Verbindungsschicht ist entscheidend für die Langlebigkeit mechanisch beanspruchter Bauteile. Eine Verbindungsschicht entsteht durch ein Ausscheiden von Nitriden, die im Randbereich, wo die Stickstoffkonzentration am höchsten ist, eine geschlossene Schicht bilden. Die technologischen Eigenschaften der Verbindungsschicht stehen in direktem Zusammenhang mit ihrem Aufbau und der Phasenzusammensetzung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Methoden zur Quantifizierung der Nitridphasen, um eine genauere Beschreibung der Verbindungsschicht zu erreichen. Um ein breites Spektrum an Verbindungsschichten untersuchen zu können, werden im ersten Teil der Arbeit in geregelten Nitrierprozessen an den Nitrier- und Vergütungsstählen Verbindungsschichten unterschiedlicher Zusammensetzung gezielt eingestellt. Im zweiten Teil der Arbeit werden unterschiedliche analytische Methoden angewendet, um die Verbindungsschicht umfassend zu charakterisieren. Mittels der Sonderätzung eines Querschliffs mit einem Nitrid anfärbenden Ätzmittel in Kombination mit einer Bildanalyse wird die Phasenzusammensetzung von Mischschichten zuverlässig ermittelt. Tendenzen über die Nitrid-Verteilung in der Verbindungsschicht im kompakten Bereich werden darüber hinaus durch Härteverläufe sichtbar gemacht. Struktur und Aufbau des Porensaums werden durch eine dreidimensionale Röntgenmikroskopie charakterisiert. Hierdurch wird eine quantitative Aussage über die Größenverteilung der Poren ermöglicht. Daneben wird ein qualitativer Einblick über die Verortung der verschieden ausgeprägten Poren in der Verbindungsschicht erhalten. Die Zuverlässigkeit bei der Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Verbindungsschichten, wie der Bruchzähigkeit durch eine Anwendung der *Palmqvist*-Methode, wird durch eine Optimierung der Probenpräparation gesteigert. Gesteigerte Gebrauchseigenschaften durch ein vielversprechendes Verbindungsschichtdesign mit einem ausreichend ausgeprägten Porensaum werden über Tragfähigkeitsuntersuchungen an nitrierten Zahnrädern nachgewiesen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen des Nitrierens und Nitrocarburierens	3
2.1	Nitrieren von Eisenwerkstoffen	3
2.1.1	Die Diffusionsschicht	3
2.1.2	Die Verbindungsschicht	7
2.2	Technologische Eigenschaften der Verbindungsschicht	11
2.3	Grundlagen der Herstellung von Verbindungsschichten	14
2.3.1	Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren	14
2.3.2	Gasnitrieren und -nitrocarburieren im Niederdruck	17
2.3.3	Plasmanitrieren und -nitrocarburieren	18
2.4	Methoden zur Charakterisierung von Verbindungsschichten	20
2.4.1	Metallographische Charakterisierungsmethoden	21
2.4.2	Physikalisch-chemische Charakterisierungsmethoden	26
2.4.3	Technologische Charakterisierungsmethoden	31
3	Diskussion der Ergebnisse der Publikationen	35
3.1	Herstellung definierter Verbindungsschichten	36
3.2	Ermittlung der Phasenzusammensetzung und -verteilung	38
3.2.1	Qualitative Charakterisierung mittels Sonderätzungen	38
3.2.2	Quantitative Charakterisierung durch die Kombination aus Sonderätzung und Bildanalyse	39
3.2.3	Charakterisierung über Härteverläufe innerhalb der Verbindungsschicht durch instrumentierte Eindringprüfung	40
3.3	Charakterisierung des Porensaums	42
3.3.1	Qualitative Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und 3D-Röntgenmikroskopie	42
3.3.2	Quantitative Charakterisierung mittels 3D-Röntgenmikroskopie	43
3.4	Mechanische Eigenschaften anhand technologischer Prüfmethoden	43
3.4.1	Bruchzähigkeit mittels <i>Palmqvist</i> -Methode	43
3.4.2	Verschleißverhalten mittels Tragfähigkeitsuntersuchungen	45
4	Zusammenfassung und Ausblick	47
5	Kumulativer Teil der Dissertation	49
	Anhang I: Variation of the Compound Layer Structure by Controlled Gas Nitriding and Nitrocarburizing	52

Anhang II: Investigation of Compound Layer Structures after Nitriding and Nitrocarburizing of Quenched and Tempered Steels	71
Anhang III: Microscopic Characterization of Compound Layers	72
Anhang IV: Surface Preparation and Characterization of Nitride Compound Layers using Hardness Indentation and the Palmqvist Method	73
Anhang V: Optimized Compound Layer Design for Highly Loaded Nitrided Gears	101
Literaturverzeichnis	103

Abkürzungsverzeichnis

BSE	Rückstreuelektronen
CL	Verbindungsschicht
CLT	Verbindungsschichtdicke
CLT_p	Porensaumdicke
DZ	Diffusionsschicht
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FOV	Field of View
GDOES	Glimmentladungsemissionsspektrometrie
K_C	Kohlungskennzahl
K_N	Nitrierkennzahl
NHD	Nitrierhärteiefe
OES	Optical Emission Spectroscopy
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktion
XRM	Röntgenmikroskopie

1 Einleitung und Motivation

Das Nitrieren wird industriell hauptsächlich zum Anreichern der Randschicht von Eisenwerkstoffen mit Stickstoff genutzt, um eine Härtesteigerung im Rand zu erzielen [20]. Das Anreichern der Randschicht eines Werkstücks mit Stickstoff hat die Bildung einer nitrierten Zone zur Folge, deren Mikrostruktur sich in die Bereiche Verbindungsschicht (CL) (engl. Compound Layer) und Diffusionsschicht (DZ) (engl. Diffusion Zone) unterteilen lässt. Die Verbindungsschicht enthält neben Nitriden weiterhin Carbide und Carbonitride, sowie auch alle anderen Ausscheidungen des Ausgangszustands. Da zwischen dem Aufbau und der Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht und deren technologischen Eigenschaften ein direkter Zusammenhang besteht, ist eine genaue Kenntnis des Verbindungsschichtaufbaus von großer Bedeutung, wenn es um die gezielte Einstellung der Randschichteigenschaften mit Hilfe des Nitrierens geht.

Die Charakterisierung der Verbindungsschicht hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung und der Phasenverteilung ist an technischen Legierungen sehr komplex, da die Verbindungsschicht neben den Eisen-Nitridphasen zusätzlich aufgrund des Kohlenstoffgehalts sowohl Carbonitride als auch Nitride und Carbide der Legierungselemente enthält. Der Anteil und die Verteilung dieser Phasen innerhalb der Verbindungsschicht sind durch die Nitrierbedingungen beeinflussbar. Das Thema ist von wissenschaftlicher Relevanz, da es bis zum heutigen Stand keine allgemeine Empfehlung zur Charakterisierung von Phasenbestandteilen und Porensaum von Verbindungsschichten gibt. Viele gebräuchliche Analysemethoden ermöglichen nur eine eingeschränkte qualitative Beschreibung der Verbindungsschichteigenschaften.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Methoden zur Quantifizierung der Nitridphasen und des Porensaums, um eine genauere Beschreibung der Verbindungsschicht zu erreichen. Aus den gewonnenen Erkenntnissen folgt ein eingehenderes Verständnis der Gebrauchseigenschaften der Verbindungsschicht. Im Rahmen von fünf Einzelpublikationen, in denen verschiedene Charakterisierungsmethoden weiterentwickelt und bewertet werden, leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zum Erkenntnisgewinn in der Werkstoffwissenschaft. Um ein breites Spektrum an Verbindungsschichten untersuchen zu können, wurden zunächst in geregelten Nitrierprozessen an Nitrier- und Vergütungsstählen Verbindungsschichten unterschiedlicher Zusammensetzung gezielt eingestellt [111]. Bei der Charakterisierung der Verbindungsschichten wurden anschließend sowohl metallographische und mikroskopische Methoden, als auch physikalisch-chemische Methoden

angewandt und hinsichtlich ihrer Aussagekraft bewertet und weiterentwickelt [112], [113]. Mittels technologischer Methoden konnte ein abweichendes Gebrauchsverhalten unterschiedlicher Verbindungsschichten nachgewiesen werden [110], [114].

2 Theoretische Grundlagen des Nitrierens und Nitrocarburierens

2.1 Nitrieren von Eisenwerkstoffen

Nitrierschichten werden durch eine Wärmebehandlung, dem Nitrieren oder Nitrocarburieren, erzeugt und dienen dazu Bauteileigenschaften zu verbessern. Das Nitrieren ist ein beanspruchungsorientiertes und thermochemisches Wärmebehandlungsverfahren, das gegenüber anderen Verfahren, wie dem Aufkohlen, einige Vorteile mit sich bringt.

Die Gebrauchseigenschaften nitrierter Bauteile wie Verschleiß-, Korrosions- und Festigkeitseigenschaften werden in unterschiedlichem Maße durch die Nitrierschicht, bestehend aus Diffusions- bzw. Verbindungsschicht, erreicht. Zum gesteigerten Festigkeitsverhalten nitrierter Bauteile gehört eine verbesserte Schwingfestigkeit, eine geringere Kerbempfindlichkeit, eine gesteigerte Warmfestigkeit (bis zur eingesetzten Nitriertemperatur) und das Vorhandensein von durch das Nitrieren entstandenen Druckeigenstressungen. Das Verfestigungsverhalten wird hierbei im überwiegenden Maße von der Diffusionsschicht beeinflusst. Eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegenüber neutralen Salzlösungen, atmosphärischer Korrosion, sowie Lochkorrosion wird durch eine fehlerfreie Verbindungsschicht erreicht. Daneben führt eine vorhandene Verbindungsschicht, durch ihre hohe Härte von $> 1000 \text{ HV } 0,1$ [117], zu einer gesteigerten abrasiven Verschleißbeständigkeit und darüber hinaus zu einer erhöhten chemischen Beständigkeit. Das adhäsive Verschleißverhalten nitrierter Bauteile kann mit einem geringeren Reibkoeffizienten und einer geringeren Adhäsionsneigung, bewirkt durch die Verbindungsschicht, erklärt werden.

Eine Übersicht über die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau und den Eigenschaften der Nitrierschicht zeigt die Tabelle 1. Aus der Aufstellung geht hervor, dass für ein optimales Gebrauchsverhalten unterschiedliche Nitrierschichten benötigt werden. Diese können abhängig von der vorgesehenen Beanspruchung in Aufbau und Zusammensetzung variiert werden, um ein optimales Gebrauchsverhalten zu erzielen.

2.1.1 Die Diffusionsschicht

Die Nitrierschicht entsteht durch die Eindiffusion von Stickstoff in den Rand eines Werkstoffs – meist auf Eisenbasis. Es handelt sich hierbei keinesfalls um eine Beschichtung, die auf der Oberfläche aufgebracht ist, sondern um eine Änderung des Zustands des am Rand befindlichen Eisengitters durch Stickstoffeindiffusion und der damit zusammen-

Tabelle 1: Beanspruchungsgerechte Nitrierschichten nach [117].

Beanspruchung	Verbindungsschicht (CL)		Diffusionsschicht (DZ)
	Typ	Dicke	
Abrasion	$\varepsilon(\gamma')$ -ox, $\varepsilon(\gamma')$ ohne CL	$> 10 \mu\text{m}$	untergeordnet hohe Randhärte
Adhäsion	$\varepsilon(\gamma')$, γ'	$> 10 \mu\text{m}$	untergeordnet
flüssiger Metallangriff	$\varepsilon(\gamma')$ -ox	$> 10 \mu\text{m}$	untergeordnet
Kontaktermüdung	$\varepsilon(\gamma')$, γ' , ohne CL	$< 10 \mu\text{m}$	hohe Randhärte > 600 HV 0,1 NHD > 0,35 mm Tiefe der Randhärte > 0,15 mm hohe Zähigkeit hohe Druck- Eigenspannungen
Tribooxidation	uneinheitlich	-	uneinheitlich
Korrosion	$\varepsilon(\gamma')$ -ox, $\varepsilon(\gamma')$	ca. $20 \mu\text{m}$	untergeordnet
Ermüdung	untergeordnet	-	große NHD hohe Randhärte hohe Kernhärte hohe Zähigkeit hohe Druck- Eigenspannungen
Thermische Beanspruchung	untergeordnet	-	hohe Randhärte > 1000 HV 0,1

hängenden Änderung des Lösungsvermögens für Stickstoff innerhalb des Eisengitters (siehe Abbildung 1) [28]. Nitrierschichten werden in der Regel in Stählen hergestellt, die unterschiedliche Gefügebestandteile, Legierungselemente und Kohlenstoffgehalte haben können. Diese Eigenschaften des Grundwerkstoffs nehmen Einfluss auf die gebildete Nitrierschicht. Eine Nitrierschicht besteht immer aus einer Diffusionsschicht und ggfs. einer Verbindungsschicht, deren Existenz und Ausbildung vom Nitrierprozess abhängig ist [104].

Bei der Eindiffusion von Stickstoff wird dieser bei unlegierten Stählen zunächst interstitiell in den Oktaederlücken des α -Eisens gelöst. Die Löslichkeit des Stickstoffs im α -Eisen ist begrenzt und abhängig von der Temperatur. Das Lösungsvermögen für Stickstoff im

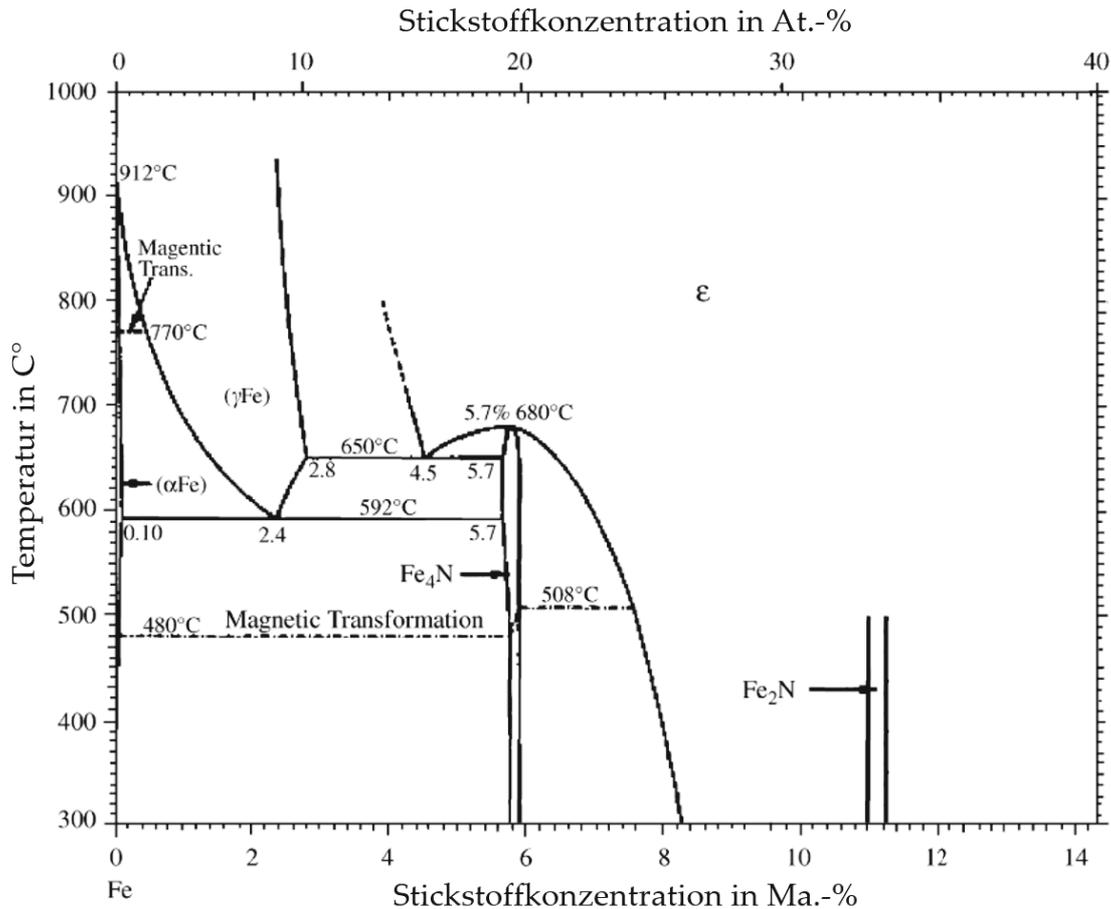


Abb. 1: Zweistoff Zustandschaubild Eisen-Stickstoff nach [127], in Anlehnung an das Fe-NH₃-Gleichgewicht.

Eisen wird beim Nitrieren sowohl während des Prozesses bei Behandlungstemperatur als auch beim Abkühlen bewusst überschritten. Das abgesenkte Lösungsvermögen wird mit der Ausscheidung von Nitriden bis in die Tiefe der Randschicht kompensiert. Beim Abkühlen sind einige dieser Nitride nicht mehr stabil und zerfallen in weniger stickstoffreiche Nitride oder/und bilden molekularen Stickstoff (N₂) und infolge dessen Poren. Die Nitridausscheidungen und der interstitiell gelöste Stickstoff bilden die sogenannte Diffusionsschicht.

Bei niedriglegierten Stählen scheiden sich bei langsamer Abkühlung in den Ferritkörnern Nitride mit einer Länge bis zur Ferritkorngröße aus (siehe Abbildung 2). Zu erkennen sind die Nitride im Schliff an ihrem nadelförmigen Erscheinungsbild. Die Eindringtiefe des Stickstoffs kann an der Breite dieser Nadelzone abgeschätzt werden und steht gleichzeitig für die Dicke der Diffusionsschicht, die mehrere hundert Mikrometer betragen kann.

Bei legierten Stählen scheiden sich schon während des Nitrierprozesses und unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit submikroskopisch feine Nitridausscheidungen aus.

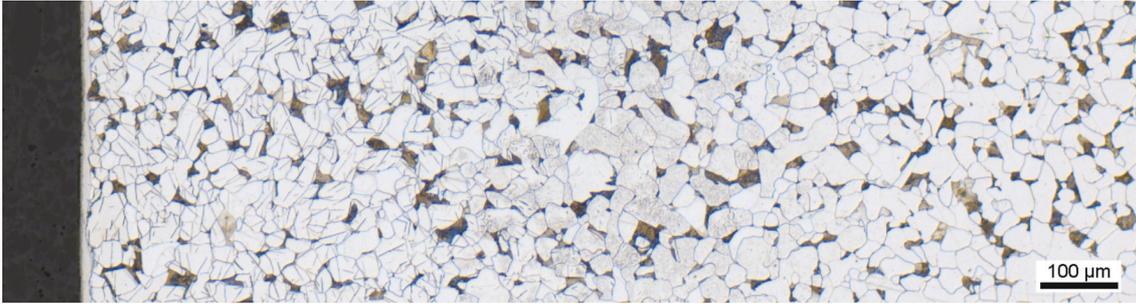


Abb. 2: Diffusionsschicht eines normalisierten Vergütungsstahls C15, nitriert bei 520 °C, 42 h und $K_N = 3,0 \text{ bar}^{-1/2}$ (Ätzung: 3 %ige alkoholische HNO_3). Untersuchung im Rahmen von [115].

Die Ursache besteht in dem Vorhandensein von Stickstoff-abbindenden Legierungselementen (Aluminium, Chrom, Titan, Vanadium, u.a.), die dazu neigen mit Stickstoff eine Verbindung einzugehen. Zumeist sind diese Legierungselemente für die Korrosionsbeständigkeit des Stahls verantwortlich und müssen hierzu in gelöster Form vorliegen. Die Verbindungsbildung der Legierungselemente mit Stickstoff hat demnach eine verringerte Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffs zur Folge, was den Bereich der Ausscheidungen in der Matrix deutlich angreifbarer gegenüber Ätzungen macht. In der Abbildung 3 ist der Bereich der Diffusionsschicht durch eine Nital-Ätzung sichtbar gemacht. Alle nitridbildenden Legierungselemente sind zugleich Karbidbildner, mit Ausnahme von Aluminium. Deshalb können diese beim Nitrieren sowohl im Ferrit gelöst als auch als Sondercarbide bzw. legierter Zementit $(\text{FeM})_3\text{C}$ vorliegen. Der beim Nitrieren aufgenommene Stickstoff konkurriert mit dem im Grundwerkstoff vorhandenen Kohlenstoff und ist in der Lage diesen aus dem Zementit bzw. aus den Carbiden zu verdrängen. Der frei gewordene Kohlenstoff diffundiert in Bereiche niedriger Kohlenstoffkonzentration oder scheidet sich an einer anderen Stelle wieder als Carbide aus. Die Aktivität des Kohlenstoffs ist in der Diffusionsschicht wesentlich höher als in der Verbindungsschicht, was einen Aufstau des Kohlenstoffs an der Grenzfläche zwischen Diffusions- und Verbindungsschicht bewirkt [93].

Die weitere Erhöhung der Stickstoffkonzentration in der Randschicht des Eisenwerkstoffs bedeutet, dass das Löslichkeitsvermögen für den Stickstoff im α -Eisen noch weiter überschritten wird. Die Matrix beginnt sich umzuwandeln, indem sich erste Keime des kubisch-flächenzentrierten γ' - Fe_4N Nitrids bilden. Handelt es sich um das Zweistoffsystem Eisen-Stickstoff besitzt das γ' -Nitrid bei ca. 680 °C einen stöchiometrischen Stickstoffgehalt von 5,88 Ma.-%, entsprechend Fe_4N [62]. Da in technischen Werkstoffen immer ein gewisser Anteil an Kohlenstoff vorhanden ist wird dieser, wenn auch nur in geringen Men-



Abb. 3: Diffusionsschicht eines vergüteten Nitrierstahls 31CrMoV9, nitriert bei 570 °C, 14 h und $K_N = 1,0 \text{ bar}^{-1/2}$ (Ätzung: 3 %ige alkoholische HNO_3). Untersuchung im Rahmen von [115].

gen, vom γ' -Nitrid aufgenommen, so dass streng genommen von γ' - $\text{Fe}_4(\text{N,C})$ gesprochen werden kann.

Eine weitere Verbindung, welche sich bei höheren Stickstoffgehalten bildet, ist das ϵ - $\text{Fe}_3(\text{N,C})_{1-x}$ (Carbo)Nitrid. Im Zweistoffsystem Eisen-Stickstoff hat das ϵ -Nitrid einen Stickstoffgehalt von 7,7 Ma.-% bis 11,1 Ma.-%, entsprechend Fe_{2-3}N [62]. Es hat eine hexagonale Gitterstruktur und das in technischen Werkstoffen entsprechende ϵ -Carbonitrid ϵ - $\text{Fe}_3(\text{N,C})_{1-x}$ kann aufgrund seiner differenten Stapelfolge [33], [69] neben Stickstoff auch mehr Kohlenstoff aufnehmen als die γ' -Phase. Demnach hat das Vorhandensein von viel Kohlenstoff in der stickstoffreichen Matrix eine stabilisierende Wirkung für die ϵ -Phase. Die Abbildung 4 zeigt die Gitterstrukturen der beiden beschriebenen Nitride und die Lage der Fremdatome innerhalb der Elementarzelle.

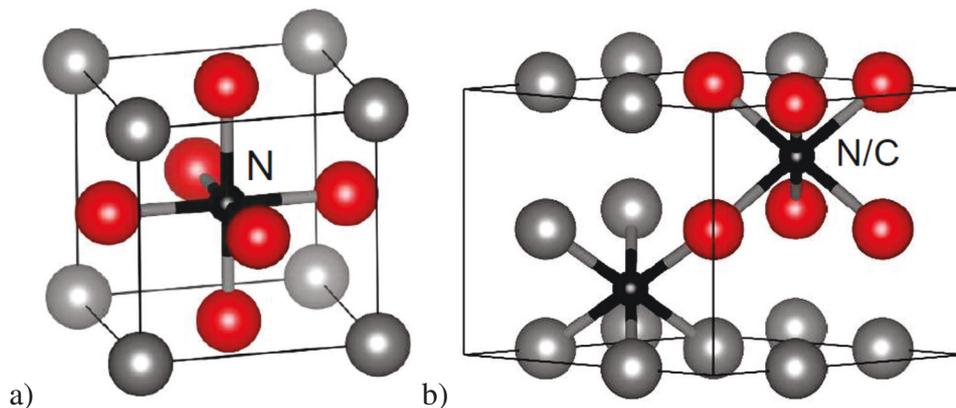


Abb. 4: Gitterstrukturen des a) γ' -Nitrids und des b) ϵ -Nitrids (Inhalt des Vortrags FA3-Sitzung von Prof. Leineweber zu [52]).

2.1.2 Die Verbindungsschicht

Die Verbindungsschicht bildet sich zusammenfassend bei fortschreitender Erhöhung der Stickstoffkonzentration simultan zur Bildung der Diffusionsschicht, da diese während des

Verbindungsschichtwachstums ebenfalls weiter wächst. Auch die Verbindungsschicht entsteht durch Nitridausscheidungen, indem die Nitride in Oberflächennähe eine geschlossene Schicht bilden. Die Verbindungsschicht ist durch die höhere Korrosionsbeständigkeit der Nitride gegenüber der gängigen Nital-Ätzung (Tabelle 3) im Schliff gut erkennbar, was noch durch die Anwendung geeigneter selektiver Ätzmittel optimiert werden kann.

Phasenzusammensetzung Aus Keimbildungsgründen entstehen bei der Verbindungsschichtbildung nach kurzer Nitrierdauer an den Korngrenzen von reinem Eisen erste γ' -Nitride, wenn eine Stickstoffkonzentration von ca. 6 Ma.-% erreicht wird (siehe Abbildung 1). Im weiteren Verlauf vergrößern sich die Keime sowohl in lateraler Richtung als auch in die Tiefe. Wird weiter Stickstoff aufgenommen, entstehen ab ca. 7,7 Ma.-% Stickstoff ε -Nitride im oberen Rand. Die weitere laterale Ausbreitung der Nitride führt zu einer geschlossenen Verbindungsschicht. Der Vorgang der Verbindungsschichtbildung ist in der Abbildung 5 schematisch wiedergegeben.

Bei technischen Werkstoffen konkurrieren die Legierungselemente mit Eisen um den Stickstoff als Partner bei der Verbindungsbildung. Dabei wird noch zwischen den Legierungselementen mit hoher Me-N-Wechselwirkung wie Chrom, Vanadium und Titan unterschieden, bei derer Existenz Eisen, abhängig von der vorhandenen Stickstoffkonzentration, nur eine geringe Chance hat mit Stickstoff eine Verbindung einzugehen [67]. Hier scheiden sich unmittelbar Legierungselementnitride aus und ermöglichen so indirekt die anschließende Keimbildung von Eisennitriden bei weiterer Stickstoffaufnahme, indem diese nicht mehr mit Eisen um den Stickstoff konkurrieren. Bei Legierungselementen mit niedriger Me-N-Wechselwirkung wie Aluminium, Silizium und Molybdän wird die Bildung von Eisennitriden verzögert, was zum Wachstum von plattenförmigen Eisennitriden führen kann [67]. Erst wenn die Ausscheidung von Legierungselementnitriden vollständig abgeschlossen ist, reichert sich der Stickstoff in der Ferritmatrix wieder an, bis beim Überschreiten der Löslichkeit Eisennitride ausgeschieden werden. Daher nimmt die Bildung von Eisennitriden in technischen Werkstoffen mehr Zeit in Anspruch als in reinem Eisen [39], [40]. Im Vergleich zum reinen Eisen sind die Verbindungsschichten technischer Werkstoffe komplexer aufgebaut, da sie neben den Eisen-Nitrid-Phasen ε und γ' , Carbonitride sowie Nitride und Carbonitride der Legierungselemente enthalten können (siehe Abbildung 6).

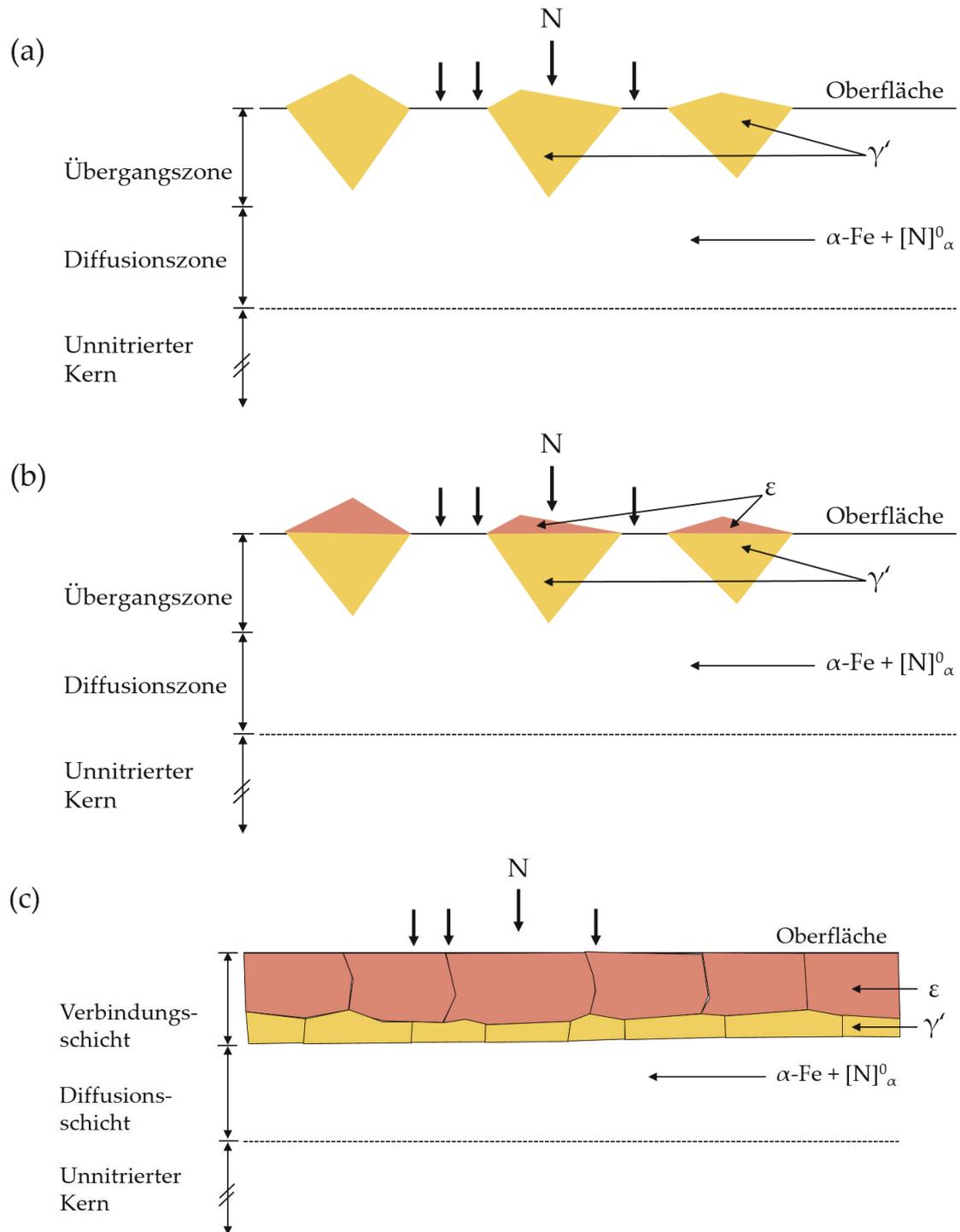


Abb. 5: Schematische Darstellung der Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren von reinem Eisen [39]. Nach Überschreiten des Stickstofflösungsvermögens des Ferrits bilden sich γ' -Kerne an der Oberfläche (a). Wenn die Stickstoffkonzentration hoch genug ist, keimen ϵ -Nitride auf den γ' -Kernen (b) und das laterale Wachstum solcher ϵ/γ' -Zwillingskerne führt zur Bildung einer Verbindungsschicht mit geschlossener Oberfläche (c).

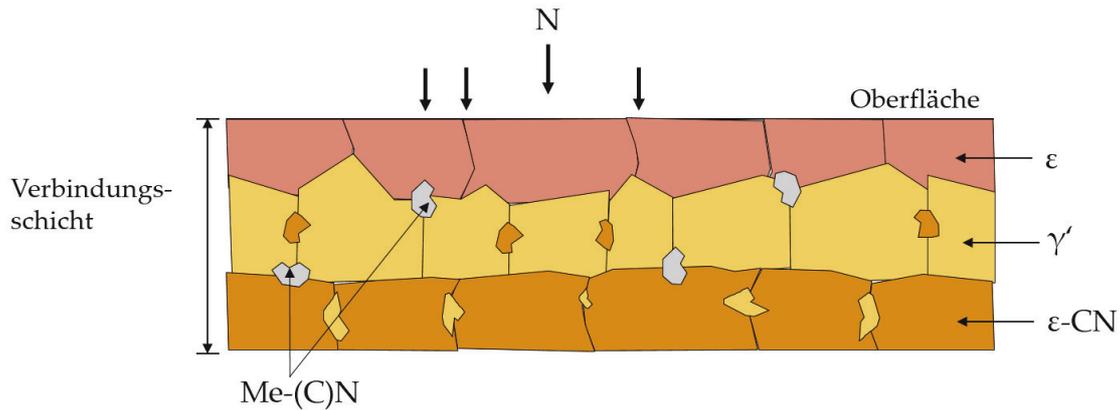
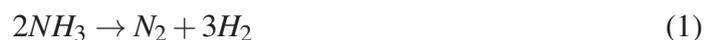


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Verbindungsschicht in technischen Werkstoffen nach Vorlage aus [39]. Die Existenz von stickstoffabbindenden Legierungselementen sowie Kohlenstoff führt zur Entstehung weiterer Bestandteile wie ϵ -Carbonitride (ϵ -CN) und Legierungselement(carbo)nitride (Me-(C)N).

Porensaum Weiterer Bestandteil einer Verbindungsschicht ist zumeist ein Porensaum. Die Bildung von mit gasförmigem molekularem Stickstoff (N_2) gefüllten Poren hat ihren Ursprung im thermodynamischen Gleichgewicht der Eisennitride, die sich im Inneren der Verbindungsschicht befinden. Diese haben keinen direkten Kontakt mit der stickstoffhaltigen Gasatmosphäre während des Nitrierprozesses und sind daher thermodynamisch instabil [72], [97].

Zu Beginn des Nitrierprozesses zerfällt der Hauptteil des zur Atmosphäre zugegebenen Ammoniaks in die Bestandteile $N_2(g)$ und $H_2(g)$ über die thermisch aktivierte Reaktion gemäß Gleichung 1 [103]. Nach der Zersetzung verbleibt nur ein kleinerer Anteil des Ammoniaks der an der Bauteiloberfläche gemäß Gleichung 2 reagieren kann und atomaren Stickstoff auf den Werkstoff übertragen kann. Höhere Stickstoffgehalte in der Ferritmatrix bedeuten eine erhöhte Stickstoffaktivität und damit die Rekombination von atomarem Stickstoff zu gasförmigen, molekularem Stickstoff $N_2(g)$ nach der in Gleichung 3 dargestellten Reaktion.



Die Bildung von molekularem Stickstoff (Stickstoffgas) steht im Zusammenhang mit einer Volumenvergrößerung. Fehlstellen im Gefüge wie Korngrenzen oder Leerstellen dienen dabei als Keimzellen für die Bildung der Poren. Innerhalb dieser Fehlstellen herrscht bei der Porenbildung ein entsprechender Druckaufbau [100]. Durch diese Umstände können die Poren verschiedene Erscheinungsformen einnehmen [86], wie beispielsweise ein perlenschnurartiger Aufbau, in dem sich größere Poren entlang der Korngrenzen ausbilden oder sie können fein verteilt innerhalb des Korns vorliegen (siehe Abbildung 7).

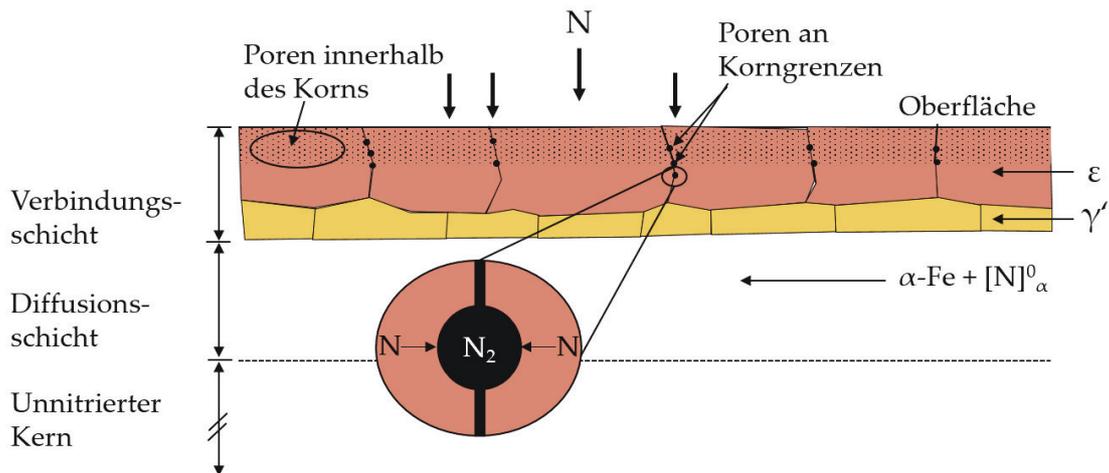


Abb. 7: Schematische Darstellung der Porenbildung in Verbindungsschichten [39].

2.2 Technologische Eigenschaften der Verbindungsschicht

Durch eine entsprechende Einstellung der Nitrierschicht kann je nach Beanspruchungsgrad und -art die Lebensdauer von Bauteilen verlängert werden. Hinweise hierzu wurden bereits in der Tabelle 1 gegeben. Handelt es sich um mechanische oder thermische Beanspruchungen, so wird die Bauteilperformance im Wesentlichen durch die Diffusionsschicht bestimmt [62]. Der charakteristische Wert der Nitrierhärte (NHD) gibt hierbei die Tiefe der durch ein Nitrieren gehärteten Randschicht und somit die Tiefe der Diffusionsschicht an [19]. Die NHD wird aus dem Verlauf der Härte in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche entnommen und ist gemäß [19] der senkrechte Abstand von der Oberfläche bis zu dem Punkt, an dem die Härte noch 50 HV höher als die Kernhärte ist [62]. Bei tribologischen, chemischen und elektrochemischen Beanspruchungen ist der Verbindungsschichtaufbau für die Lebensdauer des nitrierten Bauteils verantwortlich [62]. Abbildung 8 macht deutlich, dass die Verbindungsschicht hauptsächlich für den Verschleißwiderstand der Nitrierschicht verantwortlich ist.

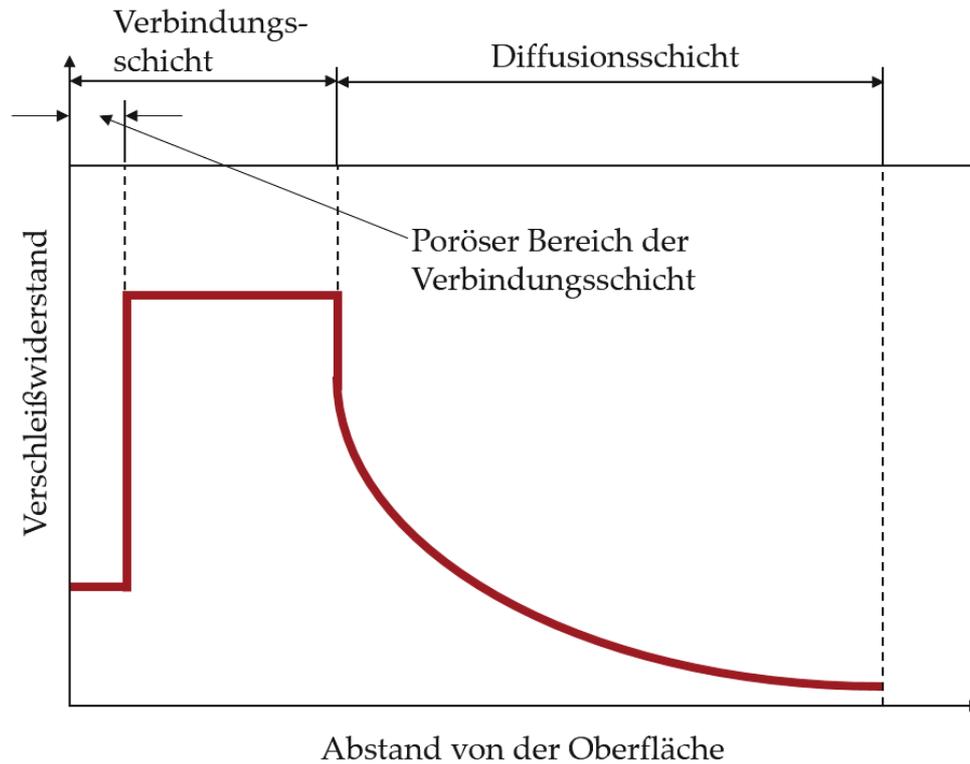


Abb. 8: Schematische Darstellung des Verschleißwiderstands in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche einer Nitrierschicht [32].

Die in der Verbindungsschicht vorkommenden Phasen ε und γ' haben aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Kristallstruktur unterschiedliche technologische Eigenschaften. Ein optimales Verschleißverhalten wird durch einen möglichst hohen Anteil an ε -(Carbo)Nitriden gewährleistet [118], da die ε -Phase aufgrund ihres höheren Stickstoffgehalts und ihrer kristallographischen Struktur im Allgemeinen eine höhere Härte aufweist als die γ' -Phase. Diese höhere Härte ist vorteilhaft gegen Abrasion. Gegenüber adhäsivem Verschleiß erweist sich die geringere Adhäsionsneigung der ε -Nitridschichten aufgrund ihrer hexagonalen Kristallstruktur ebenfalls als vorteilhaft. Werden tribologische von korrosiven Beanspruchungen begleitet, so zeichnen sich Verbindungsschichten vor allem gegen Lochfraßkorrosion durch eine erhöhte Beständigkeit aus [25]. Hierbei wird die Korrosionsbeständigkeit der Verbindungsschicht von ihrem Stickstoffgehalt bestimmt und nimmt noch weiter zu, wenn ein erhöhter Kohlenstoffanteil hinzu kommt [23]. So nimmt die Korrosionsbeständigkeit der Verbindungsschicht in der Reihenfolge γ' -Nitrid, ε -Nitrid, ε -Carbonitrid zu. Abbildung 9 zeigt die Änderung der Stromdichte-Potential-Kurve einer Verbindungsschicht mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche und bestätigt damit den Einfluss der Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht auf das Lochfraßpotential. Bei zyklischen Beanspruchungen zeigt

sich, dass die hohe Härte der Verbindungsschichten wiederum nachteilig ist und hier die Randschichten ein sprödes Verhalten aufweisen. Die Zähigkeit von γ' -Nitridschichten liegt etwas über der von ϵ -Nitridschichten [116]. Durch die Bildung einer Verbindungsschicht, die aus den bereits beschriebenen unterschiedlichen Nitriden besteht, entstehen gleichzeitig Eigenspannungen in der Randschicht. Grund für die Eigenspannungen in der Verbindungsschicht ist die relative Volumenänderung aufgrund der Ausbildung der unterschiedlichen Phasen und ihrer sich unterscheidenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten [14], [80]. In Oberflächennähe und somit im Bereich der ϵ -Nitride treten zumeist Zugeigenspannungen auf, die mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche auch innerhalb der ϵ -Nitridschichten in Druckeigenspannungen übergehen können [62]. Bei Mischschichten (ϵ/γ' -Verbindungsschichten) treten in den γ' -Bereichen stets Druckeigenspannungen auf.

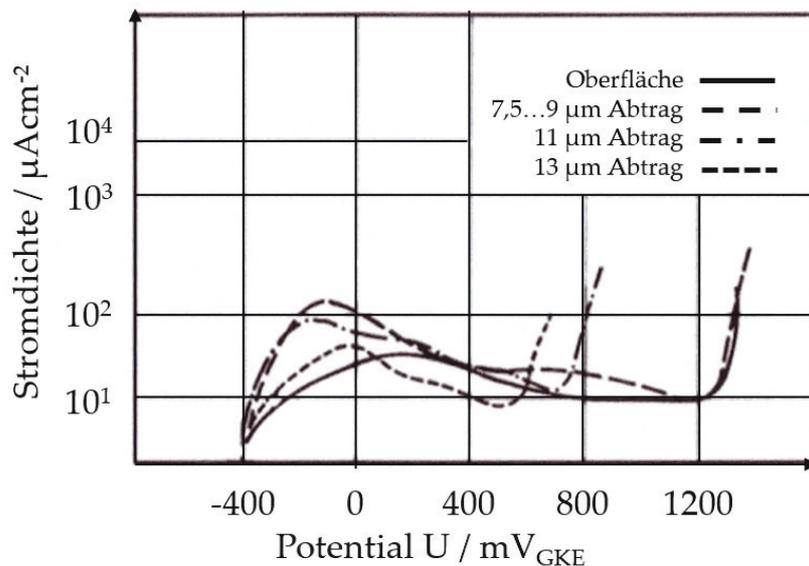


Abb. 9: Änderung der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve einer $20 \mu\text{m}$ dicken oxidierten $\epsilon(\gamma')$ -Verbindungsschicht mit zunehmenden Abstand von der Oberfläche (0,9 M NaCl-Lösung, Werkstoff S355) [62].

Die Rolle des Porensaums im Hinblick auf das Beanspruchungsverhalten von Verbindungsschichten ist vielfältig. Im Vergleich zur kompakten Verbindungsschicht ist die Festigkeit im Bereich des Porensaums geringer. Somit weist die Verbindungsschicht in diesem Bereich grundsätzlich einen geringeren Verschleißwiderstand auf, was in der Abbildung 8 schematisch dargestellt und durch tribologische Experimente über Modellverschleißuntersuchungen (Amsler-/Stift-Scheibe-Tribometer) nachgewiesen worden ist [32]. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Porosität der Verbindungsschicht die Korrosions-

beständigkeit nachteilig beeinflusst [24]. Die bereits erwähnten Zugeigenspannungen im äußeren Rand und somit im Bereich des Porensaums der Verbindungsschichten haben zusammen mit der Kerbwirkung der Poren einen negativen Einfluss auf die Schwingfestigkeit von Bauteilen [2]. Allerdings wird dem Porensaum eine Rolle als Schmierstoffreservoir zugeschrieben was den Verschleißwiderstand erhöht, sollte es zu einer unzureichenden Schmierung kommen [32]. Ein erhöhter Einlaufverschleiß, hervorgerufen durch den Porensaum, gewährleistet eine geometrische Anpassung der Kontaktflächen und verringert damit die Flächenpressung. Untersuchungen zu Graufleckigkeit an Zahnradoberflächen haben ergeben, dass diese durch einen vorhandenen Porensaum verringert werden kann [35].

2.3 Grundlagen der Herstellung von Verbindungsschichten

Verbindungsschichten werden durch das Nitrieren und Nitrocarburieren in Eisenwerkstoffen hergestellt. Das Nitrocarburieren kann mittels fester (Pulver, Paste) und flüssiger (Salzschmelzen, wässrige Lösungen) Stickstoffspender erfolgen, wobei das Nitr(ocarbur)ieren mittels gasförmiger Stickstoffspender oder im stickstoffhaltigen Plasma im industrienahen Bereich öfter Anwendung findet. Aus diesem Grund folgen die technischen Grundlagen zum Gas- und Plasmanitrieren und -nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen.

2.3.1 Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren

Das Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren wird in ammoniakhaltigen Gasgemischen durchgeführt. Dabei dient die Ammoniakzerfallsreaktion aus der Gleichung 1 als Grundlage für die Bereitstellung von diffusionsfähigem Stickstoff. Bedingung für die Zerfallsreaktion ist eine Zunahme der Temperatur. Üblicher Temperaturbereich des Nitrierens/Nitrocarburierens ist 450 °C bis 590 °C [62]. Die Zersetzung erfolgt bei Kontakt mit den heißen Oberflächen in der Ofenkammer und ist von weiteren Faktoren wie der heißen Bauteiloberfläche und den katalytischen Eigenschaften der verschiedenen in der Kammer verwendeten Materialien abhängig. Diese katalytischen Eigenschaften ändern sich auch im Laufe der Lebensdauer der Ofenkammer und der Anzahl der darin durchgeführten Wärmebehandlungen. Weiterhin spielen bei der Ammoniakzersetzung auch das Oberflächenvolumen der Bauteile selbst und die Gasdurchflussrate durch den Ofen im Verhältnis zum Ofenvolumen eine Rolle. Nach der Zersetzung verbleibt nur noch ein kleiner Anteil

des Ammoniaks, der an der Bauteiloberfläche nach Gleichung 2 reagieren und atomaren diffusionsfähigen Stickstoff in die Bauteiloberfläche nach Abbildung 10 übertragen kann.

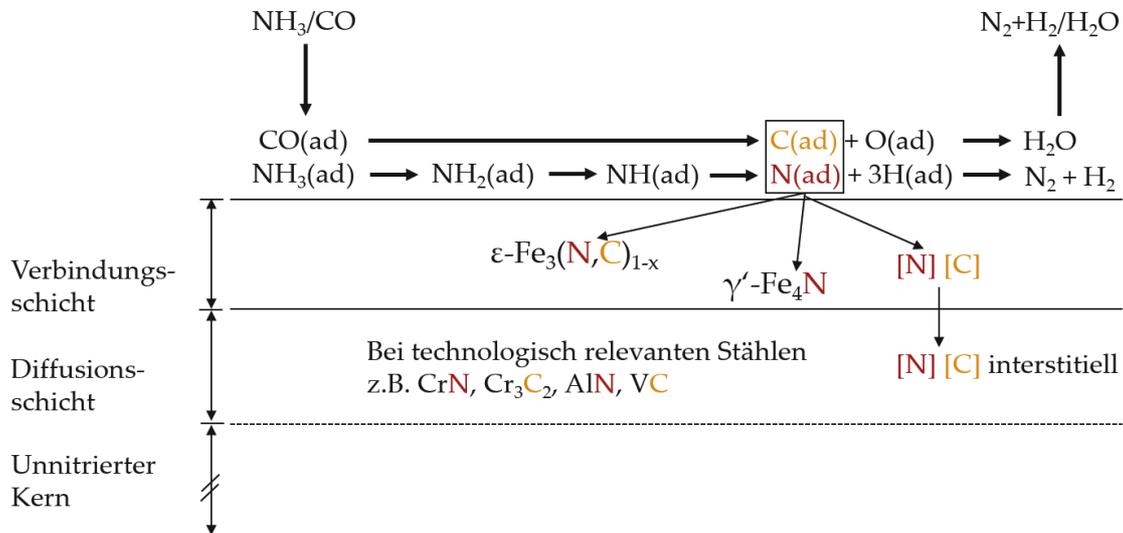


Abb. 10: Schematische Darstellung des Ammoniakzerfalls an der Oberfläche eines technischen Werkstoffs beim Gasnitrocarburieren. Die Nitrierschicht besteht aus der an der Oberfläche angrenzenden Verbindungsschicht aus ϵ - und γ' -Phasen und der Diffusionsschicht unter der Verbindungsschicht, in der sich Stickstoff/Kohlenstoff interstitiell löst und auch Ausscheidungen von Eisen(carbo)nitriden oder Nitriden/Carbiden von Legierungselementen enthalten sein können (Vorlage für das Schema entnommen aus [34], [62]).

Die Nitrierkennzahl (K_N), die zur Prozesskontrolle und Regelung des Nitrierens in der Praxis genutzt wird, wird mithilfe der Gleichgewichtsreaktion aus Gleichung 2 gemäß Gleichung 4 definiert.

$$K_N = \frac{\rho_{\text{NH}_3}}{\rho_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (4)$$

Dabei entspricht ρ_x dem Partialdruck für die Gasart x . Die Dimension für K_N ist $[\text{Druck}^{-1/2}]$. Wird hierbei $[\text{bar}]$ als Druckeinheit verwendet, hat K_N die Einheit $[\text{bar}^{-1/2}]$. Dieses Partialdruckverhältnis stellt sich abhängig von der Temperatur, Begasungsrate, Druck und der zu nitrierenden Bauteiloberfläche zwischen Ammoniak und Wasserstoff ein. Es erlaubt die Abschätzung der Aufstickungswirkung der Ofenatmosphäre, die mit steigendem Ammoniak-Gehalt (und/oder abnehmendem Wasserstoff-Gehalt) der Atmosphäre zunimmt. Die Zusammensetzung der Verbindungsschicht wird durch die Nitrierparameter und somit u.a. durch die Nitrierkennzahl beeinflusst. Das in Abbildung 11 gezeigte

Lehrer-Diagramm beschreibt die jeweiligen Existenzbereiche der Nitridphasen in Reineisen beim Gasnitrieren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Nitrierkennzahl [60]. Es ist zu beachten, dass das Lehrer-Diagramm bei technischen Werkstoffen nur zur groben Abschätzung der Nitrierparameter herangezogen werden kann, da die Phasengrenzen bei Anwesenheit von Legierungselementen aufgrund der Existenz weiterer Phasen verschoben werden.

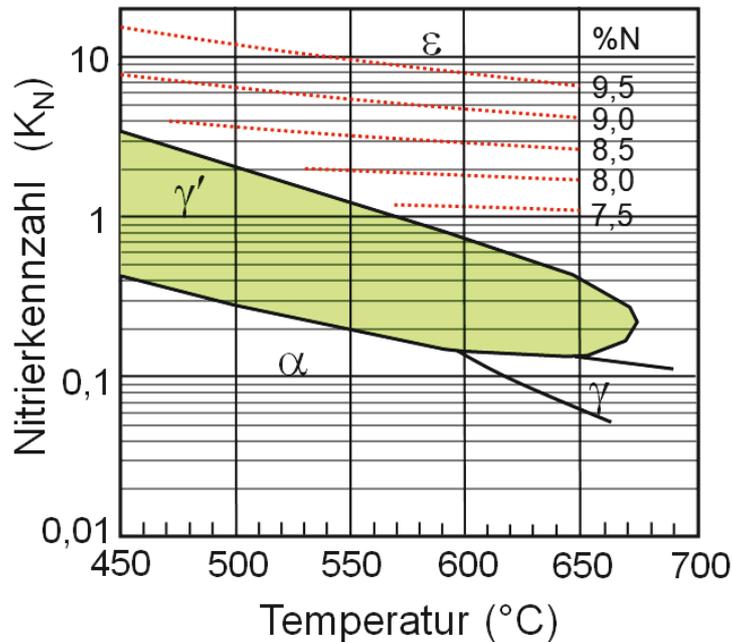


Abb. 11: Existenzbereiche der Eisennitridphasen (Lehrer-Diagramm) nach [119].

Beim Gasnitrocarburieren wird ein Kohlenstoffspender zusätzlich in die Ofenatmosphäre gemischt. Hierzu werden nach Stand der Technik fast ausschließlich die beiden Gase Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) verwendet. Diese werden entweder in reiner Form oder als Bestandteile in Gasgemischen (z.B. in Endogas oder Exogas) zugesetzt. Bei Anwesenheit von CO/CO₂ stellt sich das Wassergasgleichgewicht gemäß Gleichung 5 ein:



Das Reaktionsgeschehen an der Werkstoffoberfläche in Abbildung 10 gilt auch für das Nitrocarburieren, da neben dem Ammoniakzerfall (Gleichung 1) die Zerfallsreaktion des Kohlenstoffmonoxids dargestellt wird und diffusionsfähiger Kohlenstoff vorliegt. Das

Boudouard-Gleichgewicht wird als Zerfallsreaktion des Kohlenstoffmonoxids definiert gemäß Gleichung 6.



Die Kohlungskennzahl (K_C) beschreibt analog zur Nitrierkennzahl das Aufkohlungsvermögen der Nitrocarburieratmosphäre und wird abhängig vom genutzten Kohlenstoffspender (CO oder CO_2) aus dem Wassergasgleichgewicht (K_C^W) oder dem Boudouard-Gleichgewicht (K_C^B) nach Gleichung 7 oder Gleichung 8 abgeleitet.

$$K_C^W = \frac{\rho_{CO} \cdot \rho_{H_2}}{\rho_{H_2O}} \quad (7)$$

$$K_C^B = \frac{\rho_{CO}^2}{\rho_{CO_2}} \quad (8)$$

Die Dimension für K_C entspricht der Einheit des Druckes. Wird hierbei [bar] als Druckeinheit verwendet, hat K_C die Einheit [bar]. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, wirkt sich ein gesteigerter Kohlenstoffanteil stabilisierend auf die Bildung der ϵ -Phasen aus, so dass beim Nitrocarburieren bevorzugt Verbindungsschichten aus ϵ -Carbonitriden entstehen, deren Stickstoff- und Kohlenstoffanteile über die Einstellung der Nitrier- und Kohluskennzahl variiert werden können [55].

2.3.2 Gasnitrieren und -nitrocarburieren im Niederdruck

Das Niederdruckgasnitrieren, engl. low pressure nitriding (LPN), ist eine Variante des klassischen Gasnitrierens welche außerhalb Deutschlands bereits sehr lange industriell angewendet wird. Die Nitriertemperatur liegt im selben Temperaturbereich wie beim atmosphärischen Gasnitrieren, wobei der Prozessdruck üblicherweise zwischen 200 und 400 mbar liegt. Als Stickstoffspender dient Ammoniak entweder direkt oder vorgespalten. Die Nitrierwirkung kann mittels Nitrierkennzahlregelung reguliert werden oder indem die Ammoniakatmosphäre mit Stickstoff verdünnt wird. Eine Verdünnung führt zu einer geringeren CLT und Porensaumdicke (CLT_P).

Im Allgemeinen sind für den Aufbau einer Nitrierschicht beim Niederdruckgasnitrieren dieselben Mechanismen verantwortlich wie bei Atmosphärendruck. Die wesentlichen Unterschiede liegen in der Transportgeschwindigkeit von gasförmigen Stoffen und Reakti-

onsprodukten. Durch die Absenkung des Drucks werden die konzentrationsabhängigen Prozesse verlangsamt. Die Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasphase ist umgekehrt proportional zum Druck. Wird der Gasdruck auf einen Wert unterhalb der üblichen Prozessdrücke von 1013 mbar auf 20 mbar gesenkt, steigt die Diffusionsgeschwindigkeit um den Faktor 500 [134]. Bei niedrigeren Drücken werden jedoch relativ niedrige Oberflächenkonzentrationen von Stickstoff erreicht was dazu führt, dass sich die Phasengrenzen im Lehrer-Diagramm (Abbildung 11) zu höheren Nitrierkennzahlen verschieben [48].

Es existieren Hypothesen wonach sich bei Gasnitrierprozessen im Niederdruck die Kinetik des Wachstums der Verbindungsschicht und der Diffusionsschicht von der klassischen, bei Atmosphärendruck durchgeführten Prozessen, unterscheidet [133], [134]. Die Ursache dafür soll in der Kinetik der Oberflächenphänomene Adsorption, Dissoziation und Desorption liegen, die bei reduziertem Druck entscheidend werden und die Intensität des Diffusionsprozesses begrenzen. Dies zeigt sich in der Begrenzung des Wachstums der Diffusionsschicht, begleitet von einem Wachstum der Verbindungsschicht [134].

2.3.3 Plasmanitrieren und -nitrocarburieren

Anders als beim Gasnitrieren wird beim Plasmanitrieren nicht Ammoniak, sondern molekularer Stickstoff als stickstoffabgebendes Medium verwendet. Dies wird ermöglicht, indem beim Plasmanitrieren eine Hochspannung vom mehreren 100 V zwischen dem Bauteil (Kathode) und der Ofenwand (Anode) angelegt wird. Hierdurch wird ein Plasma erzeugt, welches ein elektrisch leitfähiges Gas darstellt und bei den üblichen Nitriertemperaturen unter niedrigen Druckbedingungen (1-4 mbar) existieren kann. Bei angelegter Spannung ergibt sich in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der verwendeten Gase eine bestimmte Stromdichte [62]. Es erfolgt eine Glimmentladung (Gasentladung) deren Farbe ebenfalls von den verwendeten Gasen abhängig ist und deren Stromdichte-Potentialkurve schematisch in Abbildung 12 dargestellt ist. Für das Plasmanitrieren und -nitrocarburieren ist der Arbeitsbereich der anomalen Entladung (Abbildung 12, Bereich Nr. 2) von Bedeutung, da in diesem Bereich die vollständige Beglimmung der Bauteiloberfläche realisiert werden kann. Durch eine Verringerung des Prozessdrucks werden gleichzeitig die Werte der Stromdichten verringert und eine vollständige Glimmbedeckung kann bereits bei geringeren Stromdichten erreicht werden [130]. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass eine Verringerung des Prozessdrucks die Glimmsaumbreite erhöht und dadurch Bereiche mit geringen Abmessungen, wie Bohrungen oder der Zahngrund bei Zahnrädern, nicht mehr vollständig plasmanitriert werden könnten.

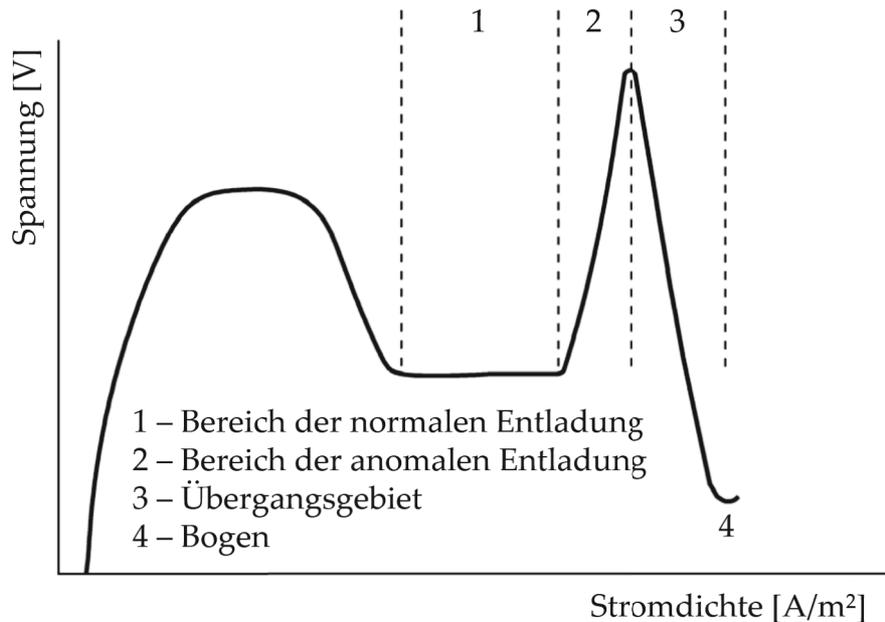


Abb. 12: Stromdichte-Potentialkurve einer Glimmentladung [62].

Das Prinzip des Plasmanitrierens ist in der Abbildung 13 (a) dargestellt. Durch den Einsatz einer gepulsten Entladung wird der Energieeintrag in die Anlage gesenkt und die Temperaturgleichmäßigkeit der plasmanitrierten Bauteile wird verbessert. Dabei müssen die Parameter Pulsdauer und Pulspause eingestellt werden, aus denen sich die Pulswiederholzeit ergibt (siehe Abbildung 13 (b)). Weitere Plasmaparameter sind Spannung, Stromdichte und Plasmaleistungsdichte. Daneben spielen sowohl die herkömmlichen Prozessparameter wie Temperatur, Behandlungsdauer, Gaszusammensetzung und Prozessdruck eine Rolle als auch weitere Überlegungen bezüglich der Bauteilgeometrie und Chargierung, um eine vollständige Beglimmung der Oberflächen zu erzielen.

Auch beim Plasmanitrieren muss der Stickstoff atomar vorliegen, um in die Randschicht diffundieren zu können. Eine entstehende Verbindungsschicht wirkt als Barriere gegen den Eintritt von atomarem Wasserstoff [47], was das Risiko einer Wasserstoffversprödung vernachlässigbar macht. Das Plasma bewirkt nach Gleichung 9 [54] die Bildung von diffusionsfähigem Stickstoff an der Oberfläche, der dann bei ausreichend hohen Temperaturen und hinreichend langer Prozessdauer in die Randschicht hinein diffundieren kann.



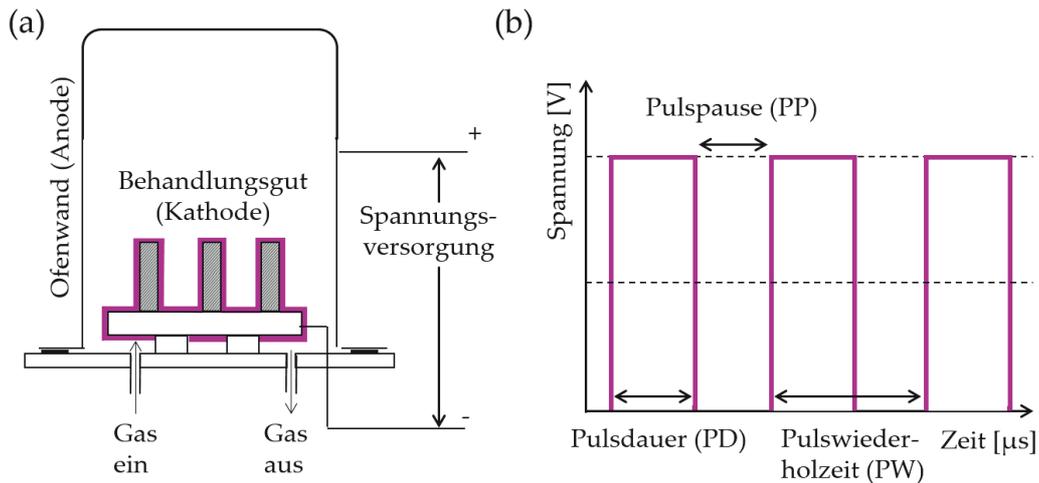


Abb. 13: Schematische Darstellung eines (a) Plasmanitrierens [34] und (b) des Pulsen beim Plasmanitrieren [62].

Der verantwortliche Mechanismus für die Aufstickung der Randschicht auf atomarer Ebene konnte für das Plasmanitrieren bisher nicht eindeutig beschrieben werden [7]. Es gibt hierzu verschiedene Modellvorstellungen bei denen die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass diese parallel nebeneinander ablaufen [56].

Über das Stickstoffangebot, welches über das $N_2:H_2$ -Verhältnis gesteuert wird, kann die Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht beeinflusst werden. Über die Zusammensetzung der Gasphase (Verhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff) wird die Stickstoffaktivität im Plasma geregelt [62]. Die Tabelle 2 zeigt typische Gaszusammensetzungen aus der Praxis und die dabei entstehenden Verbindungsschichttypen. Verbindungsschichten aus einem überwiegenden Anteil an γ' -Nitriden, die zudem noch porenarm sind, können durch Stickstoffgehalte von 20-30 % in der Gasatmosphäre hergestellt werden. Durch ein Plasmanitrocarburieren können mit Stickstoffgehalten von > 80 % in der Gasatmosphäre und durch die Zugabe von geringen Mengen kohlenstoffhaltiger Gase (1-5 Vol.-% CH_4 oder CO_2) Verbindungsschichten überwiegend aus ϵ -Phasen erzeugt werden. Ist der Kohlenstoffanteil zu hoch (> 3 Atom-%), wird kein Stickstoff mehr aufgenommen und es entstehen Zementitschichten [56]. Aus diesem Grund muss der Kohlenstoffanteil des Grundwerkstoffs beim Plasmanitrocarburieren berücksichtigt werden.

2.4 Methoden zur Charakterisierung von Verbindungsschichten

Im Rahmen von metallographischen Untersuchungen erfolgt die Standardanalyse von Nitrierschichten in der Regel durch Anfertigung eines Querschliffs und Dokumentierung

Tabelle 2: Typische Gaszusammensetzungen zur Steuerung der Verbindungsschichtbildung beim Plasmanitrieren und -nitrocarburieren [62].

Verbindungsschichttyp	typ. Verhältnis	N ₂ :H ₂
vorrangig γ'	N ₂ > H ₂	1:3**
vorrangig ε^*	N ₂ < H ₂ CH ₄ **	3:1 oder 4:1
verbindungsschichtfrei	N ₂ \gg H ₂	1:8

*Gebunden an eine ausreichend schnelle Kühlung

**In Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Stahles

der Randzone am Lichtmikroskop. Anhand des ungeätzten Querschliffs wird die CLT_P bestimmt. Die Nitalätzung (alkoholische 3 %-ige HNO₃-Lösung), die die Verbindungsschicht nicht anätzt, wird meist zur Bestimmung der Verbindungsschichtdicke (CLT) verwendet (DIN 30902:2016-12, [15]). Darüber hinaus wird an präparierten Querschliffen üblicherweise die NHD bestimmt [19]. Um alle Zusammenhänge zwischen Verbindungsschichteigenschaften und Gebrauchseigenschaften verstehen zu können, ist die beschriebene Standardanalyse nicht ausreichend, da sie keine Aussage über die Art und Verteilung der Phasen erlaubt. Weitere Charakterisierungsmethoden müssen angewendet werden, die nachfolgend beschrieben werden.

2.4.1 Metallographische Charakterisierungsmethoden

Ätzmethode und Bildanalyse für die lichtmikroskopische Charakterisierung Das metallographische Ätzen stellt eine Methode dar, die besondere strukturelle Merkmale eines Werkstoffs zum Vorschein bringt. Die mikroskopische Untersuchung beschränkt sich üblicherweise auf eine Maximalvergrößerung von 1000 x, bei der die Grenzen der Auflösung erreicht werden. Die Optik kann allerdings mittels einer Bildanalyse verbessert werden, obwohl die lichtmikroskopische Auflösung weiterhin auf 0,2-0,3 μ m begrenzt ist. Richtig präpariert können an einer Probe strukturelle Merkmale wie Korngröße, Ausscheidungen sowie Form, Größe und Verteilung von Phasen sichtbar gemacht werden [128].

Über die Nitalätzung hinaus können Sonderätzungen angewendet werden, um die Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht zu ermitteln und einen Hinweis auf die γ' - und ε -Nitrid-Verteilung zu erhalten. Wie in den Abbildungen 2 und 3 bereits gezeigt wurde, werden von der Nitalätzung überwiegend die Diffusionsschicht und der Grundwerkstoff eingefärbt. Die Verbindungsschicht wird aufgrund der höheren Korrosionsbeständigkeit der Eisennitride kaum angeätzt und erscheint weiß. Die Nitrid-Verteilung

in der Verbindungsschicht ist in diesem Fall nur schwer zu erkennen. Die Phasenstruktur und Phasenunterscheidung lässt sich in einigen Fällen am mit Nital geätzten Schliff aufzeigen [62], wie in der Abbildung 14 durch die unterschiedlichen grauen Strukturen in der Verbindungsschicht angedeutet wird.

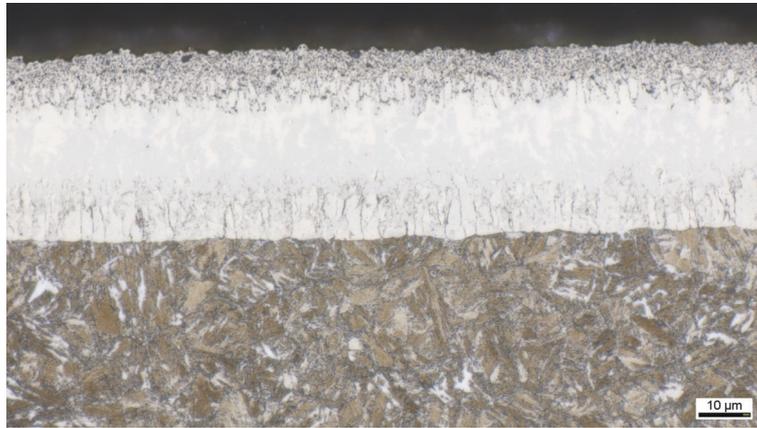


Abb. 14: Probe 42CrMo4 (nitriert: 590 °C, 10 h, $K_N = 2,5 \text{ bar}^{-1/2}$) 15 s in 3 %-iger alkoholischer HNO_3 -Lösung (Nital) geätzt. Untersuchung im Rahmen von [115].

Ätzmittel, die sich zur Beurteilung von Struktur und Zusammensetzung von Verbindungsschichten eignen, greifen grundsätzlich die Verbindungsschicht an, während der Grundwerkstoff vergleichsweise hell erscheint. Prinzipiell wird eine selektive Korrosion von dem jeweils verwendeten Ätzmittel verursacht und der Kontrast zwischen dem zu untersuchenden Merkmal und sonstigen Merkmalen wird erhöht. Zahlreiche Ätzmittel wurden für die metallographische Charakterisierung entwickelt, aber nur wenige davon sind selektiv, obwohl die anschließende Bildanalyse hierdurch vereinfacht wird. Obgleich die Wahl des am besten geeigneten Ätzmittels und dessen richtiger Einsatz so elementar für die Bildanalyse sind, gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit diesem Problem befassen [101], [128], [129].

Zur Beurteilung der ϵ -Phase kommt häufig die *Marble*-Ätzung zum Einsatz, welche die ϵ - Fe_{2-3}N Nitride dunkel einfärbt. Hierbei nimmt sowohl der tatsächliche Stickstoffgehalt in der ϵ -Phase, als auch gegebenenfalls vorhandener Kohlenstoff Einfluss darauf, wie stark angeätzt wird. Die γ' - Fe_4N Nitride und der Grundwerkstoff werden durch die *Marble*-Ätzung nicht angegriffen. Eine Unterscheidung der ϵ - und γ' -Carbonitride ist mit der Sonderätzung nach *Murakami* möglich, da diese Phasen mit höheren Kohlenstoffkonzentrationen anfärbt.

Ätzmittel und Methoden sind in [6], [12], [75] und [95] zu finden und in der Tabelle 3 sind selektive Ätzmittel zum Sichtbarmachen von Verbindungsschichtbestandteilen zusammengefasst.

Tabelle 3: Selektive Ätzmittel zur Kontrastierung von Merkmalen in Verbindungsschichten (Auszug aus [62]).

Bez.	Zusammensetzung	Ätzdauer	Anwendung	Ref.
Nital	1-3 % alk. HNO ₃	5-20 sek	Verbindungsschicht bleibt weiß, erst nach langer Zeit wird ϵ -Phase angegriffen	[6][75]
Klemm	100 ml Methanol, 0,1 ml HCl, FeCl ₃ einige Körnchen, Jodzugabe bis zur Gelbfärbung der Lösung	-	γ' -Phase rotbraun (Nitridausscheidungen)	[6][12]
Marble	1,25 g CuSO ₄ , 2,5 g CuCl ₂ , 10 g MgCl ₂ , auflösen in 100 ml dest. H ₂ O und 2 ml HCl, auf 1 l mit Ethylalkohol auffüllen	ca. 1-3 min bei RT	Färbt nur ϵ -Phase dunkel, Unterscheidung von Fe ₂₋₃ N und Fe ₄ N	[12][75]
Murakami	10 g Kaliumhexacyanoferrat (III), 10 g NaOH, 100 ml dest. H ₂ O (60 °C)	5 min	Unterscheidung von ϵ - und γ' -Carbonitrid durch Anfärbung unterschiedlicher Kohlenstofflöslichkeit	[62]
Pikrin	3-4 g Pikrinsäure in 100 ml Alkohol	60 sek	Korngrenzen der ϵ -Phase werden angeätzt	[6][75]
Oberhoffer	1 g CuCl ₂ , 30 g FeCl ₃ , 0,5 g SnCl, 50 ml HCl, 500 ml dest. H ₂ O, 500 ml Ethylalkohol	2-5 sek	löst ϵ -Phase auf, Unterscheidung von Fe ₂₋₃ N und Fe ₄ N	[75]
Villela	1 g Pikrinsäure, 5 ml HCl, 100 ml Ethylalkohol	8 sek	Ätzt die Korngrenzen der ϵ -Phase an und färbt die γ' -Phase	[75]
Fry	1 g CuCl ₂ , 65 ml HCl, 50 ml dest. H ₂ O, 40 ml Ethylalkohol	30-60 sek	Färbt Fe ₄ N und Braunit dunkel	[6]

Bei der Bildanalyse werden zur Bildverbesserung Graustufenfilter verwendet. Graustufen können durch diese Filter in den Bildern verändert, Kanten hervorgehoben und das Bild insgesamt nachgeschärft werden. Eine typische Anwendung ist, den lokalen Kontrast an Phasengrenzen zu verbessern. Eine engere Graustufenverteilung innerhalb einer gegebenen Phase ermöglicht eine genauere Schwellenwertsetzung. Nachdem die Schwellenwerte ausgewählt wurden, können bei der Binärbildbearbeitung die unterschiedlichen Phasen bzw. Gefügebestandteile dargestellt werden [128].

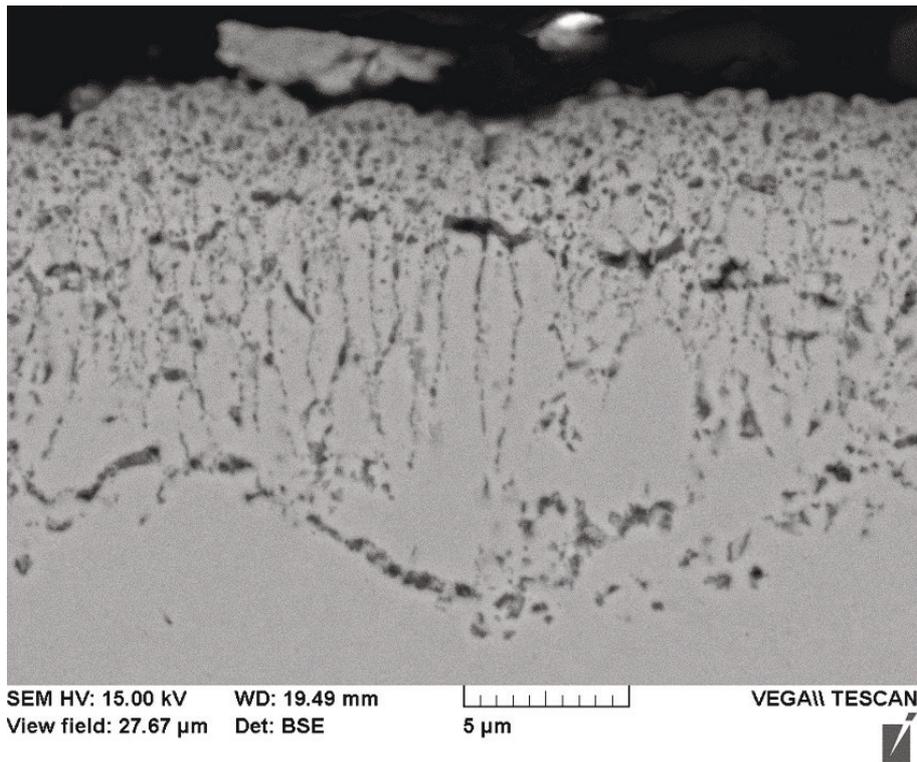


Abb. 15: REM Aufnahme eines Querschliffes einer nitrierten Probe 42CrMo4 (nitriert: 570 °C, 14 h, $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$) zur Untersuchung der Porensaumstruktur im Rahmen von [115].

Rasterelektronenmikroskopie Die Rasterelektronenmikroskopie wird für die Charakterisierung von Verbindungsschichten genutzt, wenn das Auflösungsvermögen der Lichtmikroskopie nicht ausreichend ist. Die Untersuchung von Struktur und Größenverteilung der Poren in der Verbindungsschicht muss beispielsweise mit höheren Vergrößerungen erfolgen und wird häufig mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt [97], [105]. Häufig wird dabei der Porensaum im Querschliff betrachtet und dokumentiert, wie es beispielhaft die Abbildung 15 zeigt. Überdies können REM-Aufnahmen von der Oberfläche einer Verbindungsschicht gemacht werden, um die Poren zwischen den Nitridkristallen zu dokumentieren [86].

Das REM dient der Untersuchung von Oberflächen mittels eines Elektronenstrahls unter Hochvakuumbedingungen. Die Probenoberfläche wird durch den Elektronenstrahl abgerastert, der je nach Untersuchungsmaterial und Energieeintrag einige Mikrometer in die Probe eindringt. Dadurch entstehen Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE) engl. Backscattered Electrones, Auger-Elektonen und charakteristische Röntgenstrahlung. Beim REM werden in der Regel SE oder BSE detektiert und zur Steuerung der Helligkeit eines Bildpunktes benutzt. Diese beiden Signale sind stark ortsabhängig vom Auftreffpunkt des

primären Elektronenstrahls, so dass ein elektronisches Bild aus den Koordinaten des primären Elektronenstrahls und den damit korrelierenden Signalintensitäten erzeugt werden kann. Die detektierten SE besitzen dabei Energien von < 50 eV, was ihre Fähigkeit aus dem Material zu entrinnen auf die obersten Nanometer der Probenoberfläche begrenzt [94].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie liefern SE-Abbildungen die beste Auflösung und durch die Abhängigkeit der SE-Ausbeute vom Neigungswinkel der Probe und dem Kanten effekt kommt es zu einem erhöhten Topographiekontrast. Die BSE-Ausbeute ist abhängig von der mittleren Kernladungszahl Z der Probe. Bereiche mit einer höheren mittleren Kernladungszahl erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer Rückstreuung. Solche Bereiche erscheinen daher im BSE-Bild heller, was als Materialkontrast bezeichnet wird. Der Materialkontrast ist für kleinere Kernladungszahlen höher, als für größere Kernladungszahlen.

Für die Charakterisierung der Nitride eignen sich am REM sowohl SE als auch BSE als Informationsquelle. Durch den Topographiekontrast der SE ergibt sich die Möglichkeit die Nitride, in Bezug auf ihrer unterschiedlichen Härte, zu differenzieren. Durch die höhere Härte der ϵ -Nitride sind diese im Querschliff erhabener als die γ' -Nitride und werden in der SE-Aufnahme stärker kontrastiert. Der Materialkontrast der BSE lässt hingegen die Nitride unterschiedlich hell erscheinen. Die bereits erwähnte charakteristische Röntgenstrahlung kann auf zwei verschiedene Arten genutzt werden. Zur Elementidentifikation kann diese entweder für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) oder für die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) herangezogen werden. Die WDX hat insbesondere bei leichten Elementen (C, N, O) eine höhere Nachweisempfindlichkeit, ist deshalb jedoch in der Durchführung der Untersuchung aufwendiger und zeitintensiver als die EDX. Die punkt-, linien- und flächenhafte Darstellung der Elementverteilung (Mapping) aufgenommen mittels WDX/EDX wird als Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bezeichnet. ESMA Untersuchungen werden zumeist an einer Mikrosonde durchgeführt und werden zur Charakterisierung von Verbindungsschichten genutzt, indem vor allem die Stickstoff- und Kohlenstoffverteilung dargestellt wird [39].

Röntgenmikroskopie (XRM) Mittels Röntgenmikroskopie (XRM) können höhere optische Auflösungen erreicht werden, als durch Mikroskope für sichtbares Licht. Im Vergleich dazu können mittels REM noch höhere Auflösungen erreicht werden, jedoch wird dafür ein Vakuum in der Probenkammer benötigt und die Proben müssen eine metallisch leitende Oberfläche haben. Darüber hinaus wird mit dem REM nur die Oberfläche der Probe abgebildet, während mittels XRM das Innere der Probe abgebildet werden kann, das für

sichtbares Licht undurchsichtig ist. In Tabelle 4 werden die wichtigsten Eigenschaften der genannten Mikroskope im Vergleich angegeben. Die Untersuchung von lichtundurchlässigen Proben mit Röntgenstrahlen wird in der Forschung angewendet, um Informationen zum Aufbau, zur chemischen Zusammensetzung oder Struktur zu erhalten [58]. So wird die XRM im Bereich der Geowissenschaften dazu genutzt die Porosität in Gesteinen zu untersuchen [49]. Diese Anwendung macht das Verfahren interessant für die Charakterisierung von Verbindungsschichten im Hinblick auf die Untersuchung von Struktur und Aufbau des Porensaums.

Bei der XRM wird zwischen den zwei Grundtypen abbildender Mikroskopie, die das gesamte engl. Field of View (FOV) auf einmal abbilden, und Rastermikroskopen, die das FOV Punkt für Punkt abtasten, unterschieden. Bei den abbildenden Mikroskopen wird das komplett beleuchtete FOV zeitgleich auf den Detektor, der aus vielen Voxeln besteht, abgebildet. Bei den Rastermikroskopen beleuchtet ein gut fokussierter, heller Beleuchtungsfleck das FOV immer nur in einem Punkt, der rasterartig über die Oberfläche geführt wird. Der Detektor erfasst die vom jeweils beleuchteten Probenpunkt kommende Gesamtintensität. Das Bild wird aus den so gemessenen Intensitäten berechnet, nachdem die ganze Probe abgerastert worden ist [31].

Tabelle 4: Eigenschaften der Lichtmikroskopie, REM und XRM im Vergleich (angegebene Werte dienen der Orientierung) [57].

	Lichtmikroskop	XRM	REM
Wellenlängenbereich [nm]	400 bis 800	0,03 bis 10	0,06 bis 3
Auflösungsvermögen [nm]	≈ 200	≈ 20	≈ 2
Abbildung von	der Probenoberfläche bzw. Durchsicht durch sehr dünne Schnitte	dem Inneren einer Probe	der Probenoberfläche bzw. Durchsicht durch sehr dünne Schnitte
Abbildungsarten	(rasternd) bzw. abbildend	rasternd bzw. abbildend	rasternd

2.4.2 Physikalisch-chemische Charakterisierungsmethoden

Glimmentladungsemissionsspektrometrie (GDOES) Die mittels Glimmentladungsemissionsspektrometrie (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) messbaren Elementtiefenprofile erlauben eine qualitative Abschätzung der Verbindungsschichtdicke und der Nitridphasen innerhalb der Verbindungsschicht und eine quantitative Analyse

bei bekannter Sputterraten. Abbildung 16 zeigt das analytische Prinzip einer GDOES-Analyse am Beispiel einer nitrierten Probe. Durch das Zünden einer Glimmentladung werden ionisierte Edelgasatome (meist Argon) auf die Probe hin beschleunigt und schlagen Atome aus der Probenoberfläche heraus. Diese Atome werden durch weitere Wechselwirkungen mit dem Plasma angeregt, so dass es im weiteren Verlauf zu optischen Emissionen mit jeweils charakteristischen Wellenlängen kommt. Die so entstehenden Photonen werden im nachgeschalteten Spektrometer spektral zerlegt und die Intensität der einzelnen Linien, die charakteristisch für die verschiedenen Elemente sind, durch Photomultiplier oder CCD-Sensoren (engl. Charge-coupled Device) gemessen. Zur Quantifizierung der Konzentrationen werden die gemessenen Intensitätsverhältnisse von der untersuchten Probe zum Kalibrierstandard ins Verhältnis gesetzt [84]. Durch die Einwirkung der Glimmentladung entsteht ein zeitproportionaler Abtrag. Die Abtragstiefe korrespondiert mit der Sputterdauer, wodurch eine element- bzw. schichtspezifische Sputterrate erhalten wird. Auf diese Weise kann die chemische Zusammensetzung der Randschicht tiefenabhängig dargestellt werden [53].

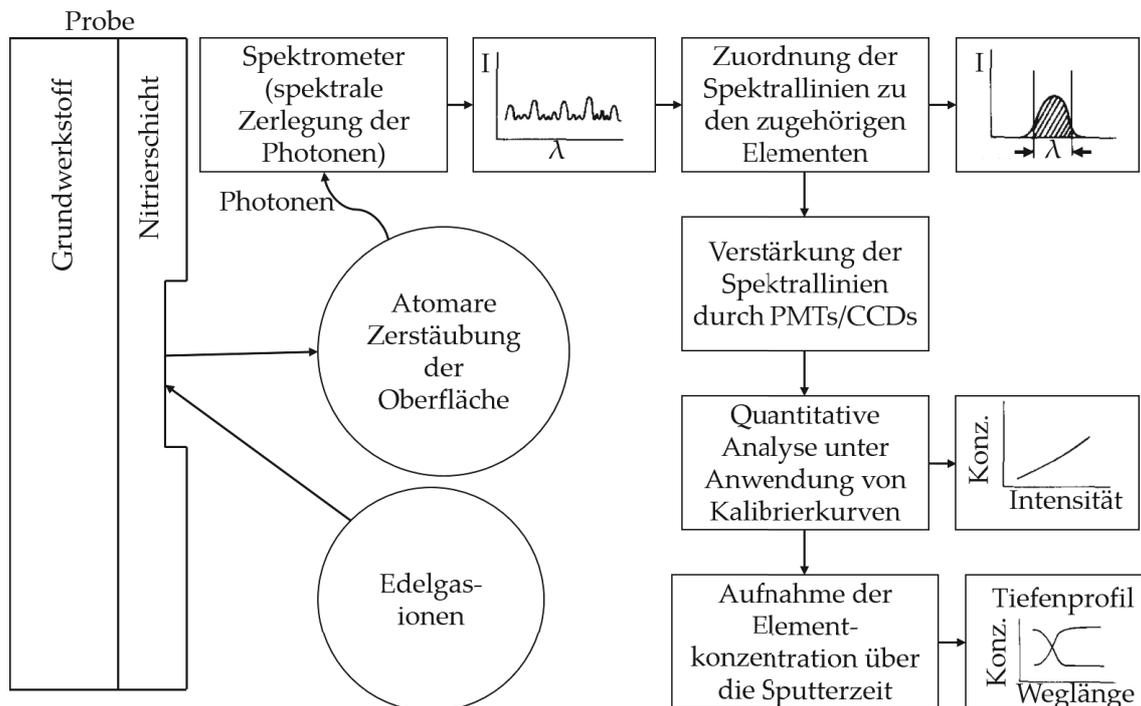


Abb. 16: Schema des Mess- und Bewertungsverfahrens der Glimmentladungsspektrometrie (GDOES) zur Tiefenprofilanalyse von Elementen [92].

Beim Nitrieren werden typischerweise Stickstoff- und Kohlenstofftiefenprofile dargestellt, um quantitative Kenngrößen der nitrierten Randschicht zu ermitteln. In der Abbildung 17 sind an einem beispielhaften GDOES Profil die groben Existenzbereiche der Nitride an

dem Konzentrationsplateau des Stickstoffs gekennzeichnet. Gemäß des Zweistoffsystems (Abbildung 1) liegt oberhalb von ca. 7,7 Ma.-% Stickstoff die ϵ -Phase vor, weshalb der linke Bereich innerhalb des Existenzbereichs der Verbindungsschicht in Abbildung 17 der ϵ -Phase zugeordnet ist. Unterhalb von ca. 7,7 Ma.-% Stickstoff liegt die γ' -Phase vor wobei in einem Teilbereich, der direkt an den Bereich der ϵ -Phase angrenzt, beide Phasen vorliegen. Daneben kann angenommen werden, dass die ϵ -Phase anteilmäßig auch bei niedrigeren Stickstoffkonzentrationen in Form von ϵ -Carbonitriden existieren muss, wenn eine Kohlenstoffkonzentration von oberhalb 0,2 Ma.-% vorliegt. Dieser Wert entspricht der maximalen Menge an Kohlenstoff den die γ' -Phase aufnehmen kann. In Abbildung 17 ist daher der Bereich in der Zone des Kohlenstoffmaximums, rechts innerhalb des Existenzbereichs der Verbindungsschicht, den ϵ -Carbonitriden (ϵ -CN) zugeordnet. Die Verbindungsschichtdicke kann als Streuband bei niedrig und unlegierten Stählen anhand der Stickstoffkonzentration bei 2 Ma.-% bis 3 Ma.-% und am Kohlenstoffmaximum abgeschätzt werden [62].

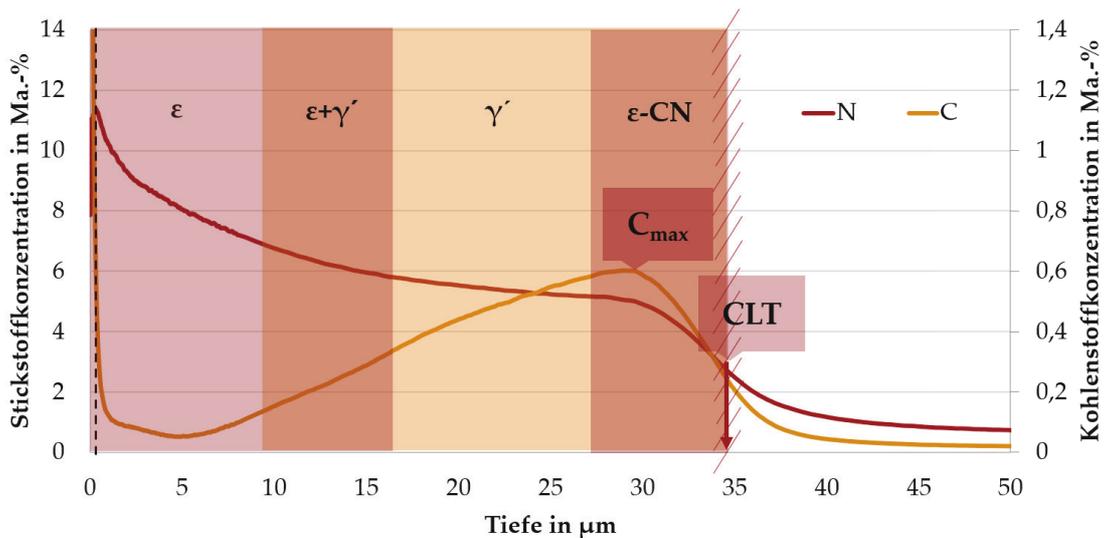


Abb. 17: GDOES Untersuchung einer nitrierten Probe 42CrMo4 (590 °C, 10 h, $K_N = 2,5 \text{ bar}^{-1/2}$) (Inhalt des Vortrags beim Härtereikongress 2020 zu [112]).

Röntgendiffraktion (XRD) Die Röntgendiffraktion (XRD – X-Ray Diffraction) ermöglicht die zerstörungsfreie quantitative Phasenanalyse der aus gleichen Elementen aufgebauten Eisen-Stickstoff-Phasen. Hierbei werden die Beugungssignale aus den unterschiedlichen Kristallstrukturen phasenspezifisch erfasst [122]. Das Prinzip beruht auf der Beugung des Röntgenstrahls an den Netzebenen des Kristallgitters, wodurch alle kristallinen Bestandteile anhand der Netzebenenabstände identifiziert werden können. Das

Beugungsdiagramm ist für jede Substanz einzigartig und kann daher als „Fingerabdruck“ für eine kristalline Substanz angesehen werden. Die Abbildung 18 zeigt ein Beugungsdiagramm unterschiedlich nitrocarburierter Verbindungsschichten mit typischen Signalen für die γ' - und ε -Phasen.

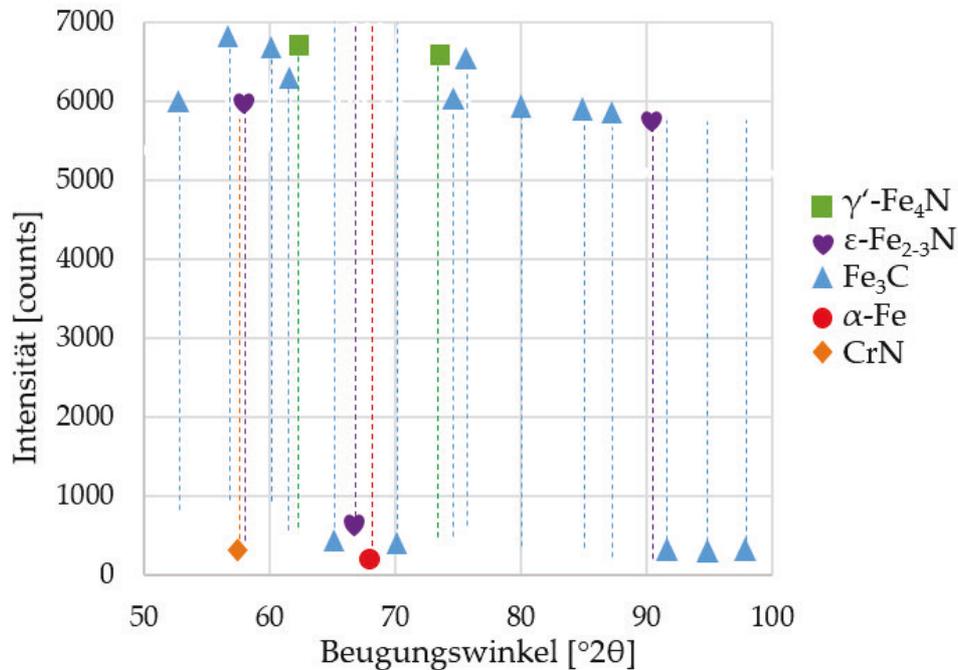


Abb. 18: Allgemeine Lage der Signale in einem Beugungsdiagramm für die in einer nitrierten Randschicht eines Werkstoffs 31CrMoV9 vorkommenden Phasen (Vorlage entnommen aus [111]).

In Abhängigkeit von der zu untersuchenden Probe und dem Zweck der Untersuchung können verschiedene Methoden der Auswertung herangezogen werden. Bei der Rietveld Methode beruht die Auswertung im Gegensatz zu anderen Methoden auf der gleichzeitigen Analyse aller vorhandenen Signale und Phasen [131]. Dabei wird das gesamte gemessene Beugungsdiagramm mit einem berechneten Muster unter Berücksichtigung verschiedener struktureller, mikrostruktureller und experimenteller Parameter verfeinert. Alle Messpunkte eines Beugungsdiagramms werden mit analytischen Funktionen beschrieben. Die Funktionsparameter werden im Verfeinerungsprozess mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate simultan angepasst [137]. Mit Hilfe dieses röntgenografischen Verfahrens wird ein charakteristisches Bild der Phasenzusammensetzung nitrierter Eisenproben erhalten. Allerdings wird die Anwendung dieses Verfahrens an dicken Verbindungsschichten ($CLT > 15 \mu\text{m}$) zunehmend ungenau, was mit den Eindringtiefen gängiger Röntgenstrahlen für die XRD begründet wird (Tabelle 5). Die höchste Eindringtiefe laut Tabelle 5 von $16,8 \mu\text{m}$ kann mittels Molybdän K_{α} -Strahlung erreicht werden. Darüber hinaus wird die

Strahlung über die gesamte Weglänge hin abgeschwächt, was eine höhere Gewichtung der Signale aus dem oberflächennahem Randbereich bedeutet. Nitridphasen die sich in den tieferen Bereichen der Verbindungsschicht befinden werden somit mit niedrigeren Gehalten erfasst, obwohl der tatsächliche Anteil höher ist. Die fehlende Informationstiefe dieser Methode kann bei dicken Verbindungsschichten durch mehrmaliges Abtragen der Oberfläche und erneuter XRD Messung umgangen und genauere Informationen zur Phasenverteilung gewonnen werden. Anhand der charakteristischen Beugungssignale der einzelnen Nitride ist eine quantitative Bestimmung der Phasenanteile und über die Gitterabstände die Bestimmung des Stickstoffgehalts möglich [61].

Tabelle 5: Eindringtiefe unterschiedlicher Röntgenstrahlen als Anregungsstrahlung bei der XRD in ferritischen Stahl [62].

Strahlung	Mittelwert der K_{α} -Wellenlängen [Å]	Eindringtiefe [μm]
Cu	1,5418	2,1
Cr	2,2909	5,6
Co	1,7902	11,1
Mo	0,7107	16,8

Elektronenrückstreubeugung (EBSD) Mit EBSD wird sowohl eine Analysemethode, als auch ein zusätzliches Werkzeug im REM (Kapitel 2.4.1) bezeichnet. Auch diese Methode beruht wie die XRD auf den Beugungssignalen aus unterschiedlichen Kristallstrukturen, jedoch werden die erhaltenen Signale im REM auch zur Bilderzeugung in Form von *Kikuchi*-Diagrammen benutzt [78]. Hieraus wird die Kristallstruktur und Orientierung ermittelt, indem mehrere *Kikuchi*-Bänder mittels Radon- bzw. Hough-Transformation [96] lokalisiert werden. Die Diagrammgeometrie wird mit der Position der Netzebenen in der Elementarzelle eines Kristalls verglichen, wodurch anschließend die Berechnung der Kristallorientierung erfolgt, die in Form von Eulerwinkeln oder Miller-Indizes angegeben wird. Die Farbkodierung der Richtungsverteilungsbilder (*Miller Maps*) wird üblicherweise durch Überlagerung des RGB-Farbdreiecks mit dem Standard-Dreieck des Kristallgitters definiert [27]. Die Abbildung 19 zeigt beispielhaft ein *Kikuchi*-Diagramm und eine dreidimensionale Orientierungskarte einer Probe als Ergebnis einer EBSD-Untersuchung.

Für die Charakterisierung von Verbindungsschichten sind EBSD-Analysen ein hervorragendes Instrument, um die Phasenzusammensetzung zu untersuchen. So wird nicht nur die Existenz der γ' - und ϵ -Phasen quantitativ nachgewiesen, sondern auch ihre Verteilung und Verortung innerhalb der Verbindungsschicht durch die Orientierungskarten optisch

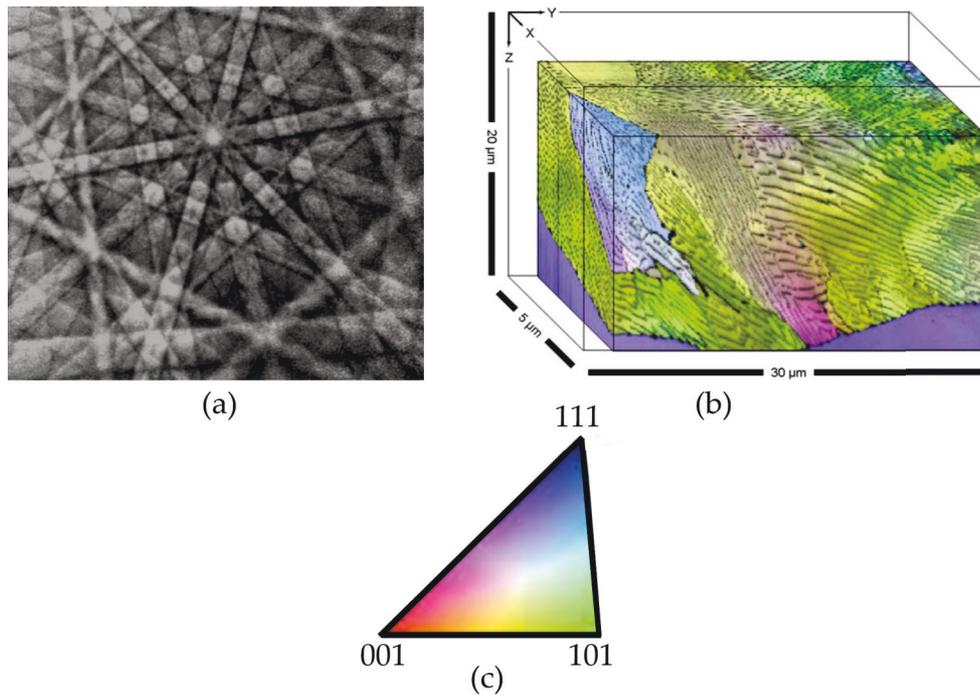


Abb. 19: (a) *Kikuchi*-Rückstreumuster von Cadmium bei 20 keV, (b) 3D-Orientierungskarte und (c) *Miller-Map* eines Perlit-Mikrogefüges [96].

sichtbar gemacht. In der Wissenschaft werden EBSD-Analysen daher häufig genutzt, um Verbindungsschichten zu untersuchen [50], [51], [67].

2.4.3 Technologische Charakterisierungsmethoden

Zu den technologischen Eigenschaften der Verbindungsschicht zählen unter anderem Härte, Festigkeit, Zähigkeit, Eigenspannungen, Verschleißverhalten und Korrosionsbeständigkeit. In dieser Arbeit wird im Rahmen von technologischen Charakterisierungsmethoden der Fokus auf die Untersuchung der Zähigkeit der Verbindungsschicht gelegt. Dennoch soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass Eigenspannungen in Verbindungsschichten üblicherweise durch eine XRD-Analyse (Kapitel 2.4.2) untersucht werden. Eine Korrosionsbeständigkeit von Verbindungsschichten kann in einfacherer Form durch einen Salzsprühnebeltest (DIN 50021) oder eingehender durch beispielsweise eine elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) nachgewiesen werden. Eine weitere Untersuchung, die Bestandteil des kumulativen Teils dieser Arbeit ist, ist die Tragfähigkeitsuntersuchung an Zahnrädern und der damit verbundene Nachweis über die Tragfähigkeit der Verbindungsschicht.

Härteprüfung Bei der Härteprüfung wird als Maß für die Härte eines Werkstoffs der Grad einer bleibenden Verformung, die mittels eines definierten Prüfkörpers unter festge-

legten Prüfbedingungen eingebracht wird, herangezogen. Als technologische Charakterisierungsmethode kommt die Härteprüfung bereits im Rahmen der Standardanalyse, bei der Ermittlung der NHD, zum Einsatz. Hierzu wird eines der gebräuchlichsten und genormten Härteprüfverfahren, das *Vickers*-Verfahren [21], angewendet. Die Ermittlung der NHD an einem Querschliff nach [19] dient dem Nachweis der durch ein Nitrieren angestrebten Randschichtveränderung, jedoch handelt es sich hierbei nicht um eine Charakterisierungsmethode für Verbindungsschichten. Der Abstand zum Rand des ersten Härteeindruckes ist bereits so groß, dass die Härte der Verbindungsschicht nicht aufgenommen wird und bei der Ermittlung der NHD keine Rolle spielt. Da aber die Härte der Verbindungsschicht eine wesentliche Größe zur Charakterisierung des Verschleißwiderstands ist, wird diese ebenfalls am polierten Querschliff mit niedrigeren Kräften als bei der NHD-Bestimmung ermittelt.

Die instrumentierte Eindringprüfung ist ein genormtes Verfahren [17] bei dem, im Unterschied zu den meisten Härteprüfverfahren, eine kontinuierliche Messung der Prüfkraft sowie der Indentationstiefe des Eindringkörpers während der gesamten Prüfung stattfindet [4]. Die resultierenden Prüfkraft-Eindringtiefen-Verläufe stellen charakteristische Kennlinien für metallische Werkstoffe dar. Die ermittelten Messwerte erlauben die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften des Untersuchungswerkstoffs ohne Vermessung des Eindrucks [81]. Für Verbindungsschichten können aus den Verläufen zusätzliche Informationen gewonnen werden, da sich die Einflusszone des Härteeindrucks bei diesen geringen Lasten (*Martens*-Härte HM) auf Bereiche in der Verbindungsschicht begrenzen lassen, die überwiegend einzelnen Nitrid-Phasen zugeordnet werden.

Nach Norm wird zwischen den drei Anwendungsbereichen in der Tabelle 6 unterschieden und die in Tabelle 7 aufgeführten Prüfkörper sind für die instrumentierte Eindringprüfung zugelassen. Weitere Hinweise zur Durchführung und Einflussfaktoren sind der Norm zu entnehmen [17], [18].

Tabelle 6: Klassifizierung der Indentation nach [17].

Anwendungsbereich	Kriterium
Nanoindentation	Eindringtiefe $< 0,2 \mu\text{m}$
Mikroindentation	Eindringtiefe $> 0,2 \mu\text{m}$, zugleich Eindringkraft $< 2 \text{ N}$
Makroindentation	Eindringkraft $< 30 \text{ kN}$

***Palmqvist*-Methode** Mit der *Palmqvist*-Methode [82] wird die Bruchzähigkeit von zumeist keramischen Werkstoffen bzw. Beschichtungen bestimmt, indem zunächst ein

Tabelle 7: Nach DIN-EN-ISO 14577 [17], [18] empfohlene Eindringkörper für die instrumentierte Eindringprüfung.

Indenterspitze	Beschreibung
<i>Vickers</i> -Pyramide	Vierseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von $\varphi = 136^\circ$
<i>Berkovich</i> -Pyramide	Dreieitige Diamantpyramide mit einem Spitzenwinkel von $\varphi = 65,03^\circ$
Kugel	Hartmetallkugel aus Wolframcarbid oder kegeliger <i>Rockwell</i> -Eindringkörper aus Diamant (HRC) mit einer definiert kugeligen Spitze

Härteeindruck mit einer *Vickers*-Pyramide in die Probenoberfläche eingebracht wird und dann die an den Ecken der *Vickers*-Härteeindrücke auftretenden Risslängen als Maß der Zähigkeit eines Werkstoffs ausgemessen werden [26]. Dadurch, dass es sich bei der Verbindungsschicht um eine „Schicht“ handelt und auch die Eisennitride einen keramischen Charakter besitzen, liegt die Überlegung nahe, diese Methode zur Prüfung von Verbindungsschichten einzusetzen.

Eine empfohlene Vorgehensweise der Zähigkeitsbestimmung von Hartmetallen mit der *Palmqvist*-Methode ist in [91] zu finden. Die aufzuwendende Prüflast muss einen materialabhängigen Grenzwert überschreiten, um eine Rissentstehung zu erhalten. Entstehende Risslängen und Prüflast hängen linear zusammen. Bei Messungen mit unterschiedlichen Prüflasten ergibt sich eine Gerade, deren Steigung ein Maß für die Rissempfindlichkeit eines Werkstoffs ist [65], [82].

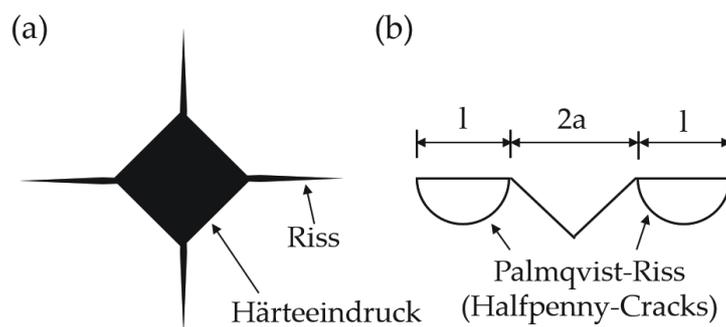


Abb. 20: Schematische (a) Draufsicht- und (b) Querschnittsansicht des *Palmqvist*-Modells nach [65].

Die Abbildung 20 (a) zeigt schematisch die Draufsicht eines *Vickers*-Härteeindrucks mit den entstandenen Rissen an den Eindruckecken. Die halbkreisförmigen Risszonen der *Palmqvist* Risse bzw. Halfpenny-Cracks (abhängig von den bruchmechanischen Werkstoff-

eigenschaften) sind in der Abbildung 20 (b) gezeigt. Für die mittlere Risslängensumme c gilt

$$c = l + a \quad (10)$$

mit der Risslänge l und der halben Eindruckdiagonalen a . Die Dimension für die mittlere Risslängensumme c ist [Länge]. Da die Auswertung am Lichtmikroskop mit entsprechender Vergrößerung erfolgt wird meist die Einheit [μm] verwendet.

Untersuchungen zur Bestimmung der Zähigkeit von Verbindungsschichten anhand der *Palmqvist*-Methode zeigen, dass an Verbindungsschichten zuverlässig *Palmqvist*-Risse erzeugt werden können [118], [121]. Als ungeklärte Aspekte werden der Einfluss der Verbindungsschichtdicke, der Diffusionszone und des weicheren Grundmaterials auf die Bruchzähigkeit genannt [79].

3 Diskussion der Ergebnisse der Publikationen

Ziel der vorliegenden kumulativen Dissertation war die Entwicklung von Methoden zur Quantifizierung von Nitridphasen und der Porenverteilung für eine vollumfängliche Charakterisierung von Verbindungsschichten. Nach der in Kapitel 1 dargelegten Motivation wurden zunächst die wichtigsten Grundlagen in Kapitel 2 zu den gebräuchlichen Charakterisierungsmethoden von Verbindungsschichten zusammengefasst. Umfangreiche Untersuchungen wurden mit dem Ziel, definierte Verbindungsschichten herzustellen und diese mittels metallographischer, physikalisch-chemischer und technologischer Prüfmethode zu charakterisieren, durchgeführt. Dabei wurden bereits bekannte Methoden auf neue Weise kombiniert oder weiterentwickelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits veröffentlicht und die Verortung der hieraus entstandenen Einzelpublikationen [110]-[114] in das Konzept der kumulativen Dissertation ist in der Abbildung 21 dargestellt.

In diesem Kapitel werden die Methoden hinsichtlich ihres Informationsgehalts und Aufwands bewertet, indem die Ergebnisse der Untersuchungen der im Anhang aufgeführten Publikationen [110]-[114] zusammengefasst und eingeordnet werden. Abschließend werden Empfehlungen für die Anwendung diskutiert.

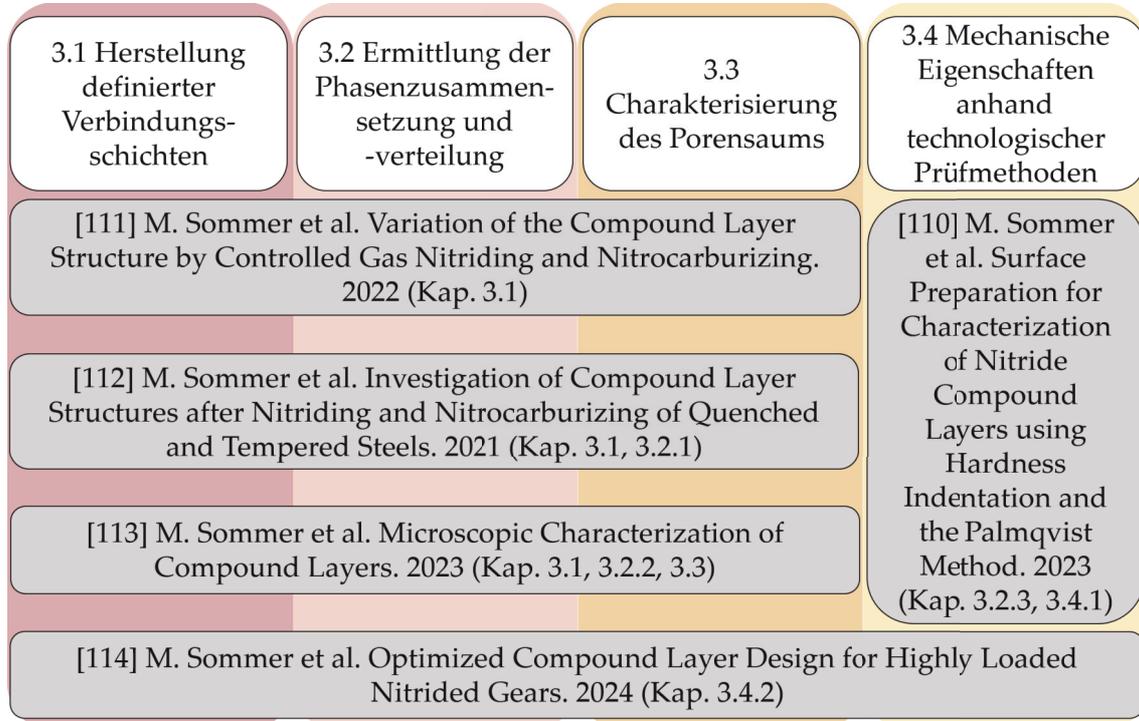


Abb. 21: Verortung der Einzelpublikationen in das Konzept der kumulativen Dissertation.

Aus der Darstellung der gebräuchlichsten Charakterisierungsmethoden im Grundlagenteil (Kapitel 2) geht hervor, dass eine einzige Methode nicht ausreichend ist, um vollständig auf die Gebrauchseigenschaften der vorliegenden Verbindungsschicht schließen zu können, da jeweils nur einzelne Merkmale der Verbindungsschicht teilweise unvollständig untersucht werden. Die Verbindungsschichtdicke spielt eine große Rolle bezüglich des Gebrauchsverhaltens von Verbindungsschichten und muss entsprechend bei dessen Betrachtung einbezogen werden. Eine Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der Verbindungsschichtdicke, wobei vor allem die CLT-Bestimmung am Querschleif angewendet wird, wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da es hier keinen Bedarf gibt nach neuen oder effektiveren Methoden zu suchen. Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Ermittlung der Phasenzusammensetzung, -verteilung und der Charakterisierung des Porensaums, sowie der Prüfung der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften.

3.1 Herstellung definierter Verbindungsschichten

Die Herstellung definierter Verbindungsschichten war notwendig, um eine adäquate Anzahl verschiedener Verbindungsschichtdesigns zu erhalten, die sich in Phasenzusammensetzung, Verbindungsschichtdicke und Porensaumstruktur unterscheiden. Hierzu wurden sowohl Nitrier- und Nitrocarburierverfahren im Gas bei Atmosphären- und Niederdruck, als auch im Plasma herangezogen, um die genannten Verbindungsschichteigenschaften zu variieren. Überwiegend wurden Couponproben aus den Werkstoffen 31CrMoV9 und 42CrMo4 für die Untersuchungen nitriert.

In [112] wurden Proben bei verschiedenen Temperaturen (500-530 °C) gasnitriert. Hierbei orientierte sich die Wahl der Nitrierkennzahl nach dem Lehrer-Diagramm (Abbildung 11) und der für Reineisen resultierenden Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht. Es wurden überwiegend Nitrierkennzahlen gewählt, die sich an der Phasengrenze zwischen γ' - und ε -Phase im Lehrer-Diagramm befinden, um bei den genutzten technischen Werkstoffen Mischschichten zu erzielen. Weiterhin wurden zwei langzeitnitrierte Varianten genutzt, deren Nitrierkennzahl im Phasenfeld des γ' -Nitrids im Lehrer-Diagramm verortet sind. Eine dieser Varianten wurde nitrocarburiiert, um den ε -Nitridanteil zu erhöhen und die Stabilisierung der ε -Phasen durch den Kohlenstoffspender zu bestätigen.

Für die Herstellung definierter Verbindungsschichten wurde die Auswahl der Prozesstemperaturen in [111] großzügiger gewählt und höhere Temperaturen, außerhalb des industriellen Standards für das Gasnit(rocarbur)ieren, wurden genutzt. Der Fokus lag hier

auf der Variation und Kombination der Nitrier- und Kohlungskennzahl, um den Einfluss auf die resultierenden Verbindungsschichteigenschaften (Phasenzusammensetzung, CLT, CLT_P) zu untersuchen.

Die Kombination beider Publikationen, [111] und [112], bestätigt die Gegebenheit mit unterschiedlichen Nitriertemperaturen und Nitrierkennzahlen zweiphasige Verbindungsschichten mit ähnlichen Stickstoffprofilen, Nitrierhärteiefen und Verbindungsschichtdicken erzeugen zu können. Die Nitrocarburier-Versuche bestätigten, dass die Zugabe eines Kohlenstoffspenders die Konzentrationen von Stickstoff und Kohlenstoff in der oberflächennahen Zone erhöht, wodurch das Wachstum der Verbindungsschicht und der Diffusionsschicht gefördert wird. Eine verringerte Verbindungsschichtdicke, eine Erhöhung der Porosität und ein zunehmender Anteil an Zementit im unteren Bereich der Verbindungsschicht resultierte aus der Erhöhung der Kohluskennzahl bei konstanter Temperatur und Nitrierkennzahl.

Durch das Nitrieren im Plasma [113] konnten vor allem porenarme Verbindungsschichten mit hohem Anteil an γ' -Nitriden hergestellt werden. Die Herstellung von Mischschichten oder einem hohen Anteil an ϵ -Phasen in der Verbindungsschicht war im Plasma nur durch ein Nitrocarburieren möglich. Folglich bestand der Anteil an erzeugten ϵ -Phasen überwiegend aus ϵ -Carbonitriden. Weiterhin konnte eine Erhöhung der CLT auf Werte oberhalb von 15 μm durch ein Nitrieren bzw. Nitrocarburieren im Plasma nicht realisiert werden.

Durch ein Gasnitrieren bzw. -nitrocarburieren konnten Verbindungsschichten mit einem überwiegenden Anteil an γ' -Nitriden oder ϵ -Phasen hergestellt werden. Auch Mischschichten mit Anteilen an γ' -Nitriden, ϵ -Nitriden und ϵ -Carbonitriden konnten hergestellt werden. Zumeist waren die durch ein Gasnitro(carbur)ieren hergestellten Verbindungsschichten porenreicher als die plasmanitro(carbur)ierten Varianten. Vergleichsweise hohe Verbindungsschichtdicken von bis zu 40 μm konnten erreicht werden.

Das Gasnitrieren im Niederdruck [113] ermöglichte es den Porensaum zu beeinflussen, indem mit abnehmendem Prozessdruck auch die Porensaumdicke abgenommen und auch eine Verfeinerung der Poren stattgefunden hat.

In der Tabelle 8 wird die beobachtete Einflussnahme in den Publikationen [111]-[113] der genutzten Nitrierverfahren auf die Verbindungsschichteigenschaften zusammengefasst. Die resultierende Phasenzusammensetzung der Verbindungsschichten wurde beim Plasma- und Gasnitro(carbur)ieren über das Stickstoffangebot und die Nitrierdauer beeinflusst.

Tabelle 8: Übersicht über die genutzten Nitrierverfahren und deren Einfluss auf die Verbindungsschichteigenschaften.

Nitrierverfahren	Einfluss auf die Verbindungsschicht
Plasmanitr(ocarburierten)	<ul style="list-style-type: none"> - reine γ'-CL bzw. Mischschichten aus γ'-Nitriden und ϵ-Carbonitriden - porenarme CL - niedrige CLT
Gasnitr(ocarburierten)	<ul style="list-style-type: none"> - reine γ'-CL bzw. Mischschichten aus γ'-/ϵ-Nitriden und ϵ-Carbonitriden - überwiegend porenreich (i. Vgl. zum Plasmanitrieren) - hohe CLTs möglich
Gasnitrieren im Niederdruck	<ul style="list-style-type: none"> - Verringerung CLT_p - Verfeinerung der Poren

3.2 Ermittlung der Phasenzusammensetzung und -verteilung

3.2.1 Qualitative Charakterisierung mittels Sonderätzungen

In [112] wurde die Phasenzusammensetzung und -verteilung durch zahlreiche Methoden qualitativ untersucht. Durch Sonderätzungen nach Beckert/Klemm, Villela, Marble und Murakami wurden einzelne Phasen in der Verbindungsschicht sichtbar gemacht. Hierbei konnte überwiegend der kompakte Bereich der Verbindungsschicht zuverlässig dargestellt werden.

Durch die Rasterelektronenmikroskopie wurden in [112] unterschiedliche Nitrid-Phasen in der Verbindungsschicht nachgewiesen, indem mittels Topographie- und Materialkontrast einzelne Phasen sichtbar gemacht wurden. Durch den Topographiekontrast wurden die härteten ϵ -Phasen erhoben dargestellt, was eine Differenzierung zu den weicherer γ' -Phasen zuließ. Der Materialkontrast ließ eine Einschätzung über die Vergrößerung der Nitride in Abhängigkeit von der Nitriertemperatur zu. Die Ergebnisse wurden durch eine ESMA-Analyse bestätigt, welche einen Überblick über die Verteilung der für die Phasen γ' - und ϵ -Nitrid relevanten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff gegeben hat.

Die Untersuchungsergebnisse der GDOES wurden in [112] als qualitativ betrachtet, da hierbei die Elementkonzentrationen über einen großen Bereich gemittelt werden und keine exakte Auflösung der Existenzbereiche der einzelnen Nitridphasen erlauben. Lediglich eine grobe Zuordnung der Nitrid-Phasen in Teilbereiche des Stickstoffprofils, wie in Kapitel 2.4.2 thematisiert, war hierbei möglich und stellt somit keinen Fortschritt gegenüber dem

Stand der Technik dar. Eine exakte Auflösung der Nitrid-Existenzbereiche könnte die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bieten.

3.2.2 Quantitative Charakterisierung durch die Kombination aus Sonderätzung und Bildanalyse

Die quantitative Phasenanalyse an Verbindungsschichten konnte in [113] durch eine Kombination von an Querschliffen angewendeten Sonderätzungen und einer Bildanalyse erreicht werden. Hierbei wurden zunächst Querschliffe präpariert, die zumeist auch schon für die lichtmikroskopische Bestimmung der Verbindungsschicht- und Porensaumdicken benötigt werden. Durch Anwendung der in [111] und [112] genutzten selektiven Ätzmittel wurden die ϵ -Phasen sichtbar gemacht. Durch die Ätzung wurde ein scharfer Kontrast zwischen den Bereichen von Interesse und dem Rest der Verbindungsschicht erzielt. Durch weitere Bildverarbeitung konnte mithilfe eines geeigneten Bildanalyseverfahrens eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt werden. Der Einsatz dieser Charakterisierungsmethode ist demnach nur dann zweckmäßig, wenn auch beide Phasen vorkommen und wird zunehmend exakter, wenn verschiedene ϵ -Phasen (ϵ -Nitride und -Carbonitride) in der Verbindungsschicht vorhanden sind, die durch die angewendeten Ätzmittel voneinander unterschieden werden können.

Der erhaltene Informationsgehalt im Verhältnis zum Aufwand der Untersuchung kann als hoch betrachtet werden und stellt einen Fortschritt gegenüber der Standardanalyse von Verbindungsschichten nach Stand der Technik (Bestimmung der CLT, CLT_P und NHD am Querschliff) dar. Neben dem Anteil der ϵ -Phase, der mithilfe der Bildanalyse ermittelt werden konnte, liefert die Methode auch die Information, wie die ϵ -Nitride und -Carbonitride in der Verbindungsschicht verteilt sind. Es konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Phasenanteile mit den Ergebnissen aus einer XRD Analyse vergleichbar sind und darüber hinaus noch die Anteile an ϵ -Nitriden und ϵ -Carbonitriden unterschieden werden können. Dies ist mit einer XRD Analyse, wenn überhaupt, nur mit einem erhöhten Aufwand möglich. Bei dünnen Verbindungsschichten ($CLT < 15 \mu m$) ist die lichtmikroskopische Bestimmung verschiedener ϵ -Phasen mit sinkender CLT zunehmend schwierig, da die lokalen Existenzbereiche dieser Phasen in der Verbindungsschicht bei den üblichen Vergrößerungen schlechter erkennbar werden. Bei dünnen Verbindungsschichten werden Messwerte aus einer XRD-Analyse zuverlässiger (siehe Kapitel 2.4.2) und sind daher in diesem Fall zu empfehlen.

3.2.3 Charakterisierung über Härteverläufe innerhalb der Verbindungsschicht durch instrumentierte Eindringprüfung

In [110] wurde die instrumentierte Eindringprüfung als Methode herangezogen, um die Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht zu charakterisieren. Über die unterschiedliche Härte der γ' - und ε -Phasen sollte ein Hinweis auf die Phasenanteile erhalten werden. Dazu wurden Untersuchungen an Verbindungsschichten mit verschiedenen Eigenschaften durchgeführt, wobei sich zeigte, dass vor allem die Verbindungsschichtdicke und der Porensaum entscheidende Faktoren für einen gelungenen Untersuchungsablauf darstellen. Durch die höhere Instabilität der Verbindungsschicht im Bereich des Porensaums beim Eindringen des Prüfkörpers wurden nur sehr geringe Härtewerte in diesem Bereich gemessen, die nicht die Phasenzusammensetzung widerspiegeln. Somit kann diese Methode nur im Bereich der kompakten Verbindungsschicht angewendet werden, was wiederum bedeutet, dass eine hohe CLT von mehr als $15\ \mu\text{m}$ und bestenfalls eine geringe CLT_P vorliegen muss.

Abbildung 22 zeigt Ergebnisse aus [110] einer instrumentierten Eindringprüfung an einer ca. $40\ \mu\text{m}$ dicken Verbindungsschicht, deren Phasenzusammensetzung in [112] mittels XRD unter mehreren Abträgen bestimmt worden ist (siehe Anhang II, Abbildung ??). Für die XRD-Analyse wurde die Verbindungsschicht insgesamt dreimal um etwa $10\ \mu\text{m}$ elektrochemisch abgetragen, so dass die Phasenzusammensetzung insgesamt viermal bestimmt worden ist. Die erhaltenen prozentualen Phasenanteile für γ' und ε sind in Abbildung 22 den entsprechenden Abständen von der Oberfläche zugeordnet. Anhand des Querschliffs mit *Murakami*-Ätzung aus [112] im Hintergrund wird veranschaulicht, wie der Bereich der Verbindungsschicht aussieht, aus dem die XRD-Messwerte überwiegend erhalten wurden, da die CLT in der Abbildung der x-Achse angepasst ist. Im Besonderen fallen die selektiv angeätzten ε -Carbonitride auf, die im Bereich des Phasenübergangs zwischen Verbindungsschicht und Diffusionsschicht zu sehen sind.

Im äußeren Randbereich der Verbindungsschicht wurden trotz hohem ε -Nitridanteil die geringsten Härtewerte erhalten, da sich hier der Porensaum befindet. Mit dem Übergang vom porösen in den kompakten Bereich der Verbindungsschicht, wo sich zunächst überwiegend γ' -Nitride befinden, steigen die erhaltenen Härtewerte an. Mit zunehmendem Abstand zum Rand nimmt der prozentuale Anteil der ε -Phasen im kompakten Bereich der Verbindungsschicht zu, was bereits durch die *Murakami*-Ätzung und Visualisierung der ε -Carbonitride zu sehen war und durch die XRD-Analyse bestätigt wird. Auch die erhalte-

nen Härtewerte der instrumentierte Eindringprüfung zeigen ein Plateau im Phasenübergang zwischen Verbindungsschicht und Diffusionsschicht, wo die ϵ -Carbonitride verortet sind.

Tendenzen der Phasenzusammensetzung können demnach anhand der Härtewerte korrekt abgeleitet werden. Somit kann diese Methode zumindest qualitative Rückschlüsse auf die Phasenzusammensetzung dicker Verbindungsschichten im kompakten Bereich ermöglichen, was eine Weiterentwicklung der Methode darstellt und einen Fortschritt bezüglich der Charakterisierung der Phasenzusammensetzung von Verbindungsschichten. Allerdings muss bemerkt werden, dass gradierte Verbindungsschichten sich nicht scharf in die einzelnen Bereiche ϵ -Nitride, γ' -Nitride oder ϵ -Carbonitride abgrenzen lassen. Einzelne γ' -Phasen können in den Teilbereichen der Verbindungsschicht, die den ϵ -Phasen zugeordnet sind, vorkommen und zu unzuverlässigen Interpretationen führen. Die Aufnahme von mehreren Härteverläufen mittels instrumentierter Eindringprüfung an einer Verbindungsschicht ist damit unerlässlich, um Fehlinterpretationen einzugrenzen.

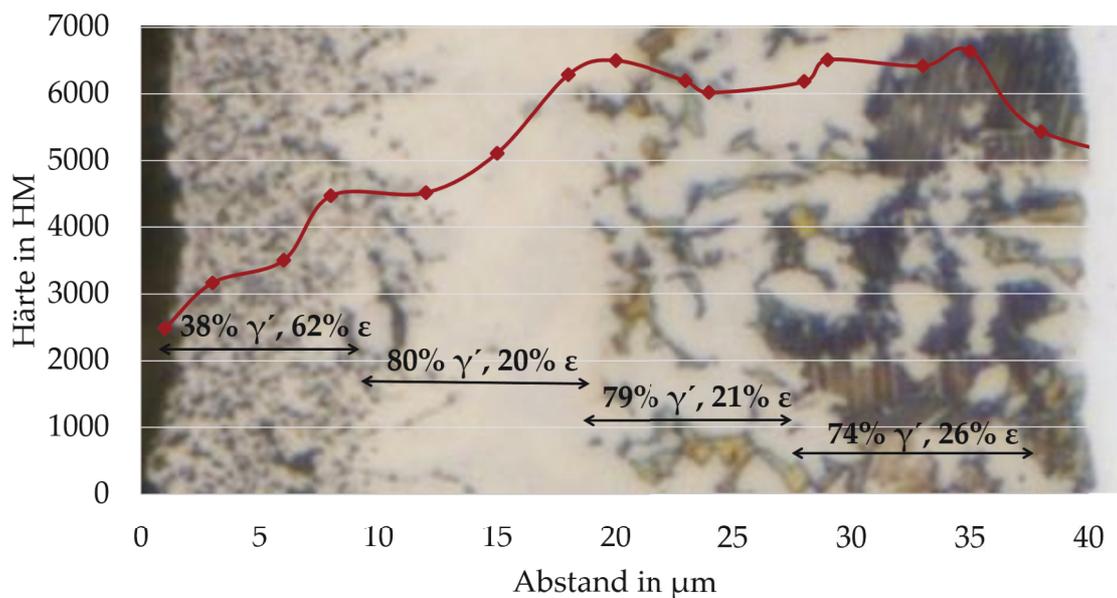


Abb. 22: Kombination der Ergebnisse einer instrumentierten Eindringprüfung aus [110] mit einer XRD-Analyse der Phasenzusammensetzung und einem Querschliff (*Murakami*-Ätzung) aus [112] an einer Verbindungsschicht (42CrMo4 gasnitriert bei 590 °C, 10 h $K_N = 2,5 \text{ bar}^{-1/2}$).

3.3 Charakterisierung des Porensaums

3.3.1 Qualitative Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und 3D-Röntgenmikroskopie

In [113] wurde zur Charakterisierung der Poren unterschiedlicher Verbindungsschichten das REM herangezogen, welches durch seine hohe Auflösung einen guten Einblick über den Aufbau des Porensaums gibt. Die Porensaumstruktur an Querschliffen von Verbindungsschichten die sich durch ihre Herstellung mittels verschiedener Nitrierprozesse – Plasmanitrieren im Vakuum und Gasnitrieren unter Atmosphären- und Niederdruck – voneinander unterschieden haben, wurden sowohl mittels Topographie- als auch Materialkontrast untersucht. Anhand der Aufnahmen ließen sich Unterschiede in der Porenbildung erkennen, je nachdem welches Nitrierverfahren zur Herstellung der Verbindungsschicht angewendet wurde.

Die im Niederdruck hergestellten Verbindungsschichten wiesen, im Vergleich zu dem Porensaum der unter Atmosphärendruck hergestellten Verbindungsschichten, hauptsächlich einen sehr feinen und daher dichten Porensaum auf. Bei der plasmanitrierten Variante lagen mehrheitlich sehr wenige große Poren vor. Durch die REM-Analysen in [113] konnte qualitativ gezeigt werden, dass die Porenbildung mit abnehmendem Prozessdruck behindert wird.

Das REM ermöglicht die Charakterisierung des Porensaums mit hoher Auflösung, bei gleichzeitig geringem FOV. Darüber hinaus wird ein tiefergehender Einblick des Porensaums nur anhand von randscharfen Querschliffen ermöglicht. Hierbei muss die Präparation des grundsätzlich schon instabilen Porensaums mit großer Sorgfalt erfolgen. Eine qualitative Charakterisierung der Porenstruktur direkt an der Oberfläche der Verbindungsschicht ist nicht möglich. Lediglich einzelne geöffnete Poren an der Oberfläche können betrachtet werden, was allerdings keine Interpretation des Aufbaus und Struktur der Poren innerhalb der Verbindungsschicht zulässt.

Zielführender zeigte sich in [113] die Charakterisierung der Porenstruktur mittels 3D-XRM. Trotz der geringeren Auflösung im Vergleich zum REM konnte der Porensaum angemessen charakterisiert werden und daneben einen Einblick in einen größeren Bereich (FOV) der Verbindungsschicht gegeben werden. Indem die Verbindungsschicht durch Röntgenstrahlung durchleuchtet wird und damit verschiedene Ebenen in der Verbindungsschicht dreidimensional qualitativ betrachtet werden konnten, war es möglich zu ermitteln

auf welcher Tiefe der Verbindungsschicht sich Porentaschen bzw. perlenschnurartige Poren oder vereinzelte Poren befinden. Dies konnte durch eine dreidimensionale farbkodierte Visualisierung der Porendicke einzelner Poren in der Verbindungsschicht gezeigt werden. Hierdurch konnte nachgewiesen werden, dass das Auftreten großer Poren-Taschen in Richtung des oberen und unteren Teils der Verbindungsschicht abnimmt und diese somit überwiegend in etwa auf Höhe der halben CLT vorzufinden sind. Dies ist als Fortschritt zu betrachten, da dieses Ergebnis nicht an einem Querschliff erhalten wurde, sondern an Proben bei denen die Poren-Taschen als unversehrt betrachtet werden können, da diese nicht durch einen Präparationsfehler entstanden sein können.

3.3.2 Quantitative Charakterisierung mittels 3D-Röntgenmikroskopie

In [113] wurde der Porensaum im Hinblick auf Form und Größe mittels 3D-XRM quantitativ charakterisiert. Dazu wurde die Sphärizität als Kenngröße, wie gut ein Körper die Gestalt einer Kugel approximiert, herangezogen, um einzelne Poren basierend auf ihren Oberflächen- und Volumenmerkmalen zu quantifizieren. Dabei stellten große Poren Taschen dar, während kleinere Poren weniger längliche Formen aufwiesen. Die Porengrößen wurden als volumenäquivalente Kugeldurchmesser charakterisiert.

Diese Methode kann als sehr gewinnbringend und fortschrittlich betrachtet werden und ist für eine detailliertere Untersuchung von Porensäumen in Verbindungsschichten zu empfehlen. Die Ergebnisse über Form- und Volumenverteilung der Poren in der Verbindungsschicht lassen voraussichtlich Schlussfolgerungen bezüglich des angewendeten Nitrierverfahrens zu. Weiterhin könnte diese Methode einen Beitrag zur Aufklärung über das Verschleißverhalten in Bezug auf die Rolle des Porensaums in der Verbindungsschicht leisten. Allerdings kann der Einsatz dieser Charakterisierungsmethode hauptsächlich für Verbindungsschichten mit einer Dicke von $\geq 15 \mu\text{m}$ empfohlen werden.

3.4 Mechanische Eigenschaften anhand technologischer Prüfmethoden

3.4.1 Bruchzähigkeit mittels *Palmqvist*-Methode

In [110] wurde die *Palmqvist*-Methode herangezogen, um auf die Bruchzähigkeit verschiedener Verbindungsschichten zu schließen und damit einen Hinweis auf die überwiegenden Nitrid-Anteile in der Verbindungsschicht zu erhalten. Zunächst spielte hierbei die Probenpräparation eine große Rolle, da sich schon bei der instrumentierten Eindringprüfung

gezeigt hat, wie die Messergebnisse durch den instabilen Porensaum verfälscht werden können. Es hat sich gezeigt, dass die Porensaumdicke für eine optimale Probenpräparation bekannt sein muss und gleichzeitig die Kompetenz vorhanden sein muss, diese gezielt abzuschleifen ohne viel von der kompakten Verbindungsschicht zu verlieren. Hierzu wurden die Proben besonders schonend gleitgeschliffen, indem diese zusammen mit den Schleifkörpern und einer wässrigen Lösung in einer Trommel rotiert wurden. Zum einen wird so die Oberfläche geglättet und zum anderen der Porensaum selektiv abgetragen. Für das gezielte Abtragen des Porensaums wurde zunächst die Porensaumdicke ermittelt und die erforderliche Gleitschleifzeit über eine Abtragsrate ermittelt. Abschließend wurden die Proben für die jeweilige Zeit gleitgeschliffen. Diese Vorgehensweise stellt einen Fortschritt bezüglich der Probenpräparation von Verbindungsschichten für die anschließende Anwendung der *Palmqvist*-Methode dar, da bisherige Untersuchungen [79], [118], [121] die Porensaumdicke bei der Probenpräparation überwiegend vernachlässigt haben.

In Kapitel 2.4.3 wird als ungeklärter Aspekt unter anderem der Einfluss des weicheren Grundmaterials auf die mittels *Palmqvist*-Methode resultierende Bruchzähigkeit genannt [79]. In [110] konnte jedoch gezeigt werden, dass sich die Einflusszone der Rissentstehung bei einer Mindest-NHD von 0,35 mm nur auf die Verbindungs- und Diffusionsschicht beschränkt und der darunterliegende Grundwerkstoff mit seiner geringeren Härte keinen Einfluss nimmt. Dies stellt eine wesentliche Erkenntnis im Vergleich zu bisherigen Untersuchungen dar.

Rückschlüsse auf die überwiegenden Nitrid-Anteile in der Verbindungsschicht konnten mittels dieser Methode nur bedingt vorgenommen werden. Neben dem Einfluss der unterschiedlichen Härte von γ' - und ε -Nitriden auf die Zähigkeit bewirkte auch eine steigende Verbindungsschichtdicke eine zunehmende Rissausbreitung der *Palmqvist*-Risse. Diese Überlagerung der Verbindungsschichtmerkmale Phasenzusammensetzung und Verbindungsschichtdicke machte es schwierig die gemessenen Zähigkeitskennwerte eindeutig zu interpretieren. Darüber hinaus sind die Phasenbestandteile in der Verbindungsschicht nicht homogen verteilt, sondern in unterschiedlichen Tiefen zu finden. Dieser gradierte Schichtaufbau verursacht Eigenschaftsgradienten, die die Bildung der *Palmqvist*-Risse beeinflussen könnten. Die Entfernung des Porensaums durch das Gleitschleifen könnte daher die Ergebnisse der Risslängensummen beeinflusst haben, indem beispielsweise Bereiche mit einem hohen ε -Phasengehalt an der Oberfläche entfernt wurden und nur duktilere Bereiche mit einem hohen Gehalt an γ' -Nitriden übrig geblieben sind.

Es konnte bestätigt werden, dass die *Palmqvist*-Methode zur Bestimmung der Zähigkeit von Verbindungsschichten geeignet ist. Der Einfluss von Eigenspannungen auf die Bildung von *Palmqvist*-Rissen in Verbindungsschichten ist eine offene Frage, die in [110] unbeantwortet geblieben ist.

3.4.2 Verschleißverhalten mittels Tragfähigkeitsuntersuchungen

Die Tragfähigkeit verschiedener Verbindungsschichtdesigns wurde in [114] an Laufverzahnungen im Rahmen von Grübchentragfähigkeitsuntersuchungen ermittelt. Hierbei wurden die Verbindungsschichtmerkmale Phasenzusammensetzung, Verbindungsschichtdicke und Porensaumdicke betrachtet, um zu ermitteln welche Kenngröße den größten Einfluss auf die resultierende Gebrauchseigenschaft hat. Tragfähigkeitsuntersuchungen an Zahnradern sind als Charakterisierungsmethode, im Unterschied zu den anderen bisher vorgestellten Methoden, sehr praxisnah und lassen auf das Gebrauchsverhalten unterschiedlich nitrierter Bauteile schließen.

Zahnräder aus den Werkstoffen 31CrMoV9 und 42CrMo4 wurden unter verschiedenen Nitrierbedingungen nitriert, um Verbindungsschichten mit unterschiedlichem Aufbau zu erzeugen. Die Kennwerte der Verbindungsschicht wie Phasenzusammensetzung, Verbindungsschichtdicke und Porensaum wurden mittels metallographischer Verfahren, XRD und GDOES umfassend charakterisiert. Experimentelle Untersuchungen zur Grübchentragfähigkeit wurden anschließend auf einem Verspannungsprüfstand durchgeführt.

Neben dem γ'/ε -Nitrid-Verhältnis wurde in [114] auch der Einfluss der Verteilung der Nitride in der Verbindungsschicht nitrierter Zahnräder betrachtet, da sowohl Verbindungsschichten mit der ε -Phase an der direkten Oberfläche als auch eine Verbindungsschicht mit der γ' -Phase an der direkten Oberfläche untersucht worden ist. Dies wurde in diesem Ausmaß in anderen vergleichbaren Untersuchungen bisher nicht erforscht und stellt einen Fortschritt dar. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Lokalisierung der weniger harten γ' -Nitride an der Oberfläche, die in direktem Kontakt mit der Oberfläche des Ritzels steht, zu niedrigeren zulässigen Spannungszahlen führt als in vergleichbaren Verbindungsschichten, bei denen überwiegend ε -Nitride an der Oberfläche vorhanden sind. Ein Zusammenhang zwischen der Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht und der Grübchentragfähigkeit nitrierter Zahnräder konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass ein ausreichend dicker Porensaum ($CLT_P \geq 2 \mu\text{m}$) die Grauflecken- und Grübchentragfähigkeit positiv beeinflusst und damit Untersuchungen aus [35] bestätigen.

Durch Tragfähigkeitsuntersuchungen als besonders industrienähe Charakterisierungsmethode konnte in [114] bewiesen werden, dass nitrierte Zahnräder durch eine gezielte Einstellung der Verbindungsschichteigenschaften durch entsprechende Wärmebehandlungsparameter das Potential einer erhöhten Grübchen-Dauerfestigkeit zeigen, sofern Graufleckigkeit vermieden werden kann. Durch den Nachweis dieser Methode über die gesteigerte Tragfähigkeit durch ein entsprechendes Verbindungsschichtdesign konnte weiterhin bewiesen werden, dass eine vollständige Charakterisierung der Verbindungsschicht mit geeigneten Methoden zu einem besseren Verständnis der Anwendungseigenschaften führt und damit als Grundlage für die Weiterentwicklung von Werkstoffen unverzichtbar ist.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Eine Vielzahl von Verbindungsschichten mit unterschiedlicher Dicke, Phasenzusammensetzung und Porosität kann durch die Nitrierverfahren Gas- und Plasmanitrieren/nitrocarburieren hergestellt werden. Diese Variation der Verbindungsschichteigenschaften resultiert in unterschiedlichen Gebrauchseigenschaften nitrierter Bauteile. Mit diesem Zusammenhang wird die Notwendigkeit einer vollumfänglichen Charakterisierung von Verbindungsschichten begründet.

Die Phasenzusammensetzung kann neben bereits etablierten wissenschaftlichen Methoden wie XRD und EBSD auch mit alternativen Ansätzen untersucht werden. Durch metallographische Methoden, wie einer Sonderätzung eines Querschliffs zur Visualisierung von Nitriden in Kombination mit einer Bildanalyse, kann die Phasenzusammensetzung von Mischschichten zuverlässig ermittelt werden. Eine ausreichende Mindest-Verbindungsschichtdicke stellt bei dieser Vorgehensweise ebenso eine Voraussetzung dar wie bei der instrumentellen Eindringprüfung. Tendenzen über die Nitrid-Verteilung in der Verbindungsschicht können durch Härteverläufe im kompakten Bereich sichtbar gemacht werden.

Über die Bestimmung der Porensaumdicke hinaus können Struktur und Aufbau des Porensaums in Verbindungsschichten durch eine dreidimensionale Röntgenmikroskopie charakterisiert werden. Hierdurch ist eine quantitative Aussage über die Größenverteilung der Poren möglich. Darüber hinaus wird ein qualitativer Einblick über die Verortung der verschieden ausgeprägten Poren in der Verbindungsschicht erhalten.

Die Bestimmung mechanischer Eigenschaften wie der Bruchzähigkeit von Verbindungsschichten ist weiterhin durch eine Anwendung der *Palmqvist*-Methode möglich. Die Zuverlässigkeit kann durch eine Optimierung der Probenpräparation gesteigert werden. Die Zähigkeit von Verbindungsschichten wird sowohl von der Phasenzusammensetzung, als auch von der Verbindungsschichtdicke beeinflusst. Gesteigerte Gebrauchseigenschaften durch ein vielversprechendes Verbindungsschichtdesign können über Tragfähigkeitsuntersuchungen an nitrierten Zahnrädern nachgewiesen werden. Ein ausreichend dicker Porensaum hat einen positiven Einfluss auf die Grübchen- und Graufleckentragfähigkeit nitrierter Zahnräder und kann zu einer erhöhten Grübchen-Dauerfestigkeit beitragen.

Der positive Einfluss des Porensaums in Verbindungsschichten wurde im Rahmen dieser Arbeit und auch in vergangenen Untersuchungen in einigen Anwendungen gezeigt.

Dennoch wird die Charakterisierung des Porensaums im Hinblick auf seinen strukturellen Aufbau bislang nur wenig berücksichtigt. Aus diesem Grund hat sich bisher keine Charakterisierungsmethode etabliert, um die Porensaumeigenschaften ausreichend zu untersuchen. Der aktuelle Wandel der Antriebstechnik hin zur Elektromobilität hat enorme Auswirkungen auf die Voraussetzungen, die an Bauteile gestellt werden. Zukünftig werden hier weniger Bauteile verbaut, die allerdings höheren Kräften und Zyklenzahlen ausgesetzt werden und über einen entsprechend höheren Verschleißwiderstand verfügen müssen. Durch ein optimales Porendesign in Verbindungsschichten könnte die Tragfähigkeit von Zahnrädern in der Antriebstechnik weiter gesteigert werden. Dazu sollte untersucht werden welche Porenstruktur dies bewirkt und ob beispielsweise die Ausbildung von Porentaschen tendenziell zu Ausbrüchen in der Verbindungsschicht führt oder die Stabilität der Verbindungsschicht davon unberührt bleibt. Da der Porensaum in Verbindungsschichten zunehmend an Bedeutung gewinnt, sollten zukünftig weitere alternative Methoden für die Charakterisierung der Porensaumeigenschaften entwickelt werden.

5 Kumulativer Teil der Dissertation

Stellungnahme zum Eigenanteil an den wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Diese kumulative Dissertation besteht aus fünf unter peer-review-Verfahren begutachteten wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Die Erstautorenschaft dieser Veröffentlichungen beinhaltet die federführende Konzeption, Durchführung, Analyse, Diskussion der Ergebnisse/des Projektkonzepts und Verschriftlichung der publizierten Veröffentlichung. Die Autorin dieser Dissertation ist die Erstautorin von vier der genannten Veröffentlichungen und teilt sich die Erstautorenschaft in der fünften Veröffentlichung.

Im Folgenden werden die Beiträge der jeweiligen Co-Autorinnen und Co-Autoren zu den einzelnen Forschungsarbeiten dieser Arbeit aufgeführt. Der Einfachheit halber werden die Personen mit ihren Initialen genannt. Die Autorin dieser Dissertation ist beispielsweise M. Sc. Michaela Sommer (MSo) und der Betreuer ist Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Fechte-Heinen (RFH). Weitere Co-Autoren sind Dr.-Ing. habil. Stefanie Hoja (SH), Dr.-Ing. Matthias Steinbacher (MSt), Dr.-Ing. Jérémy Epp (JE), Dr. Wolf-Achim Kahl (WAK), M. Sc. Gabriel Ebner (GE), M. Sc. Helge Decho (HD), M. Sc. André Sitzmann (AS), Dr.-Ing. Kerstin Hantzsch (KH), Dr.-Ing. Thomas Tobie (TT) und Prof. Dr.-Ing. Karsten Stahl (KS). Die weitere Beteiligung von wissenschaftlichem oder technischem Personal wird – wenn vorhanden – erwähnt, es lag aber keine Co-Autorenschaft vor.

a) **Variation of the Compound Layer Structure by Controlled Gas Nitriding and Nitrocarburizing** (Der vollständige Text ist in Anhang I enthalten.)

Die Projektbearbeitung, Methodik zur Herstellung und Charakterisierung der Verbindungsschichten, Auswertung der Analysen, Diskussion der Ergebnisse, Konzeptualisierung und Erstellung des Manuskripts wurden von MSo durchgeführt. Die Charakterisierung mittels Röntgenbeugungsdiffraktometrie wurde von JE übernommen. Die übrige Analytik wurde von den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Metallographie und Spektroskopie durchgeführt. SH hat in beratender Funktion die Arbeiten betreut (Supervision). Des Weiteren wurde von SH, JE, MSt und RFH die Korrektur und das Lektorat der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.

- b) **Investigation of Compound Layer Structures after Nitriding and Nitrocarburizing of Quenched and Tempered Steels** (Der vollständige Text ist in Anhang II enthalten.)

Die Projektbearbeitung, Methodik zur Charakterisierung der Verbindungsschichten, Auswertung der Analysen, Diskussion der Ergebnisse, Konzeptualisierung und Erstellung des Manuskripts wurden von MSo durchgeführt. Die metallographische Probenpräparation und Dokumentation wurden von den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Metallographie durchgeführt. Dabei wurden stets die methodischen Vorstellungen/Ideen von MSo umgesetzt. SH hat in beratender Funktion die Arbeiten betreut (Supervision). Desweiteren wurde von SH, MSt und RFH die Korrektur und das Lektorat der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.

- c) **Microscopic Characterization of Compound Layers** (Der vollständige Text ist in Anhang III enthalten.)

Die Projektbearbeitung, Methodik zur Charakterisierung der Verbindungsschichten, Auswertung der Analysen, Diskussion der Ergebnisse, Konzeptualisierung und Erstellung des Manuskripts wurden von MSo durchgeführt. Die Charakterisierung mittels 3D Röntgenmikroskopie wurde von WAK übernommen. Die übrige metallographische Analytik wurde von den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Metallographie, nach der von MSo vorgeschlagenen Methodik, durchgeführt. SH hat in beratender Funktion die Arbeiten betreut (Supervision). Des Weiteren wurde von SH, WAK und RFH die Korrektur und das Lektorat der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.

- d) **Surface Preparation and Characterization of Nitride Compound Layers using Hardness Indentation and the Palmqvist Method** (Der vollständige Text ist in Anhang IV enthalten.)

Die Projektbearbeitung, Methodik zur Probenpräparation und Charakterisierung der Verbindungsschichten, Diskussion der Ergebnisse, Konzeptualisierung und Erstellung des Manuskripts wurden von MSo durchgeführt. Die Methodik und Charakterisierung mittels Palmqvist Methode wurde von GE, unter Anleitung von MSo, im Rahmen seiner Masterarbeit, übernommen. HD führte die instrumentelle Eindringprüfung durch. Die übrige Analytik wurde von den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Metallographie durchgeführt. SH hat in beratender Funktion

die Arbeiten betreut (Supervision). Des Weiteren wurde von SH, GE und RFH die Korrektur und das Lektorat der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.

- e) **Optimized Compound Layer Design for Highly Loaded Nitrided Gears** (Der vollständige Text ist in Anhang V enthalten.)

Die Projektbearbeitung, Konzeptualisierung, Diskussion der Ergebnisse und Erstellung des Manuskripts wurden zu gleichen Teilen von MSo und AS durchgeführt. Die Wärmebehandlungen der Zahnräder und Methodik zur Charakterisierung der Verbindungsschichten wurden, unter der Anleitung von MSo, von wissenschaftlich/technischem Personal durchgeführt. Die Auswertung der Analysen der Verbindungsschichten wurden von MSo durchgeführt. Die Tragfähigkeitsuntersuchungen wurden von AS durchgeführt. Von KH wurden die EBSD Untersuchungen nach den Vorstellungen von MSo durchgeführt. SH hat in beratender Funktion die Arbeiten betreut (Supervision). Desweiteren wurde von SH, TT, KS und RFH die Korrektur und das Lektorat der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.

Anhang I: Variation of the Compound Layer Structure by Controlled Gas Nitriding and Nitrocarburizing

Der Inhalt dieses Anhangs entspricht der akzeptierten Version (die leicht modifiziert wurde, um die Nomenklatur innerhalb der gesamten Dissertation zu vereinheitlichen) des in [111] veröffentlichten Artikels:

Sommer, M., Epp, J., Steinbacher, M., Fechte-Heinen, R. & Hoja, S. (2022). Variation of the compound layer structure by controlled gas nitriding and nitrocarburizing. HTM Journal of Heat Treatment and Materials, 77(3), 214-227, DOI:10.1515/htm-2022-1011.

Variation of the Compound Layer Structure by Controlled Gas Nitriding and Nitrocarburizing

Michaela Sommer¹, Jérémy Epp^{1,2}, Matthias Steinbacher^{1,2}, Rainer Fechte-Heinen^{1,2},
Stefanie Hoja¹

¹Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien–IWT, Bremen

²MAPEX Center for Materials and Processes, Bremen

Abstract

Um die Tragfähigkeit von Zahnrädern zu erhöhen, können diese nitriert werden. Die Diffusionszone, messbar durch die Nitrierhärte tiefe, gilt als der für die hohe Belastbarkeit von nitrierten Zahnrädern maßgebliche Parameter. Das Verschleißverhalten von Zahnrädern wird hauptsächlich durch die Eigenschaften (Phase, Porosität und chemische Zusammensetzung) der Verbindungsschicht bestimmt, aber der Einfluss der Verbindungsschicht auf die Tragfähigkeit ist noch nicht bekannt. In dieser Arbeit wurden Nitrierverfahren für Zahnräder mit dem Ziel entwickelt, Verbindungsschichten mit unterschiedlicher Dicke, Zusammensetzung und Eigenschaften zu erzeugen, um eine maximale Tragfähigkeit für nitrierte Zahnräder zu gewährleisten.

Keywords: Nitrocarburieren, Nitrieren, Vergütungsstähle, EN42CrMo4, EN31CrMoV9, Verbindungsschicht, nitrierte Zahnräder

Einleitung

Zahnräder sind wichtige Bauteile im Maschinen-, Anlagen- und Fahrzeugbau. Um ihre Belastbarkeit zu erhöhen, können Zahnräder thermochemischen Behandlungen unterzogen werden, wobei häufig eine Einsatzhärtung durch Aufkohlung erfolgt. Wenn eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit und eine höhere Temperaturbeständigkeit erforderlich sind, kann das Nitrieren angewendet werden. Diese thermochemische Behandlung besteht in der Anreicherung der Randschicht von Werkstücken aus Eisenwerkstoffen mit Stickstoff bei Temperaturen, die unter dem Punkt liegen, an dem sich Austenit bildet. Wenn die Randschicht sowohl mit Stickstoff als auch mit Kohlenstoff angereichert wird, spricht man vom Nitrocarburieren [62].

Die Nitrierschicht auf einem unlegierten Stahl besteht aus einer harten, oberflächennahen Verbindungsschicht und einer darunter liegenden Diffusionszone [104]. Die Verbindungsschicht besteht aus Eisennitriden, während die Diffusionszone aus Nitridausscheidungen an den Korngrenzen des Grundmaterials besteht, deren Anzahl mit zunehmendem Randaufstand abnimmt. Handelt es sich bei dem Grundwerkstoff um einen legierten Vergütungsstahl, der ursprünglich aus einer ferritischen, feinkörnigen Matrix mit fein verteilten Legierungskarbiden (M_xC) bestand, werden die Legierungskarbide bei Anreicherung mit Stickstoff in verschiedene Legierungsnitride (M_yN) umgewandelt, da Stickstoff eine höhere Affinität zu diesen Legierungselementen hat als Kohlenstoff. Der überschüssige Kohlenstoff innerhalb der Diffusionszone entweicht zu den Korngrenzen, wo er zunächst Zementit (Fe_3C) bildet und dann bei weiterer Stickstoffzugabe in die Epsilon-Phase (ϵ - $Fe_{2,3}(C,N)$) umgewandelt wird. Die konkurrierenden Oberflächenreaktionen während des Gasnitrierens, wie die Stickstoffdiffusion in das Substrat und die Desorption von Stickstoffmolekülen von der Oberfläche, führen zu einem Anstieg der Stickstoffkonzentration an der Oberfläche. Sobald die Löslichkeitsgrenze für den Stickstoff in der Ferritmatrix überschritten ist, bilden sich dort γ' -Eisennitride (γ' - Fe_4N) [108], was den Beginn des Wachstums der Verbindungsschicht markiert. Von den Nitrierparametern, insbesondere dem Nitrierpotential, hängt es dann ab, ob sich eine einphasige, nur aus γ' -Nitrid bestehende Schicht bildet. Ist das Nitrierpotential in der Gasatmosphäre hoch genug, bevor sich eine geschlossene γ' -Nitridschicht ausbildet, entstehen auf den γ' -Kernen weitere ϵ -Eisennitridkörner (ϵ - $Fe_{2,3}N$). Das seitliche Wachstum solcher Zwillingskörner führt schließlich zur Ausbildung einer geschlossenen Zweiphasenschicht aus γ' - und ϵ -Eisennitriden in einem binären Eisen-Stickstoff-System [66]. Handelt es sich bei dem Grundwerkstoff um einen legierten Stahl, treten die γ' - und ϵ -Nitride typischerweise gemischt auf, oft mit γ' -Körnern, die in eine kontinuierliche ϵ -Phase eingebettet sind. Zusätzliche Legierungselemente können in Abhängigkeit von ihrer Gibbs-Energie zur Bildung weiterer Nitride führen, was insbesondere bei Chrom und Silizium der Fall ist [71]. Das weitere Wachstum der Verbindungs- und Diffusionsschichten wird durch den Stickstofftransport durch die Verbindungsschicht realisiert.

In der oberflächennahen Zone der Verbindungsschicht ist in der Regel Porosität zu beobachten. Die Porenbildung ist darauf zurückzuführen, dass es sich beim Nitrieren und Nitrocarburieren um Nichtgleichgewichtsprozesse handelt, bei denen der Stickstoff durch Reaktion mit instabilem Ammoniak in der Stahloberfläche in einen Mischkristall gezwungen wird. In dem entstehenden Mischkristall herrscht eine starke Übersättigung

des Stickstoffs im Verhältnis zum molekularen Stickstoff bei Atmosphärendruck, was zu einem hohen Gleichgewichtsstickstoffdruck führt. Dieser hohe Druck stellt eine starke "treibende Kraft" für die Porenbildung dar. Sobald dieser Druck hoch genug ist, neigen die metastabilen Eisen-Nitrid-Phasen in der Verbindungsschicht dazu, zu Eisen und molekularem Stickstoffgas zu dissoziieren, was als die häufigste Ursache für die Porenbildung angesehen wird [33]. In den meisten Fällen findet diese Zersetzung der Nitride an den Korngrenzen innerhalb der Verbindungsschicht statt, was zur Bildung längerer Porenketten [33] und zur Denitrierung der obersten Oberflächenschicht des Werkstoffs führen kann. Die Bildung eines porösen Teils in der Verbindungsschicht ist schwer zu vermeiden [62]. Da die Stickstoffkonzentration in Oberflächennähe am höchsten ist, findet die Porenbildung am ehesten in den dortigen Eisennitridphasen (meist ϵ -Nitride) statt. Außerdem korreliert eine zunehmende Nitrierdauer mit der Zunahme der Poren in der Verbindungsschicht, zusätzlich zur Zunahme der CLT. In den Anfangsstadien eines Nitrierprozesses dominiert die Diffusion von Stickstoffatomen in die tieferen Zonen des Materials gegenüber der Assoziation von Stickstoffatomen zu Stickstoffgasmolekülen. Daher ist es möglich, durch kurze Prozessdauern porenfreie dünne Verbindungsschichten zu erzeugen. Aus energetischen Gründen bilden sich Poren meist an den Korngrenzen, können zusammenwachsen und so Kanäle bilden. Beim Gasnitrieren kann Stickstoffgas über die Kanäle aus dem nitrierten Werkstoff ausströmen.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Verschleißverhalten von Zahnrädern hauptsächlich durch die Zusammensetzung und den Aufbau der Verbindungsschicht beeinflusst wird [42]. Der Einfluss der Verbindungsschicht auf die Tragfähigkeit ist noch nicht bekannt. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es daher, den Zusammenhang zwischen den Verbindungsschichteigenschaften (Dicke, Phasenzusammensetzung und Porosität) und der Tragfähigkeit zu ermitteln. Durch verschiedene Nitrierwärmebehandlungen wie Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren lassen sich verschiedene reproduzierbare Verbindungsschichteigenschaften erzeugen. Zukünftiges Ziel ist es, eine anforderungsgerechte Parametermatrix für die Verbindungsschichtauslegung zu erstellen, sodass nitrierte Zahnräder mit erhöhter Tragfähigkeit hergestellt werden können.

Materialien und Methoden

Probenvorbereitung

Ausgewählt wurden der gängige Nitrierstahl EN31CrMoV9 (1.8519) mit 0,31 ma.% C, 2,50 ma.% Cr, 0,20 ma.% Mo und 0,15 ma.% V und der Vergütungsstahl EN42CrMo4 (1.7225; AISI 4140) mit 0,42 ma.% C, 1,10 ma.% Cr und 0,25 ma.% Mo.

Die Werkstoffe wurden vor dem Nitrieren vergütet. Der Werkstoff EN31CrMoV9 wurde bei 870 °C austenitisiert, in Öl abgeschreckt und bei 620 °C im Vakuum angelassen. Die vorherige Wärmebehandlung für EN42CrMo4 wurde mit einer Austenitisierungstemperatur von 860 °C, einer Ölabschreckung und einem Anlassen bei 620 °C durchgeführt, um einen ähnlichen Gefügestand herzustellen.

Die Proben wurden vor den Nitrierbehandlungen gleitgeschliffen, um Verunreinigungen und Oxidschichten von den Oberflächen zu entfernen und sie für das Nitrieren zu aktivieren. Zu diesem Zweck wurden die Proben zusammen mit einem Schleifmittel für mehrere Stunden in eine rotierende Trommel gegeben.

Nitrier- und Nitrocarburierbehandlung für verschiedene Verbindungsschichten

Die Nitrier- und Nitrocarburierbehandlungen (Tabelle 1.1) wurden in einer Gasnitrieranlage mit Nitrier- und Kohlenskennzahlregelung durchgeführt. Die Erwärmung erfolgte unter Ammoniakatmosphäre und unter Zugabe von dissoziiertem Ammoniak, der zuvor in einem Cracker (Spaltgas) vollständig zersetzt worden war, um das Nitrierpotential zu steuern. Die Probenoberfläche wird während des Erwärmens durch das Ammoniak aktiviert. Die Abkühlung nach dem Nitrieren erfolgte ebenfalls phasengeregelt durch Zugabe von gecracktem Ammoniakgas unter Berücksichtigung des Lehrer-Diagramms [62], um den Stickstoffaustritt und die damit verbundene Denitrierung am Ende des Prozesses zu vermeiden.

Die Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht wurde in systematischen Experimenten variiert. Ziel war es, neben reinen γ' -Nitrid-Verbindungsschichten auch reine ϵ -Nitrid-Verbindungsschichten sowie Mischschichten aus γ' - und ϵ -Nitrid zu erzeugen. In der Verbindungsschicht tritt fast immer eine poröse Zone auf. Um den Einfluss der Porosität auf die Tragfähigkeit der Zahnräder zu untersuchen, konzentrierten sich die Untersuchungen zur Nitrierbehandlung auch auf die Variation der Porosität der Verbindungsschicht durch unterschiedliche Nitrierbedingungen.

Tabelle 1.1: Nitrier- und Nitrocarburierbedingungen.

T [°C]	t [h]	K_N [bar ^{-1/2}]	K_C^B [bar]
520	42	1,8	-
		3,0	-
		5,0	-
550	21	1,4	-
		2,5	-
		4,5	-
570	14	1,0	-
		2,0	-
		3,5	-
		3,5	0,1
		3,5	0,2
		3,5	0,3

Die Wahl der Nitrierkennzahl für die Nitrierprozesse orientiert sich an der Phasengrenze zwischen der γ' - und der ε -Nitridphase im Lehrer-Diagramm, das für binäre Fe-N-Systeme gültig ist. Da das Lehrer-Diagramm die Existenzbereiche der Nitridphasen in reinem Eisen beim Gasnitrieren darstellt, ist davon auszugehen, dass sich die Phasengrenzen bei Anwesenheit von Kohlenstoff und nitridbildenden Legierungselementen zu höheren Nitrierkennzahlen verschieben. In der ersten Versuchsreihe zum Verbindungsschichtaufbau lag der Schwerpunkt zunächst auf der Erzeugung von Verbindungsschichten aus nahezu reinen γ' -Nitriden. Dazu wurden die Nitrierkennzahlen für die Nitriertemperaturen 520 °C, 550 °C und 570 °C so gewählt, dass die Phasengrenzen zwischen den Nitridphasen im binären System Eisen-Stickstoff getroffen wurden ($K_N = 1,8 \text{ bar}^{-1/2}$ bei 520 °C, $K_N = 1,4 \text{ bar}^{-1/2}$ bei 550 °C und $K_N = 1,0 \text{ bar}^{-1/2}$ bei 570 °C). In einer weiteren Versuchsreihe zur Phasenzusammensetzung wurden die Nitrierkennzahlen mit dem Ziel erhöht, die γ' -Nitrid- und ε -Nitrid-Phasenanteile auf ähnliche Werte zu bringen, um Mischschichten zu erzeugen und größere Verbindungsschichtdicken zu erreichen. Eine dritte Versuchsreihe mit noch höheren Nitrierkennzahlen wurde durchgeführt, um Verbindungsschichten zu erhalten, die überwiegend aus ε -Nitriden bestehen.

Die mit der Nitriertemperatur korrelierende Nitrierdauer wurde auf der Grundlage früherer Untersuchungen an dem Werkstoff EN31CrMoV9 abgeschätzt [99]. Ziel war es, eine einheitliche NHD von 0,3–0,4 mm für alle Proben zu erreichen, da eine Mindestnitrierhärte tiefe von ca. 0,4 mm notwendig ist, um einen Einfluss der Nitrierhärte tiefe bei Verzahnungsversuchen auszuschließen. Die effektive Anforderung an die Nitrierhärte tiefe ergibt sich aus dem Spannungsverlauf der Hertzchen Pressung über der Bauteilrandschicht,

deren maximale Vergleichsspannung je nach Belastung und Kontaktgeometrie in einer Tiefe von 0,1 bis 0,4 mm liegt. Aufgrund des geringeren Gehalts an Legierungselementen des Werkstoffs EN42CrMo4 wird für diesen Werkstoff eine höhere Nitrierhärte tiefe erwartet.

Untersuchungsmethoden

Die Verbindungsschichteigenschaften wie Phasenzusammensetzung, Porensaum und Konzentrationsverteilung der Elemente haben erhebliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Verbindungsschichten. Um alle Zusammenhänge zwischen Verbindungsschicht und Tragfähigkeit zu ermitteln, wurden die Verbindungsschichten umfassend charakterisiert. Neben der Standardanalyse (Querschliff mit Nitalätzung und Härteverlauf) wurde die Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht durch spezielle Ätzungen, XRD und optische GDOES bestimmt.

Sonderätzungen

Für die optische Trennung von Verbindungsschicht und Diffusionsschicht wird standardmäßig die Nital-Ätzung verwendet. Dieses Ätzmittel greift die Verbindungsschicht weniger an, sodass sie unter dem Lichtmikroskop weiß erscheint. Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde eine 3 %ige alkoholische HNO₃-Lösung als Standard verwendet. Um nicht nur Informationen über die Dicke der Verbindungsschicht und des Porensaums, sondern auch über die Phasenzusammensetzung und -verteilung zu erhalten, wurden zusätzliche Ätzmethoden eingesetzt. Um die Nitrid- und Kohlenstoffkonzentrationen in der Verbindungsschicht sichtbar zu machen, wurde das Ätzmittel nach Murakami angewendet. Detaillierte Informationen zu den in dieser Arbeit verwendeten Ätzmitteln und Ätzmethoden finden sich in Tabelle 1.2.

Tabelle 1.2: Für die Kontrastierung der nitrierten Proben verwendete Ätzmittel.

Name	Zusammensetzung	Ätzdauer	Quelle
Nital	3 %ige HNO ₃	20 s	[12][75]
Murakami	10 g Kaliumhexacyanoferrat (III)/ 10 g NaOH/ 100 ml H ₂ O / 60 °C	5 min	[6][75]

Röntgenbeugungsdiffraktometrie XRD

Zur Bestimmung der Phasenkomponenten der Verbindungsschicht wurde die Röntgenbeugung eingesetzt. Die Beugungsmuster wurden mit einem $\theta/2\theta$ -Diffraktometer des

Typs MZ VI E von GE Inspection Technologies mit Chrom $K\alpha$ -Strahlung und einem Primärstrahl von etwa 2 mm Durchmesser gemessen. Ein 2θ -Winkelbereich von 50° bis 164° wurde mit einem positionsempfindlichen Detektor, der mit einem Vanadium $k\beta$ -Filter ausgestattet war, bei einer Schrittweite von $0,05^\circ$ und einer Gesamtzeit von 2 Stunden für jede Messung gemessen. Die quantitative Analyse der Beugungsmuster wurde nach der Rietveld-Methode mit der Software TOPAS 4.2 von Bruker-AXS durchgeführt. Bei dieser Methode wird das gesamte Beugungsmuster polykristalliner Materialien unter Berücksichtigung des instrumentellen Beitrags und physikalisch basierter Daten über die Kristallstruktur der vorliegenden Phasen sowie mikrostruktureller Parameter wie Kristallitgröße und Mikrodehnungen angepasst [137]. Textur- und Eigenspannungseffekte auf die Beugungsmuster können mit dieser Methode ebenfalls berücksichtigt werden. Bei den vorliegenden Analysen wurden folgende Phasen berücksichtigt: ϵ - $Fe_{2-3}N$ und γ' - Fe_4N , CrN, Fe_3C und das α -Fe-Substrat.

Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls hängt von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und vom untersuchten Material ab und variiert je nach geometrischer Anordnung für die Messungen. Bei Chrom $K\alpha$ -Strahlung in Fe-basierten Materialien beträgt die standardisierte Eindringtiefe, definiert als der Bereich aus dem 63 % des aufgezeichneten Signals erzeugt werden, 3 bis $6\ \mu m$ [29]. Es werden jedoch auch Signale aus tieferen Bereichen bis zu etwa $15\text{--}20\ \mu m$ zum Detektor gebeugt. Da die derzeit untersuchten Verbindungsschichten hohe chemische und mikrostrukturelle Gradienten entlang der Tiefe aufweisen, muss die Integration über die Tiefe bei der Dateninterpretation sorgfältig berücksichtigt werden.

Optische Glimmentladungsemissionsspektrometrie GDOES

Die GDOES-Analyse wurde mit einem Gerät vom Typ LECO GDS750A zur Bestimmung der Elementkonzentrationen über die Nitrierschicht mit hoher Tiefenauflösung durchgeführt. Durch kontinuierliches Argon-Sputtern ist es möglich, die zeit- und damit tiefenabhängige chemische Zusammensetzung zu untersuchen. Dies ermöglicht es, bestimmte Parameter der Verbindungsschicht, wie z. B. die Verbindungsschichtdicke, abzuschätzen und auch begrenzte Aussagen über die Phasenzusammensetzung anhand der Stickstoffkonzentration der verschiedenen Nitride zu treffen. Der kreisförmige Analysebereich entspricht dem Durchmesser des Brennflecks ($4\ mm$ bei den in dieser Arbeit gezeigten Versuchsergebnissen) während der Messung. Damit lassen sich zwar die Ele-

mentkonzentrationsprofile einzelner Elemente mit hoher statistischer Genauigkeit erfassen, aber keine direkten Informationen über die enthaltenen Phasen gewinnen.

Ergebnisse und Diskussion

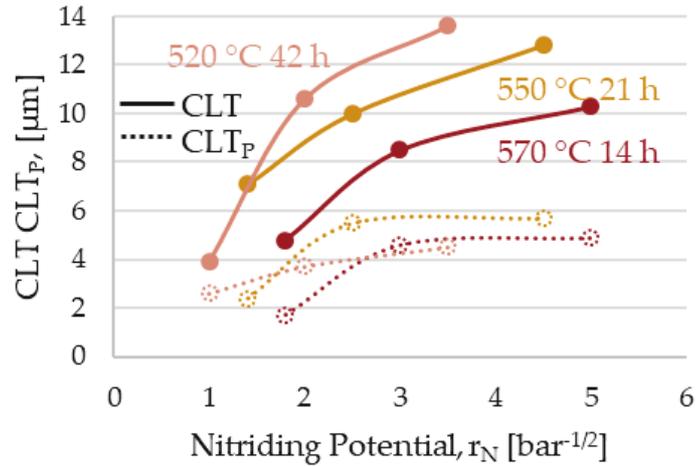
Nitrierbehandlungen

Die nach den Nitrierversuchen ermittelten Nitrierhärte-tiefen sind in Tabelle 1.3 dargestellt. Wie erwartet, führten die Nitrierprozesse bei 520 °C, 550 °C und 570 °C zu ähnlichen Nitrierhärte-tiefen von 0,3–0,4 mm für den Werkstoff EN31CrMoV9. Ähnliche Nitrierhärte-tiefen wurden auch für den Werkstoff EN42CrMo4 erzielt (0,4–0,5 mm), die erwartungsge-mäß höher sind als die Werte der Nitrierhärte-tiefen von EN31CrMoV9, da in EN42CrMo4 weniger nitridbildende Legierungselemente enthalten sind und die Wachstumsrate der Dif-fusionszone im Vergleich zu EN31CrMoV9 höher ist. Die Dicke der Verbindungsschicht und des porösen Teils der Verbindungsschicht nach dem Nitrieren bei verschiedenen Tem-peraturen und mit unterschiedlicher Nitrierkennzahl ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Wie erwartet, nimmt die Dicke der Verbindungsschicht bei beiden Werkstoffen mit steigender Nitrierkennzahl und steigender Temperatur zu.

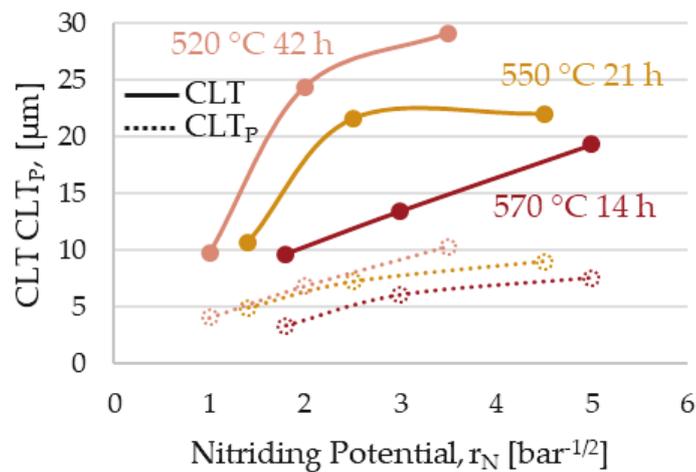
Tabelle 1.3: Nitrierhärte-tiefen (NHD) der ohne Kohlenstoffspender durchgeführten Gasnitrierverfahren für die Werkstoffe EN31CrMoV9 und EN42CrMo4.

T [°C]	t [h]	K_N [bar ^{-1/2}]	NHD [mm]	
			EN31CrMoV9	EN42CrMo4
520	42	1,8	0,45	0,52
		3,0	0,44	0,40
		5,0	0,46	0,52
550	21	1,4	0,40	0,43
		2,5	0,40	0,45
		4,5	0,46	0,44
570	14	1,0	0,33	0,41
		2,0	0,45	0,44
		3,5	0,36	0,40

Aufgrund des geringeren Gehalts an nitridbildenden Elementen ist die Verbindungs-schichtdicke des Werkstoffs EN42CrMo4 nach der gleichen Nitrierbehandlung höher als beim Werkstoff EN31CrMoV9. Da EN42CrMo4 einen höheren Grundkohlenstoffgehalt und weniger nitridbildende Legierungselemente aufweist, konnten höhere ϵ -Nitridgehalte erzielt werden, wie in Abbildung 1.2 b) zu sehen ist. In der ersten Versuchsreihe an der



a)



b)

Abb. 1.1: Zunahme der CLT und der CLTp mit zunehmender Nitrierkennzahl für die Werkstoffe a) EN31CrMoV9; b) EN42CrMo4; die Werte für die CLT und CLTp wurden an Querschliffen mithilfe der Lichtmikroskopie ermittelt.

Phasengrenze des binären Systems konnte bereits bei 550 °C Nitriertemperatur eine Mischverbindungs-schicht mit nahezu gleichen γ' - und ϵ -Nitridgehalten erzeugt werden. Der ϵ -Nitrid-Gehalt konnte durch Erhöhung der Nitrierkennzahl weiter auf über 60 % gesteigert werden, bevor eine weitere Erhöhung der Nitrierkennzahl keinen Einfluss mehr auf die ϵ -Nitridbildung hatte, sondern zu einer Zunahme der γ' -Nitride führte. Bei den anderen Nitriertemperaturen 520 °C und 570 °C konnte erst in der zweiten Versuchsreihe bei einer mittleren Nitrierkennzahl ein überwiegender Anteil an ϵ -Nitriden erzielt werden. Auch hier zeigte die weitere Erhöhung der Nitrierkennzahl eine Abnahme der ϵ -Nitride und eine Zunahme der γ' -Nitride in der Verbindungsschicht. Mögliche Ursachen für den scheinbar abnehmenden ϵ -Nitrid-Gehalt bei einer höheren Nitriertemperatur von 570 °C wurden bereits für den Werkstoff EN31CrMoV9 diskutiert, wobei auf eine zunehmende

Entkohlung mit steigender Temperatur und den möglichen Einfluss der Porenbildung hingewiesen wurde. Darüber hinaus zeigten die Versuchsreihen bei EN42CrMo4 im Phasenbereich des ϵ -Nitrids des binären Systems deutlich dickere Verbindungsschichten von bis zu $30\ \mu\text{m}$ im Vergleich zu weniger als $15\ \mu\text{m}$ bei EN31CrMoV9. Daher erfasst die XRD-Analysemethode, die hauptsächlich über wenige Mikrometer integriert, nicht den gleichen Anteil der Verbindungsschichtdicke in beiden Werkstoffen, was zu Unterschieden in den jeweiligen Phasengehalten führt.

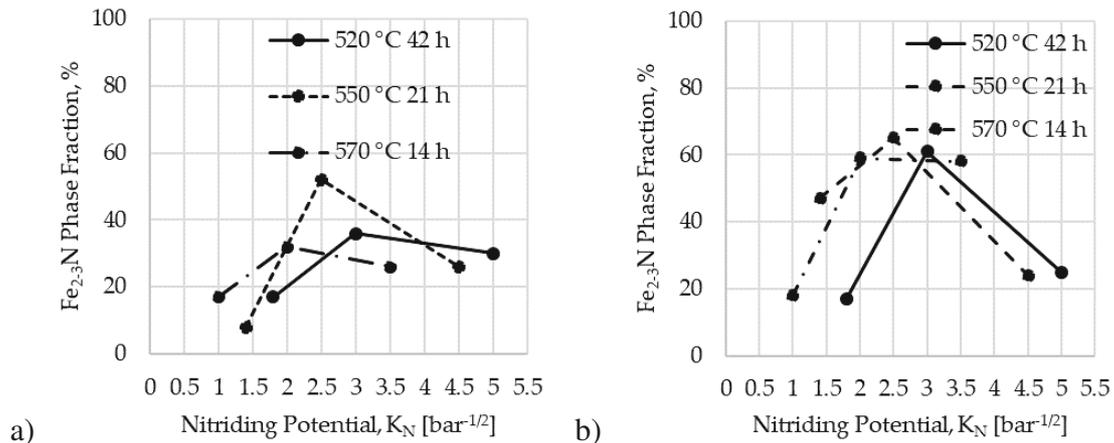


Abb. 1.2: ϵ -Nitrid-Phasenanteile der Verbindungsschichten aus den Gasnitrierverfahren der Tabelle 1.1 für die Werkstoffe (a) EN31CrMoV9; (b) EN42CrMo4.

Nitrocarburierbehandlungen

Um den ϵ -Nitrid-Gehalt dennoch zu erhöhen, wurde in ausgewählten Prozessen ein Nitrocarburiereng durch Zugabe eines Kohlenstoffspenders in die Nitrieratmosphäre durchgeführt (geregelter Kohlungskennzahl K_C^B über Boudouard-Gleichgewicht und Einsatz von CO und CO_2) [73].

Eine Reihe von Versuchen wurde bei $570\ \text{°C}$ unter Variation der Kohlungskennzahl durchgeführt. Die Dauer der Behandlungen betrug 14 h und die Nitrierkennzahl wurde auf $K_N = 3,5\ \text{bar}^{-1/2}$ eingestellt. Da die Diffusion von Kohlenstoff nicht nur das Wachstum der Verbindungsschicht fördert, sondern auch zur Bildung von Zementit führen kann, wurde der Zementitgehalt mittels XRD bestimmt. Zunächst wurden Messungen direkt von der Oberfläche der Proben durchgeführt, wobei der ermittelte Zementitgehalt in allen Fällen eher gering war (2 bis maximal 6 Ma.-% für die höchste Kohlungskennzahl). Nach Betrachtung der mittels GDOES ermittelten Elementtiefenprofile, die eine maximale Kohlenstoffkonzentration in einer Tiefe von 10 bis $25\ \mu\text{m}$ unter der Oberfläche zeigten,

wurden zusätzliche XRD-Messungen nach elektrochemischem Abtrag bis zu einer Tiefe von etwa $10\ \mu\text{m}$ für alle Proben durchgeführt. Die Beugungsmuster für den Werkstoff EN31CrMoV9 sind in Abbildung 1.3 beispielhaft dargestellt. Sie zeigen deutlich die Zunahme der Zementitpeaks mit steigender Kohlungskennzahl, während die Nitridpeaks allmählich abnehmen. Der starke Anstieg des Zementitgehalts der gasnitrocarburierten Proben mit zunehmender Kohlungskennzahl ist für beide Werkstoffe in Abbildung 1.4 zusammengefasst. Extrem hohe Zementitgehalte mit einer Tendenz zu etwa 90 % ergeben sich für die höchste Kohlungskennzahl. Aus Tabelle 1.4 ist ersichtlich, dass die Verbindungsschichtdicke mit zunehmender Kohlungskennzahl abnimmt.

Tabelle 1.4: Nitrierhärte tiefe (NHD), Verbindungsschichtdicke (CLT) und Porensaumdicke (CLT_P) für die Werkstoffe EN31CrMoV9 und EN42CrMo4 nach 14 h Nitrocarburieren bei $570\ ^\circ\text{C}$ mit $K_N = 3,5\ \text{bar}^{-1/2}$ und unterschiedlicher Kohlungskennzahl.

Material	K_C^B [bar]	NHD [mm]	CLT [μm]	CLT_P [μm]
EN31CrMoV9	0,0	0,36	13,6	4,5
	0,1	0,46	26,2	7,3
	0,2	0,43	21,6	9,3
	0,3	0,36	15,5	8,4
EN42CrMo4	0,0	0,40	29,1	10,3
	0,1	0,46	35,9	9,1
	0,2	0,50	29,8	9,9
	0,3	0,44	27,7	9,1

Die Zementitbildung wirkt sich verzögernd auf die Stickstoffdiffusion aus, indem eine nahezu stöchiometrische Zementitschicht die Stickstoffdiffusion behindert [77], wodurch die resultierende Verbindungsschichtdicke verringert wird. Insbesondere wenn eine Phase mit niedrigem Diffusionsvermögen und/oder niedrigem Löslichkeitsbereich eine zusammenhängende Schicht innerhalb der Verbindungsschicht bildet, wird dadurch der Diffusionsfluss von der Oberfläche nach innen („mechanisch“) gebremst. Darüber hinaus kann die Zementitbildung auch die Nitrierhärte tiefe beeinflussen. In den vorliegenden Untersuchungen trat eine Abnahme der Nitrierhärte tiefe erst bei einer Kohlungskennzahl von $K_C^B = 0,3\ \text{bar}$ auf. Die resultierenden Nitrierhärte tiefen der Verfahren mit niedrigeren Kohlungskennzahlen (0,1 bar und 0,2 bar) sind etwas höher als die resultierenden Nitrierhärte tiefen aus dem Gasnitrierverfahren. Abbildung 1.5 und Abbildung 1.6 zeigen die Verbindungsschichten der mit Nital geätzten Werkstoffe EN31CrMoV9 und EN42CrMo4. Nach Tabelle 1.4 ist die Porensaumdicke beim Nitrocarburieren mit unterschiedlichen

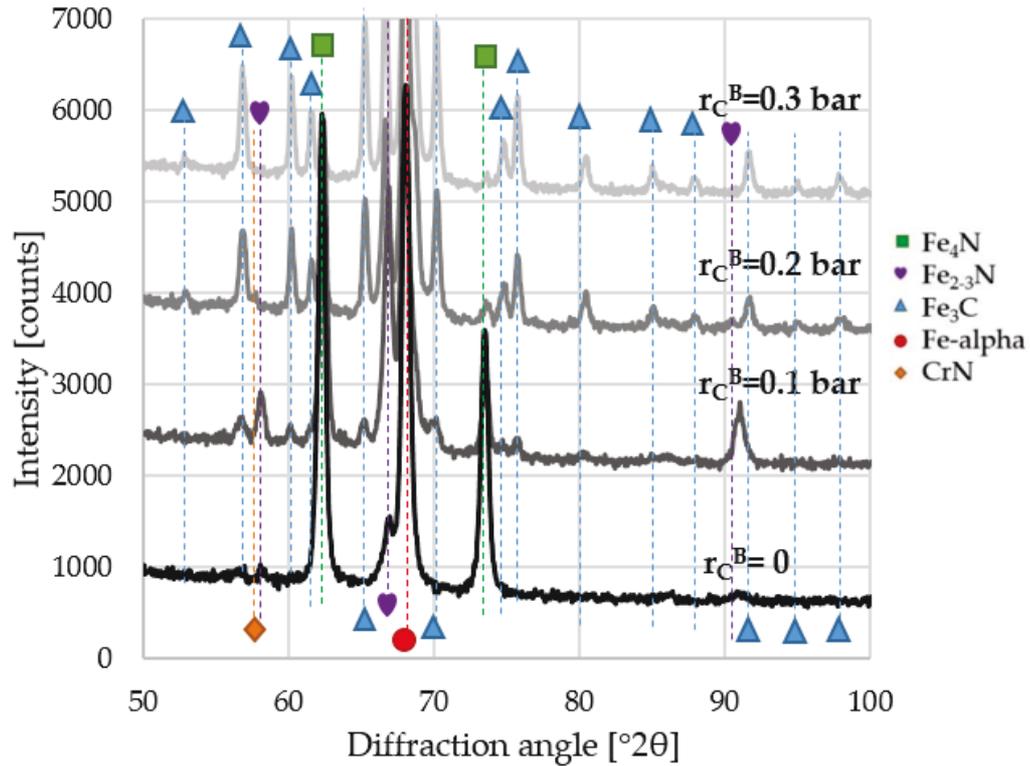


Abb. 1.3: Beugungsmuster der durch Nitrocarburieren mit unterschiedlichen Kohlenskizahlen erzeugten Verbindungsschichten für den Werkstoff EN31CrMoV9 nach elektrochemischem Abtrag.

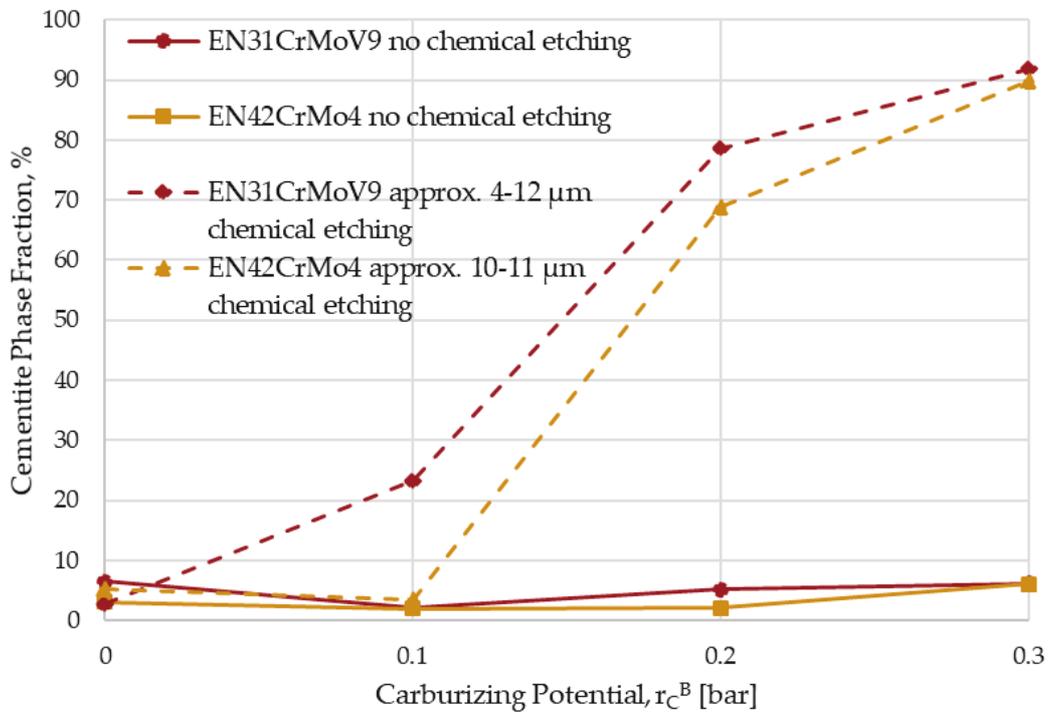


Abb. 1.4: Zementitanteile der durch Gasnitrocarburieren erzeugten Verbindungsschichten, dargestellt in Tabelle 1.4 für die Werkstoffe EN31CrMoV9 und EN42CrMo4.

Kohlungskennzahlen etwa gleich groß, aber aus den Querschnitten ist ersichtlich, dass sich die Porosität über einen größeren Teil der Verbindungsschichtdicke erstreckt.

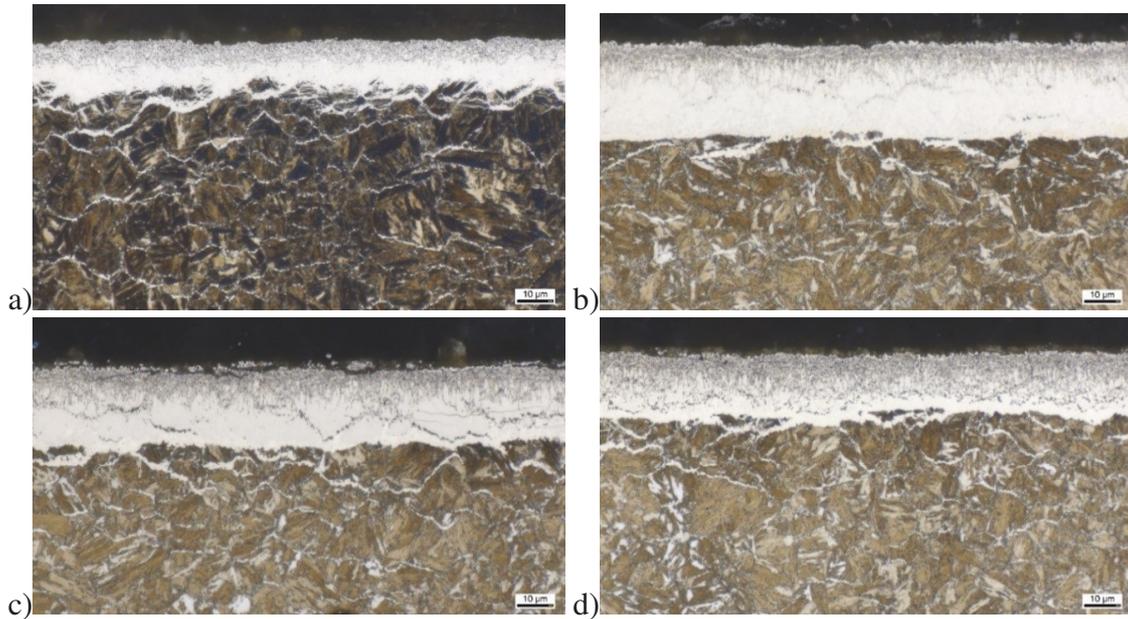


Abb. 1.5: In Nital geätzte Querschliffe von Proben EN31CrMoV9, nitrocarburiert bei 570 °C, 14 h, $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$, mit unterschiedlichen Aufkohlungspotentialen a) $K_C^B = 0,0 \text{ bar}$; b) $K_C^B = 0,1 \text{ bar}$; c) $K_C^B = 0,2 \text{ bar}$; d) $K_C^B = 0,3 \text{ bar}$.

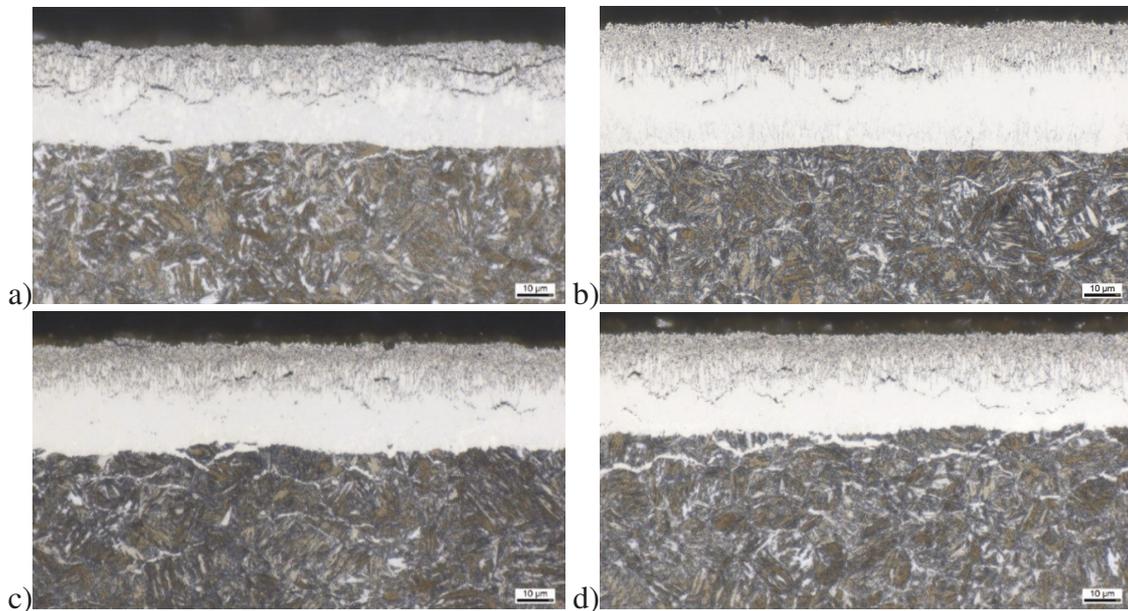


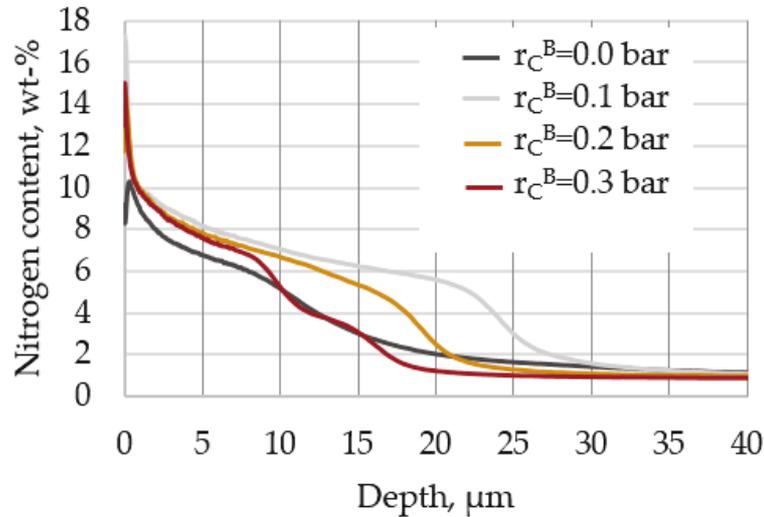
Abb. 1.6: In Nital geätzte Querschliffe von Proben EN42CrMo4, nitrocarburiert bei 570 °C, 14 h, $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$, mit unterschiedlichen Aufkohlungspotentialen a) $K_C^B = 0,0 \text{ bar}$; b) $K_C^B = 0,1 \text{ bar}$; c) $K_C^B = 0,2 \text{ bar}$; d) $K_C^B = 0,3 \text{ bar}$.

Der Anstieg der Porosität lässt sich mit einer Zunahme der Kohlenstoffkonzentration innerhalb der Verbindungsschicht erklären. In interstitiellen Mischkristallphasen konkur-

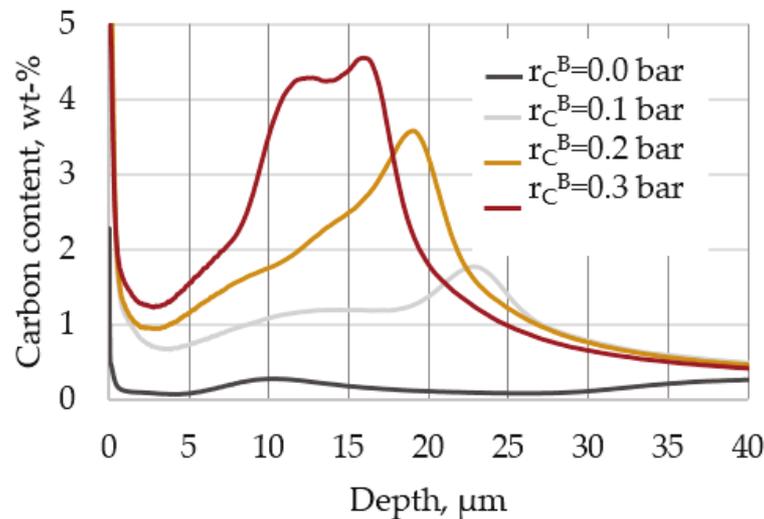
rieren Kohlenstoff und Stickstoff um die gleichen interstitiellen Plätze. Dies führt dazu, dass die Zugabe von Kohlenstoff zu einer stickstoffhaltigen Phase die Stickstoffaktivität erhöht. Dies wiederum fördert die Porenbildung (und die Bildung von Porenkanälen), und zwar umso mehr, je mehr Kohlenstoff hinzugefügt wird. Es wird also mehr molekularer Stickstoff gebildet, was zu mehr Poren führt. Wegen der hohen Verbindungsschichtdicke nach dem Nitrocarburieren war es nicht möglich, die Zusammensetzung der Nitridphasen durch Röntgenbeugung über die gesamte Verbindungsschichtdicke zu bestimmen. Bei der Chrom $K\alpha$ -Strahlung tragen nur die ersten 3–6 μm hauptsächlich zum Beugungssignal bei. Für dickere Verbindungsschichten müssten wiederholte elektrochemische Abträge und aufeinander folgende Messungen zwischen den Abtragsschritten durchgeführt werden. Als Alternative können spezifische metallographische Ätzmethoden und GDOES helfen, die Phasenzusammensetzung dicker Verbindungsschichten zu erörtern [112]. Abbildung 1.7 und Abbildung 1.8 zeigen die GDOES-Analysen der nitrierten und nitrocarburierten Proben EN31CrMoV9 und EN42CrMo4. Die Stickstoffprofile der nitrierten und nitrocarburierten Proben EN31CrMoV9 und EN42CrMo4 zeigen, dass die Stickstoffkonzentration mit der Zugabe eines Kohlenstoffspenders zunimmt.

Die Kohlenstoffprofile des Werkstoffs EN31CrMoV9 in Abbildung 1.7 zeigen, dass die Kohlenstoffkonzentration in der Verbindungsschicht mit einer Erhöhung der Kohlungskennzahl ebenfalls zunimmt, wodurch die Verbindungsschichtdicke abnimmt. Im Vergleich dazu zeigt die GDOES-Analyse in Abbildung 1.8 des nitrierten und nitrocarburierten EN42CrMo4 die gleichen Tendenzen, aber die Kohlenstoffkonzentrationen in der Verbindungsschicht sind geringer. Auch hier wurde eine Abnahme der Verbundschichtdicke mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration in der Verbundschicht beobachtet. Das Kohlenstoffmaximum befindet sich an der Grenzfläche der Verbindungsschicht, wobei mit steigendem K_C^B -Wert ein zunehmender Kohlenstoffgehalt mit ausgeprägterem Plateau erreicht wird.

Abbildung 1.9 und Abbildung 1.10 zeigen Querschliffe der nitrierten und nitrocarburierten Proben EN31CrMoV9 und EN42CrMo4 mit unterschiedlichen Kohlungskennzahlen. Zur Bewertung der Anteile und der Verteilung der γ' - und ε -Phasen wurde die Murakami-Ätzung verwendet. Dieses Ätzmittel eignet sich für die Sichtbarmachung von Phasen mit hohem Kohlenstoffgehalt, die braun gefärbt sind. Bei der nitrierten Probe sind Kohlenstoffanreicherungen, die größtenteils auf die Entkohlung der Diffusionsschicht beim Nitrieren in der Verbindungsschicht zurückzuführen sind, auch im unteren Bereich der Verbindungsschicht zu beobachten. Bei den nitrocarburierten Proben ist die Verbindungs-



a)



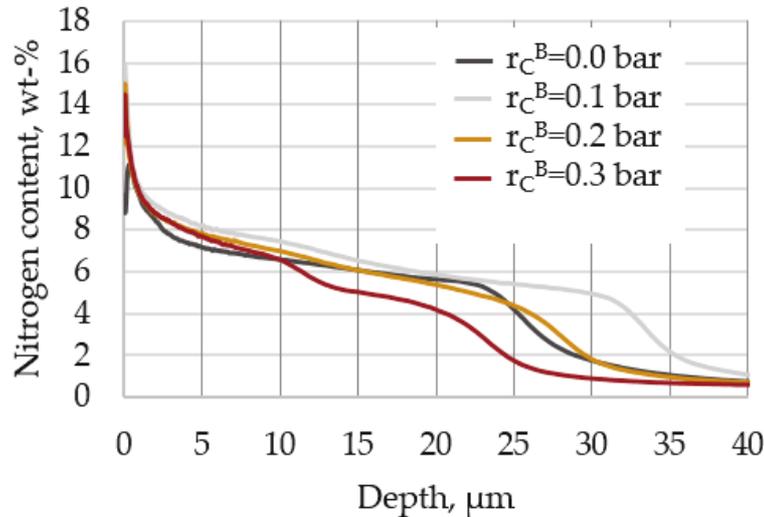
b)

Abb. 1.7: a) Stickstoff- und b) Kohlenstoff-Tiefenprofile der Proben EN31CrMoV9, nitriert und nitrocarburiert bei 570 °C für 14 h mit $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$.

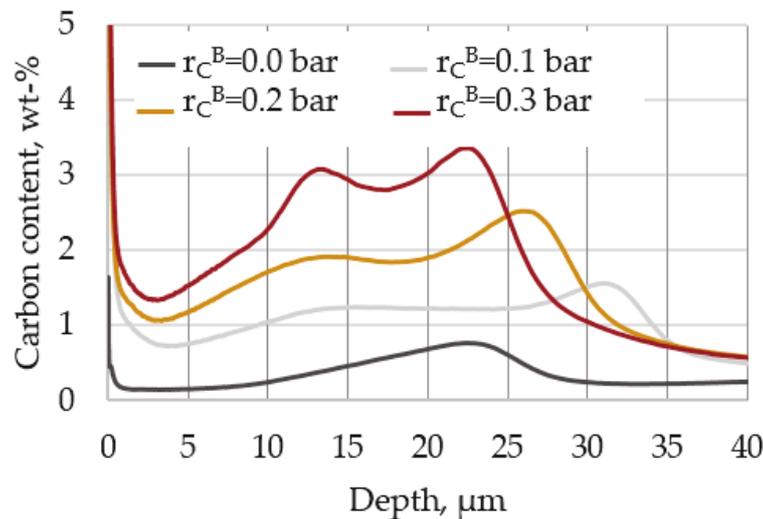
schicht durch das Murakami-Ätzmittel vollständig eingefärbt, was sich durch den hohen Kohlenstoffgehalt als Folge des Nitrocarburiereus erklären lässt. Die metallographischen Untersuchungen mit der speziellen Murakami-Ätzung stimmen also mit den GDOES-Analysen in Abbildung 1.7 und Abbildung 1.8 überein.

Schlussfolgerungen

Proben von EN31CrMoV9 und EN42CrMo4 wurden bei verschiedenen Temperaturen und Nitrierkennzahlen gasnitriert, um Verbindungsschichten mit unterschiedlichen Mengen an γ' - und ε -Nitrid zu erzeugen. Die Wahl der Nitrierkennzahlen basierte auf der Lage der



a)



b)

Abb. 1.8: a) Stickstoff- und b) Kohlenstoff-Tiefenprofile der Proben EN42CrMo4, nitriert und nitrocarburiert bei 570 °C für 14 h mit $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$.

Phasengrenzen zwischen der γ' - und der ϵ -Nitridphase im Lehrer-Diagramm. Es wurde gezeigt, dass die Wahl der Nitrierparameter und der Werkstoffe zu Verbindungsschichten aus überwiegend γ' -Nitriden und zu Mischschichten innerhalb des γ' -Phasenfeldes des Lehrer-Diagramms führt. Mit unterschiedlichen Nitriertemperaturen und Nitrierkennzahlen lassen sich zweiphasige Schichten mit ähnlichen Stickstoffprofilen, Nitrierhärte-tiefen und Verbindungsschichtdicken erzeugen. Obwohl es nach dem Lehrer-Diagramm theoretisch möglich ist, Verbindungsschichten aus überwiegend ϵ -Nitriden durch Gasnitrieren zu erzeugen, ist dies nicht gelungen. Reine ϵ -Nitrid-Verbindungsschichten konnten auf den untersuchten Werkstoffen durch Nitrieren im gewählten Parameterbereich nicht erzeugt werden.

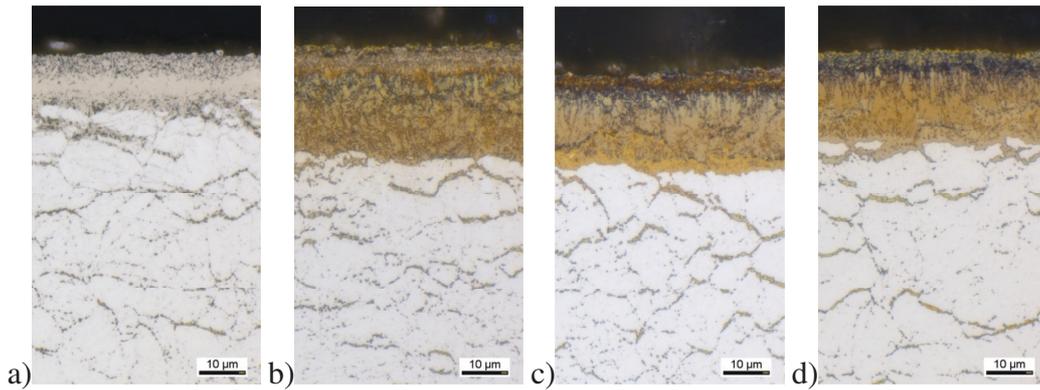


Abb. 1.9: Querschliffe von Proben EN31CrMoV9, geätzt in Murakami-Ätzmittel, nitrocarburisiert bei 570 °C, 14 h, $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$, mit unterschiedlichen Kohlenskennzahlen a) $K_C^B = 0,0 \text{ bar}$; b) $K_C^B = 0,1 \text{ bar}$; c) $K_C^B = 0,2 \text{ bar}$; d) $K_C^B = 0,3 \text{ bar}$.

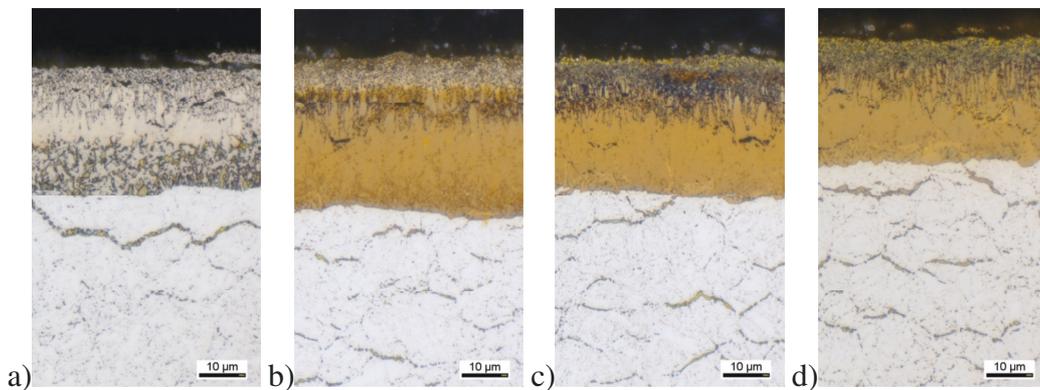


Abb. 1.10: Querschliffe von Proben EN42CrMo4, geätzt in Murakami-Ätzmittel, nitrocarburisiert bei 570 °C, 14 h, $K_N = 3,5 \text{ bar}^{-1/2}$, mit unterschiedlichen Kohlenskennzahlen a) $K_C^B = 0,0 \text{ bar}$; b) $K_C^B = 0,1 \text{ bar}$; c) $K_C^B = 0,2 \text{ bar}$; d) $K_C^B = 0,3 \text{ bar}$.

Zur Erzeugung von Verbindungsschichten mit einem hohen ϵ -Nitridanteil musste der Gasnitrieratmosphäre (Nitrocarburieren) ein Kohlenstoffspender zugesetzt werden. Es wurde festgestellt, dass die Zugabe eines Kohlenstoffspenders die Konzentrationen von Stickstoff und Kohlenstoff in der oberflächennahen Zone erhöht, wodurch das Wachstum der Verbindungsschicht und der Diffusionszone gefördert wird. Außerdem wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Kohlenskennzahl bei konstanter Temperatur und Nitrierkennzahl zu folgenden Ergebnissen führt: Eine verringerte Verbindungsschichtdicke, eine Erhöhung der Porosität und ein zunehmender Anteil an Zementit im unteren Bereich der Verbindungsschicht, der wahrscheinlich den weiteren Stickstofftransport hemmt. Im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens werden Verfahren zur Herstellung von Verbindungsschichten mit unterschiedlichen Anteilen der Nitridphasen, Dicken und Porositäten auf Versuchszahnräder übertragen und deren Einfluss auf die Tragfähigkeit der Zahnräder untersucht.

Danksagungen

Beitrag der Autoren: Alle Autoren haben die Verantwortung für den gesamten Inhalt dieses eingereichten Manuskripts übernommen und die Einreichung genehmigt.

Finanzierung der Forschung: Das Projekt IGF 20067 wurde von der AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.) aus Mitteln des BMWK (Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz) gefördert.

Erklärung zu Interessenkonflikten: Die Autoren deklarieren keine Interessenkonflikte in Bezug auf diesen Artikel.

Anhang II: Investigation of Compound Layer Structures after Nitriding and Nitrocarburizing of Quenched and Tempered Steels

Der Inhalt dieses Anhangs entspricht der akzeptierten Version (die leicht modifiziert wurde, um die Nomenklatur innerhalb der gesamten Dissertation zu vereinheitlichen) des in [112] veröffentlichten Artikels:

Sommer, M., Hoja, S., Steinbacher, M. & Fechte-Heinen, R. (2021). Investigation of Compound Layer Structures after Nitriding and Nitrocarburizing of Quenched and Tempered Steels. HTM Journal of Heat Treatment and Materials, 76(3), 219-226, DOI:10.1515/htm-2021-0005.

Abstract

A compound layer is formed by ingress of nitrogen from an external nitrogen source into the surface layer and the formation of nitrides when the solubility of nitrogen in the bulk material is exceeded. In the surface layer, where the nitrogen concentration is at its maximum level, the nitrides form a closed layer. The compound layer continues to contain alloy nitrides which have formed from the carbides and other precipitates from the bulk material. The properties of the compound layer have a decisive influence on the wear and fatigue behavior of the loaded surfaces. The current investigations deal with the extensive characterization of compound layers that have been produced in heat treatment processes with the aim of producing stress-resistant nitriding layers. The commonly used nitriding and quench and temper (Q&T) steels EN31CrMoV9 and EN42CrMo4 served as examination material. The structure of the compound layers was varied within the nitriding trials regarding the phase composition, porosity and layer thicknesses. The phase composition of the compound layers was determined by special etching, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and GDOES.

Keywords: Nitriding; Nitrocarburizing, compound layer thickness; white layer; phase composition; γ' -nitride, ϵ -nitride; metallographic analysis; SEM; glow discharge optical emission spectroscopy; x-ray diffraction

Anhang III: Microscopic Characterization of Compound Layers

Der Inhalt dieses Anhangs entspricht der akzeptierten Version (die leicht modifiziert wurde, um die Nomenklatur innerhalb der gesamten Dissertation zu vereinheitlichen) des in [113] veröffentlichten Artikels:

Sommer, M., Kahl, W.-A., Fechte-Heinen, R. & Hoja, S. (2023). Microscopic Characterization of Compound Layers. Practical Metallography, 60(4), 212-241, DOI:10.1515/pm-2022-1028.

Abstract

The properties of the compound layer have a significant influence on the lifetime of nitrided surface layers. In addition to a sufficient thickness, the compound layer characteristics include the phase composition and the porosity. Complex methods such as GD-OES or XRD are already used to qualitatively and quantitatively determine the phase composition of the compound layer. Particularly with regard to the characterization of the pore seam, no method has yet been identified that can be clearly recommended. In this work, the extent to which compound layers can already be characterized with the aid of microscopic examination methods is shown. For this purpose compound layers with varying thickness, phase composition and porosity were formed in the surface area of the material EN31CrMoV9 and EN42CrMo4 by different nitriding processes. It is demonstrated how the phase composition of compound layers can be studied qualitatively by means of special etchants on metallographic cross sections and subsequently quantitatively by image analysis. A more extensive characterization of the pore seam beyond the state of the art could be performed by scanning electron microscopy studies as well as 3D X-ray microscopy.

Keywords: compound layer; porosity; phase composition; nitriding; characterization; 3D X-ray microscope; special etching

Anhang IV: Surface Preparation and Characterization of Nitride Compound Layers using Hardness Indentation and the Palmqvist Method

Der Inhalt dieses Anhangs entspricht der akzeptierten Version (die leicht modifiziert wurde, um die Nomenklatur innerhalb der gesamten Dissertation zu vereinheitlichen) des in [110] veröffentlichten Artikels:

Sommer, M., Ebner, G., Decho, H., Hoja, S. & Fechte-Heinen, R. (2023). Surface Preparation for Characterization of Nitride Compound Layers using Hardness Indentation and the Palmqvist Method. Journal of Materials Research and Technology, 24, 7974-7988, DOI:10.1016/j.jmrt.2023.05.041.

Surface Preparation and Characterization of Nitride Compound Layers using Hardness Indentation and the Palmqvist Method

Michaela Sommer^{1,2}, Gabriel Ebner¹, Helge Decho¹, Stefanie Hoja¹, Rainer
Fechte-Heinen^{1,3}

¹Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien–IWT, Bremen

²Universität Bremen

³MAPEX Center for Materials and Processes, Bremen

Abstract

The Palmqvist method is usually used as a measure to evaluate the toughness of ceramics and thin coatings, as these cannot be determined with classic test methods such as the tensile test or the Charpy impact test due to their brittleness or the small proportion of the coating in the specimen volume. Nitride compound layers, formed during nitriding and nitrocarburizing, are also brittle and only have a thickness of a few micrometers, so determining their toughness is also challenging. In this work, compound layers with different phase compositions and thicknesses were investigated on EN31CrMoV9 and EN42CrMo4 steels using the Palmqvist method. Barrel finishing and polishing were used for specimen preparation, for which a significant effect on the formation of Palmqvist cracks was found. Barrel finishing reduced the length of the Palmqvist cracks with increasing barrel finishing time until a constant level was reached. The surface condition caused by the porosity near the surface of the compound layer was identified as another influencing factor, thus the pore seam was removed for the further investigations. Various specimen variants were prepared and their phase compositions and compound layer thicknesses evaluated in relation to the crack lengths of the Palmqvist cracks. A correlation was found between the length of the Palmqvist cracks and the extent of the compound layer thickness.

Keywords: compound layer, Palmqvist method, preparation, characterization, nitriding, nitrocarburizing, toughness

Introduction

Nitriding is a thermochemical heat treatment process used to increase the surface hardness, wear resistance and corrosion resistance of ferrous materials [33]. Nitrided layers are formed at the surface of components by diffusing nitrogen into the surface zone typically in an ammonia atmosphere under the influence of elevated temperatures. The reaction of the nitrogen with the iron atoms and alloying elements to form multiphase nitrides results in the development of the nitrided layer, which consists of a compound layer directly at the surface and a subsequent diffusion layer. The toughness of the compound layer is important to absorb shocks or abrupt stresses in order to not break immediately. Previous methods such as Charpy impact tests, cyclic deformation tests and indentation hardness tests are not sufficient to investigate the toughness in the compound layer. The compound layer thickness (CLT) is usually a few micrometers, while the diffusion zone can reach up to several 100 μm deep into the material. The compound layer contains different iron nitride phases ϵ (Fe_{2-3}N) and γ' (Fe_4N) with different nitrogen concentrations. Due to their different chemical compositions and crystallographic structures, the nitrides ϵ and γ' have different mechanical properties. An optimum wear behavior is ensured by the highest possible proportion of ϵ -nitrides or ϵ -carbonitrides [118], since the ϵ -phase generally has a higher hardness than the γ' -phase due to its higher nitrogen content and crystallographic structure. Considering the toughness of compound layers under dynamic loads it is reasonable to conclude that single-phase γ' -compound layers have a higher fracture toughness than compound layers with a high ϵ -nitride content due to the different hardness of the phases. Thus, the phase composition of the compound layer has a significant influence on the wear resistance and toughness behavior of the nitrided component, which makes a comprehensive characterization essential.

The Palmqvist method, based on the investigations of Sven Palmqvist [82], is used to characterize the toughness of materials. The method has been used in particular on very brittle, monolithic materials, which have low fracture toughness and thus tend to crack at hardness indentations [26]. Due to the high hardness of compound layers up to 1200 HV 0.1 [62], [116] and their structure of ceramic nitrides, the use of the Palmqvist method is a promising characterization method for the toughness of these layers.

In the Palmqvist method, Vickers hardness testing is used to induce cracks. The crack lengths occurring at the corners of Vickers hardness indentations provide a measure to characterize the toughness of the tested material. For the cracks to form, the test load must

exceed a material dependent threshold. The crack length is predominantly linearly related to the test load. The slope of the straight line, which thus results from measurements with different test forces, is thus a measure of the crack sensitivity of a material [26], [65]. As an additional parameter, the hardness of the material must also be determined to calculate the fracture toughness [65]. Meanwhile, the method has been investigated in further research on various materials [11], [65], [76] and for application to thin films [13], [138], amongst others. However, it is particularly well known for its application to brittle ceramics [79], [89].

When different indenters and materials are used, different crack types form in the material depending on the test load, which allow conclusions to be drawn about the toughness of a material by determining the average crack length sum c . Figure 4.1 a) shows a Palmqvist crack, which is typically a radial crack starting from the corners of a Vickers indentation and forming an elliptical crack zone below the surface (Figure 4.1 b)). The ratios between the average crack length sum c and half the diameter of the indentend section a (Figure 4.1 c)) can be used to distinguish between different crack types. The average crack length sum c is obtained by adding the lengths l (length from the tip of the indentend section to the end of the crack) and a (half the diameter of the depressed section). In the literature [74], [88], different ratios between c and a are given for the assignment of crack types. In general, it can be assumed that Palmqvist cracks are more likely to occur in materials and layers with relatively low toughness.

There are large property gradients in a compound layer, which can be explained on the one hand by the structure of the compound layer and on the other hand by the residual stress state. The compound layer is formed by continuous nitriding of the surface layer and the associated undercutting of the solubility capacity for nitrogen in the matrix of the base material. As a result, γ' -nitrides are initially formed and thus a single-phase compound layer. Further nitriding then leads to the formation of the more nitrogen-rich ϵ -nitrides at the surface of the compound layer resulting in a two-phase compound layer. Since ϵ -phases can also occur in the form of ϵ -carbonitrides in the compound layer, compound layers on steels with a certain carbon content are usually of a multiphase type. The distribution of the nitrides and carbonitrides depends on the location of carbon in the compound layer. Due to the lower solubility of γ' -nitrides for carbon caused by its lattice structure, carbon can exist in the compound layer only in the form of ϵ -carbonitrides [33]. Accordingly, ϵ -carbonitrides are most likely to form in the interface between the compound layer and the diffusion zone during ordinary nitriding as a result of the carbon diffuses out of the

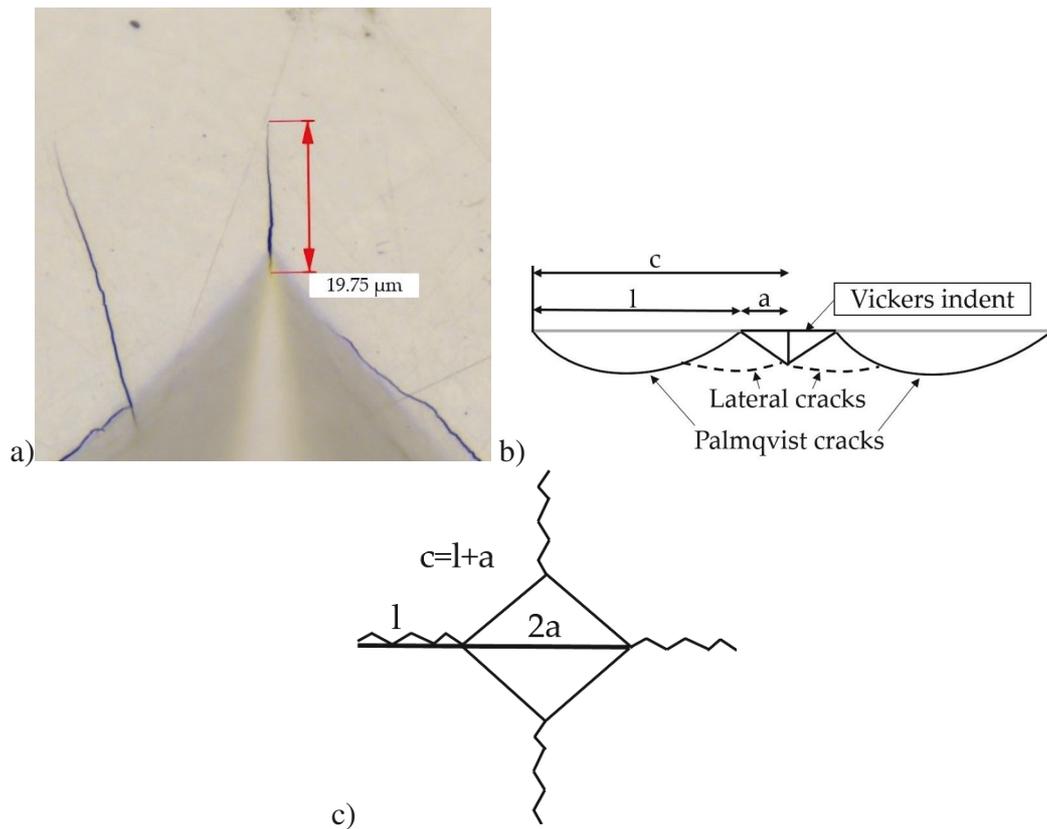


Abb. 4.1: a) Measurement of a Palmqvist crack on a polished specimen under the light microscope. b) Scheme of Palmqvist cracks as radial cracks starting from the corners of a Vickers indentation with elliptical crack zone below the surface from Reference [74]. c) Ratio between the average crack length sum c and half the diameter of the indent section a [74].

base material to the surface and escapes into the atmosphere. Nitrocarburizing does not produce carbon maxima in the compound layer. The carbon is homogeneously distributed in the compound layer and so are the ϵ -carbonitrides. It is therefore possible to adjust the phase composition of the compound layer by appropriate process control and also to produce graded compound layers. With elevated nitrogen content in the compound layer, recombination of atomic nitrogen to molecular nitrogen increases, resulting in an elevated amount of pores and a higher pore seam thickness (CLT_P). A high proportion of ϵ -phases simultaneously means more pores in the compound layer, since the ϵ -nitride is equivalent to a high nitrogen content.

It can therefore be assumed that a large number of parameters influences the cracking behavior of a compound layer. The combination of the moreover independent aspects compound layer and its characterization via Palmqvist method leads to the need to examine the influence of the preparation on the results. The preparation of specimens for the Palmqvist method has been addressed in studies before, but not previously with regard to

the pore seam usually present in compound layers. Other characteristics of the compound layer to be investigated in this context are the CLT and the surface roughness, for which an influence on crack formation can also be assumed. Another important aspect is the phase composition of the compound layer and to what extent the different types of nitrides in compound layers affect the characterization of toughness using the Palmqvist method.

This work addresses the question of how the varying toughness of compound layers due to different phase compositions affects the formation of Palmqvist cracks. For this purpose, it was also necessary to work out a suitable preparation of the specimens, how it affects the formation of the Palmqvist cracks and to what extent the pore seam and the other characteristics of the compound layer have an influence in this context. Based on the findings of the specimen preparation, recommendations are derived that enable the generation of meaningful results using the Palmqvist method for the characterization of nitride compound layers.

Material and methods

Test materials

The investigations were carried out on the two steel grades EN31CrMoV9 (1.8519) and EN42CrMo4 (1.7225; AISI 4140). The chemical composition of the test materials was analyzed using Optical Emission Spectroscopy (OES) and is given in Table 4.1.

Tabelle 4.1: Chemical composition of the test materials analyzed using OES.

Material	C [wt %]	Si [wt %]	Mn [wt %]	Cr [wt %]	Mo [wt %]	V [wt %]
EN42CrMo4	0.42	0.23	0.72	1.05	0.17	–
EN31CrMoV9	0.33	0.21	0.47	2.31	0.16	0.12

The test materials were quenched and tempered before nitriding. The EN42CrMo4 material was quenched in oil after austenitization at 860 °C and tempered at 620 °C (core hardness 306 HV 1). The EN31CrMoV9 material was austenitized at 870 °C, quenched in oil and tempered at 620 °C in vacuum (core hardness 363 HV 0.5). Differences in the performance of the preheat treatment were made to achieve a similar microstructure condition in both materials.

Nitriding and nitrocarburizing

Reference state for determining the optimum specimen preparation

In order to determine a suitable specimen preparation for the application of the Palmqvist method for nitride compound layers, ten specimens of EN42CrMo4 were nitrided in one batch assuming that the same compound layer was formed on each specimen. The nitriding parameters are shown in Table 4.2. Heating was performed in ammonia atmosphere to activate the specimen surface. Cooling after nitriding was also carried out under controlled ammonia addition (phase-controlled cooling) in order to avoid denitriding and pore formation in the end of the process. An exemplary cross section of a compound layer produced by means of this nitriding process is shown in Figure 4.2. It can be seen that the compound layer has a thickness of approx. $CLT = 15\text{--}18\ \mu\text{m}$, with a pore seam thickness (CLT_P) of approx. $CLT_P = 6\text{--}8\ \mu\text{m}$. According to X-ray diffraction (XRD) analysis on an equivalent specimen, the compound layer has a content of 75 % γ' -nitride and 25 % ϵ -nitride.

Tabelle 4.2: Nitriding parameters for heat treatment of the specimens for the preliminary test.

Process step	Parameter
Heating	From 300 °C heat up to 520 °C with $r_N = 1\ \text{bar}^{-1/2}$
Nitriding	520 °C for 42 h at $r_N = 5\ \text{bar}^{-1/2}$
Cooling	Phase controlled

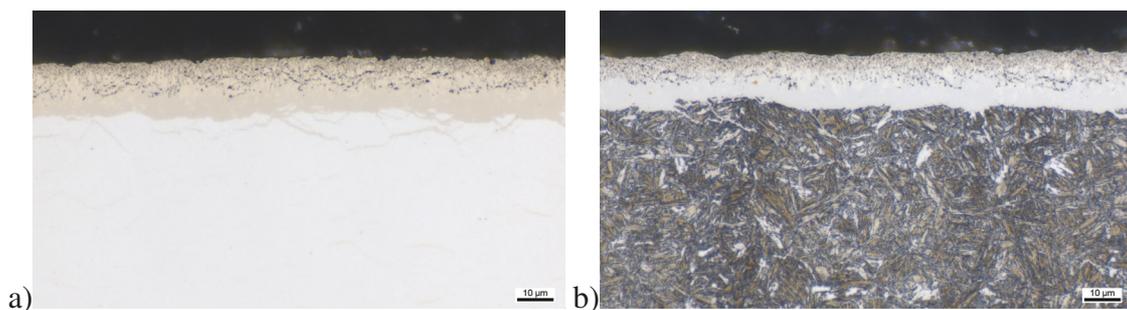


Abb. 4.2: Light microscope image of a compound layer of an exemplary specimen after gas nitriding with the parameters from Table 4.2: a) unetched; b) 25 sec 3 % alc. HNO_3 .

Specimens with varying compound layer characteristics

For the evaluation of the Palmqvist method for nitride compound layers, the specimens shown in Table 4.3 and Table 4.4 were used. The compound layers of these specimens

were produced in former research activities and extensively characterized by various metallographic and physical-chemical test methods, which provided knowledge of the initial CLT_p , CLT and phase compositions [111], [112], [113]. A proportion of more than 55 % ϵ -phase was predominantly detected in the compound layers of all the specimens made of EN42CrMo4. The ϵ -phase content of the compound layers of all the EN31CrMoV9 specimens was predominantly below 55 %. However, specimens of the latter material heat treated by nitrocarburizing showed a proportion of more than 90 % ϵ -phase in the compound layers. Roughness measurements using a confocal laser microscope and the production of additional metallographic cross sections were used to further characterize the compound layers after preparation. Using a Vickers hardness test, hardness indentations were introduced into the specimen surfaces after specimen preparation and the resulting Palmqvist cracks were measured. The resulting crack lengths were subsequently evaluated in terms of measured CLT , surface roughness, and phase composition. The phase composition was evaluated in terms of the amount of ϵ in the compound layer of the specimens.

Tabelle 4.3: Nitriding parameters and properties of the specimens EN31CrMoV9.

T [°C]	t [h]	r_N [bar ^{-1/2}]	r_C^B [bar]	CLT [μm]	CLT_p [μm]	NHD [mm]	ϵ [%]
530/550	170/15	5.0/5.0	-/0.1	19.3	7.5	0.87	63
570	14	3.5	0.1	25.3	7.3	0.46	89
590	10	2.5	–	16.1	3.7	0.45	47
500	94	3.5	–	9.0	4.3	0.49	40
550	21	1.4	–	6.2	2.4	0.41	8
570	14	3.5	0.2	21.0	9.3	0.43	89
570	14	3.5	0.3	17.9	8.4	0.36	90
550	14	2.5	–	7.2	3.6	0.36	29
550	42	2.5	–	11.6	6.8	0.57	9
570	14	2.0	–	8.6	3.7	0.45	32
550	21	4.5	0.1	17.9	8.8	0.43	94
590	10	1.5	–	0.0	0.0	0.35	0
570	28	2.0	–	15.5	7.4	0.59	9
550	21	2.5	–	10.5	5.5	0.43	52
570	14	3.5	–	11.1	4.5	0.36	26
520	42	1.8	–	3.4	1.7	0.45	17

Tabelle 4.4: Nitriding parameters and properties of the specimens EN42CrMo4.

T [°C]	t [h]	r_N [bar ^{-1/2}]	r_C^B [bar]	CLT [μm]	CLT _P [μm]	NHD [mm]	ε [%]
570	14	3.5	0.2	29.4	9.9	0.50	93
570	14	3.5	0.3	27.2	9.1	0.44	95
550	14	2.5	–	19.6	6.1	0.46	57
550	42	2.5	–	22.9	10.9	0.59	7
570	28	2.0	–	28.4	9.3	0.49	22
590	10	0.8	–	3.9	1.7	0.46	4
570	14	2.0	–	22.2	6.8	0.44	59
550	21	2.5	–	21.3	7.2	0.45	65
590	10	2.5	–	35.2	8.5	0.47	62
570	14	3.5	–	27.1	10.3	0.40	58
550	21	4.5	0.1	26.5	10.8	0.44	96
500	94	3.5	–	10.9	5.5	0.66	56
570	14	3.5	0.1	33.4	9.1	0.46	92
550	21	1.4	–	9.8	2.7	0.43	47

Surface finishing

Since the surface roughness is increased during nitriding due to the formation of the nitride phases and pores, one particular question concerning the specimen preparation was if the Palmqvist cracks are visible on the as-nitrided surface or if some kind of preparation is necessary to ensure a reliable evaluation of the cracks.

For the surface, finishing rotary barrel finishing and polishing were considered as preparation methods in order to obtain the gentlest possible procedure for the preparation of the specimen surfaces prior to characterization by means of the Palmqvist method. Since surface finishing is associated with material removal, barrel finishing was not only used to smoothen the surface, but also to remove parts of the compound layer, in particular the pore seam, in order to investigate its influence on the formation of the Palmqvist cracks. Information about the thickness of the compound layer and surface roughness at different times of preparation was obtained by relying on metallographic cross sections using a light microscope and roughness measurements using a confocal laser microscope.

The specimens for the evaluation of the Palmqvist method concerning the toughness of the compound layer were prepared based on the results from the tests to determine the optimum specimen preparation. This included the removal of the pore seam by barrel finishing. The time for barrel finishing was calculated from the respective CLT_P and the experimentally estimated barrel finishing removal rate.

The barrel finished surfaces were evaluated with regard to measuring Palmqvist cracks based on their roughness and existing surface defects. For this purpose, specimens barrel finished between 0 h and 136 h after nitriding and a specimen polished for 20 min after nitriding were observed microscopically.

Surface roughness

After the surface finishing, the specimen surfaces were documented using a Keyence VK-X1000 confocal laser microscope. The purpose was to investigate the impact of various roughness parameters in the course of the barrel finishing process in order to identify possible influences on the subsequent investigations using the Palmqvist method. A 50 x lens was used to take the images for the roughness measurements. The device enables the merging of several images into one overall image. Thus, a 3 × 3 grid with dimensions of approx. 580 × 775 μm was taken at each of two different positions on the specimen surface. The analysis of the microscope images was done with the Keyence software "Multi File Analyzer". A Gaussian filter was used. The values for the S and L filters were set to 0.8 μm and 0.5 μm, respectively. These filter settings were determined in an interlaboratory test of a DFG priority program and are recommended for the use of a 50 × objective for roughness measurements [1]. For the investigations in this work, the mean arithmetic height (Sa) was evaluated in addition to other roughness parameters. The value Sa is used to evaluate the general surface roughness.

Hardness indentation

The hardness indentations for the Palmqvist measurements were introduced by means of a Vickers hardness test (HV 30). The resulting Palmqvist cracks were measured according to the scheme in Figure 4.1 a) and the average crack length sum was determined (mean value of five hardness impressions with four cracks per indent for each specimen). The resulting average crack length sums were related to the barrel finishing time, the roughness, the thickness and the phase composition of the compound layer in order to derive their possible influence on the crack formation behavior.

In addition to the hardness indentations at the surface to initiate Palmqvist cracks, instrumental indentation tests were also performed on the cross-sections of some specimens to evaluate the hardness of the specific areas (e.g. the pore seam) of the compound layer. The measurements were taken at an oblique angle into the compound layer in order to

obtain as many measurement points as possible from the area of the compound layer (see Figure 4.3). At a distance of approx. $3\ \mu\text{m}$, the penetration depth was continuously measured with a test force of 5 mN over a period of 10 s. After reaching the diffusion zone, the distances between the measuring points were increased and now no longer measured obliquely but parallel to the compound layer further into the base material.

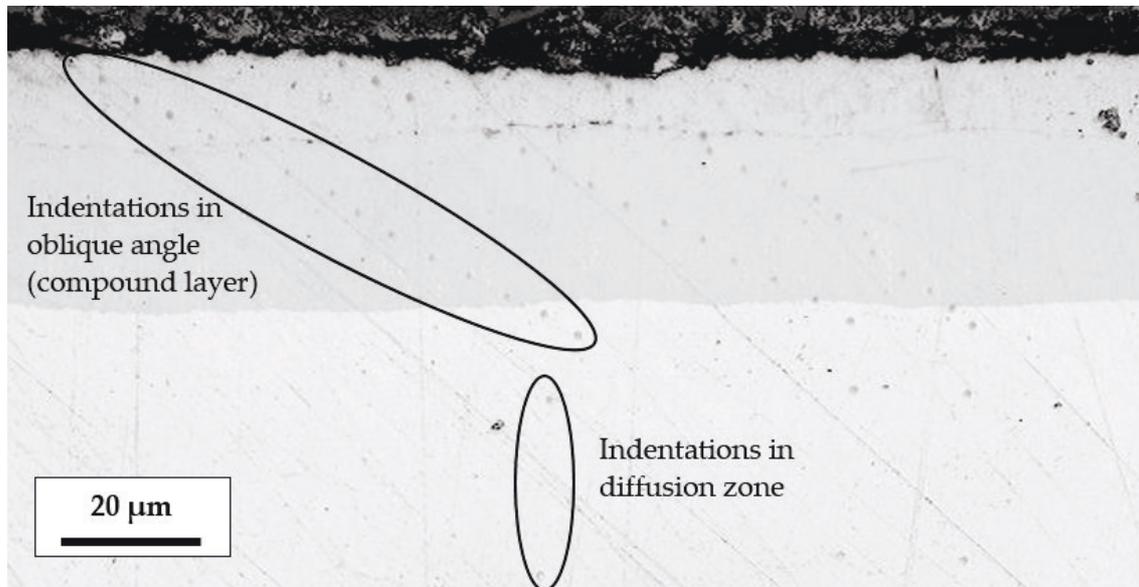


Abb. 4.3: Three measuring lines of an instrumental hardness test on nitrided EN42CrMo4 ($590\ \text{°C}$, 10 h, $r_N = 2.5\ \text{bar}^{-1/2}$, $\text{CLT} = 35\text{--}39\ \mu\text{m}$).

Results

Influence of the pore seam on hardness indentation

Figure 4.3 shows an example of the procedure for instrumental indentation testing on a nitrided specimen of EN42CrMo4. A total of three measuring lines were recorded on the cross section of the specimen, which has a high CLT of approx. $35\text{--}39\ \mu\text{m}$ and a relatively low CLT_P of approx. $8\text{--}9\ \mu\text{m}$ due to the nitriding treatment applied.

The hardness values obtained from the instrumental indentation test from test load and indentation depth were plotted in Martens hardness HM shown in Figure 4.4. As expected, the hardness values in the area of the compact compound layer are above the hardness values of the diffusion zone. The low hardness values obtained at the beginning of the indentation test can be attributed to the pore seam. Although this area has the highest proportion of ϵ -nitrides, the unstable porous structure of this part of the compound

layer causes lower hardness values. With the transition from the porous to the compact region of the compound layer, the obtained hardness values also increase. Initially, there are anomalies with lower hardness values compared to the hardness values obtained in the diffusion zone, which could be explained by the presence of sub-micropores. The phase composition of the individual regions of this compound layer was obtained by XRD analysis and published in [112]. For this purpose, the compound layer was ablated several times. With increasing distance, the proportion of ϵ -nitrides in the compact region of the compound layer increases. This correlates with the nitrogen profile obtained by a GDOES analysis.

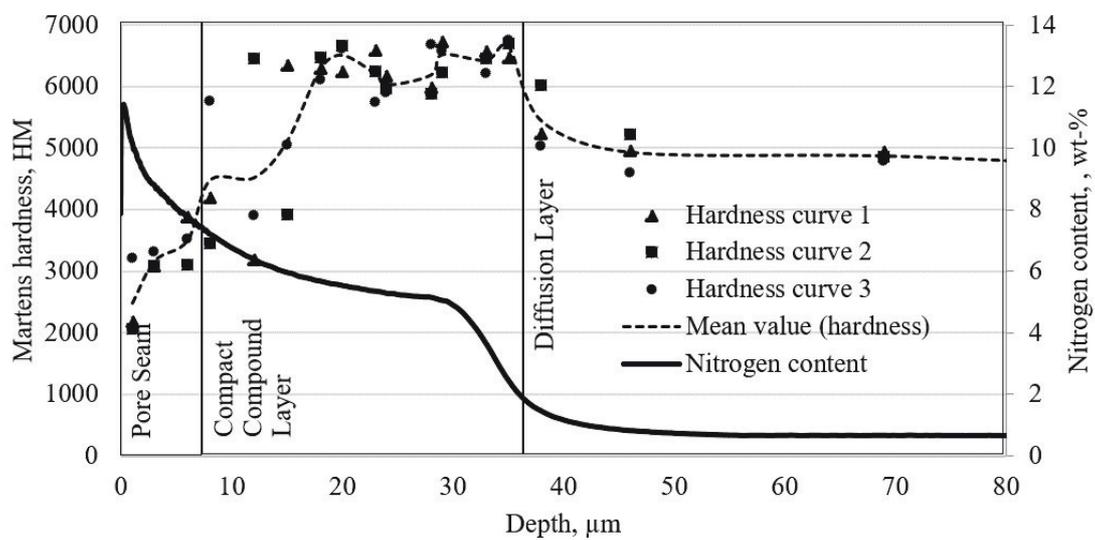


Abb. 4.4: Comparison of hardness curves obtained from the instrumental indentation test on the cross section and the nitrogen content from GDOES-measurements of nitrided EN42CrMo4 (590 °C, 10 h, $r_N = 2.5 \text{ bar}^{-1/2}$, CLT = 35–39 μm).

Specimen preparation procedure

Removal rate by barrel finishing

Since surface finishing is associated with material removal, the first objective was to determine the removal rate during the barrel finishing process. This is an important parameter for preparing the specimens, as it enables a prediction to be made about the barrel finishing time required to remove a given part of the CLT.

At the beginning of the test, the CLT was determined on two as-nitrided specimens by cross sections. In the initial state, it was $\text{CLT} = 15\text{--}18 \mu\text{m}$. In addition, the pore seam thickness was approx. $\text{CLT}_P = 6\text{--}8 \mu\text{m}$, which was about half of the CLT (topic 4). For the

measurement of the removal rate, the specimens were initially barrel finished over different periods of time from a minimum of 12 h up to a maximum of 136 h.

Determination of the removal rate during the barrel finishing process was confirmed using metallographic cross sections. The measured CLT of all specimens over the period of barrel finishing is shown in Figure 4.5. There is a linear decrease in the CLT over the barrel finishing time. The measured values show a lower standard deviation for the longer barrel finishing durations than at the beginning of the measurements. Based on the total stock removal rate on three specimens from 0 h to 136 h, the stock removal rate (v_{SSR}) for the barrel finishing process based on the cross sections is as follows

$$v_{SSR} = 0.0765 \mu\text{m}/\text{h} = 1.84 \mu\text{m}/\text{h} \quad (11)$$

$$\sigma_{v_{SSR}} = 0.0041 \mu\text{m}/\text{h} = 4.1 \text{nm}/\text{h} \quad (12)$$

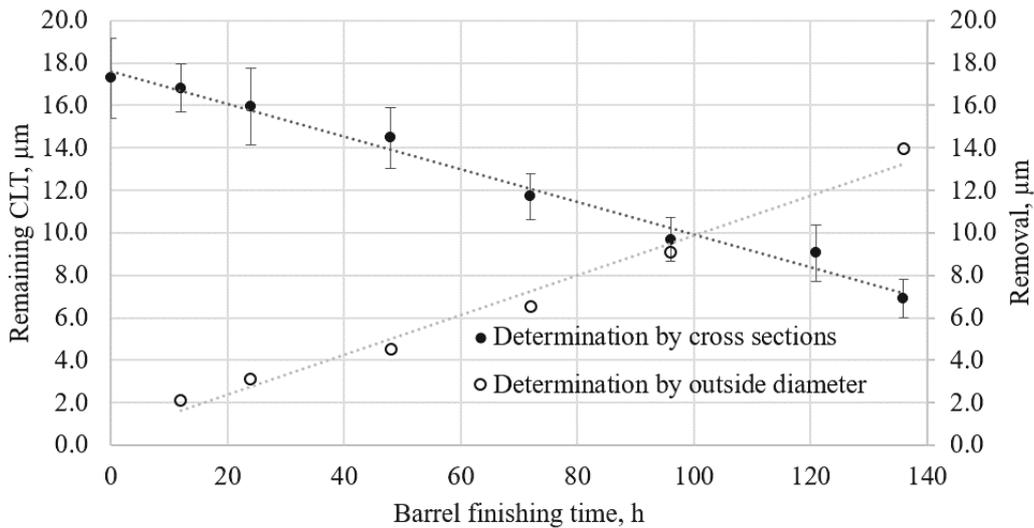


Abb. 4.5: Remaining CLT determined on the basis of cross sections (Figure 4.6) and material removal measured by outside diameter over the period of barrel finishing.

Another approach to determine the material removal rate and make predictions on the required barrel finishing time was to measure the material removal by means of an outside micrometer. The stock removal measured by outside micrometer over the entire barrel finishing time showed a linear increase. In addition, the standard deviations of the measurements were low. It could be observed that the measured thickness of the specimen depended on the position of the measurement. More precisely, a measurement near the edge of the specimen gave a lower reading than a measurement in the center of the specimen. However, since the specimens were all uniform and measurements were taken at three

positions each, the measurement positions were reproduced well. The determination of the stock removal rate (v_{SRR}) by means of the outside micrometer showed a difference of only $0.015 \mu\text{m/h}$ compared to the measurement at the cross sections and also provides a more simple handling.

Supplementary to Figure 4.5, cross sections after the different barrel finishing durations are shown in Figure 4.6. As already seen in Figure 4.5, the CLT or CLT_P decreases continuously with increasing time. After 121 h, the pore seam was completely removed and only the compact compound layer was present. After the maximum barrel finishing time of 136 h, the CLT was further reduced to approx. $6\text{--}7 \mu\text{m}$. In addition to the illustrated removal, Figure 4.6 also shows how the surface roughness was influenced by the barrel finishing. When comparing specimens in the initial condition and after 12 h, it is noticeable that the surface appears fissured before surface finishing.

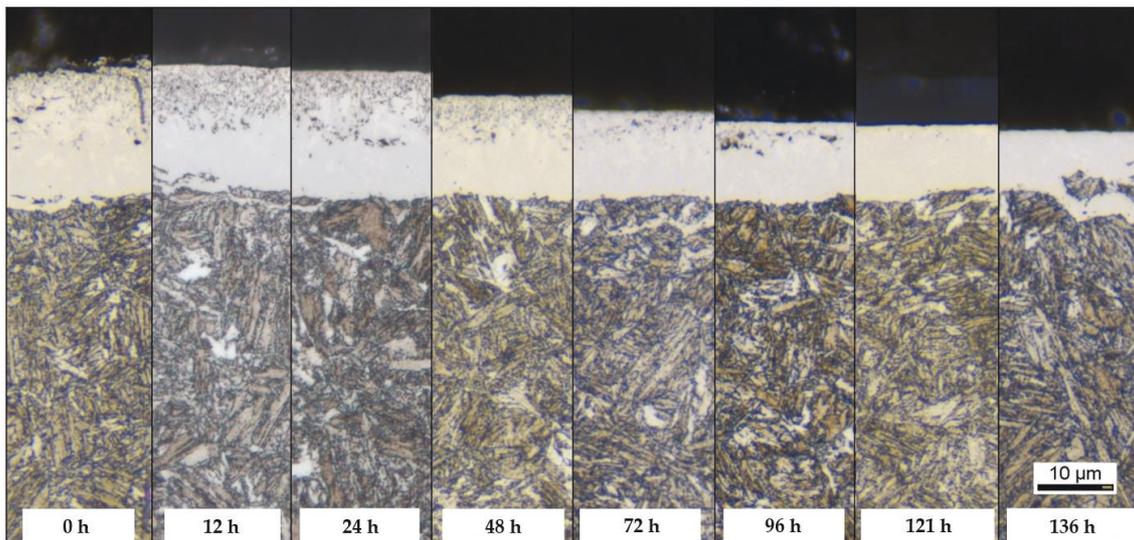


Abb. 4.6: Continuous removal of the pore seam after different barrel finishing durations (nital etching).

After barrel finishing, the surfaces of some specimens were polished on one side to allow a comparison between the barrel finished and polished conditions in subsequent investigations using the Palmqvist method. For this purpose, three specimens were polished for 20 min with $3 \mu\text{m}$ diamond suspension. Cross sections were made the polished specimens to quantify the additional removal of the compound layer due to the polishing process. The results of these measurements can be seen in Figure 4.7 a). It represents the CLT of the specimens in barrel finished state versus the CLT of the same specimens after polishing. The plot clearly shows that the CLT was significantly reduced by the subsequent polishing process. In the cross section of the specimen polished after barrel finishing for 121 h were

areas where the compound layer had already been completely removed by polishing, as shown in Figure 4.7 b). Thus this specimen no longer showed a closed compound layer at the surface. Obviously the measurements of the CLT could therefore inevitably only be carried out in those areas where a sufficient CLT was still present.

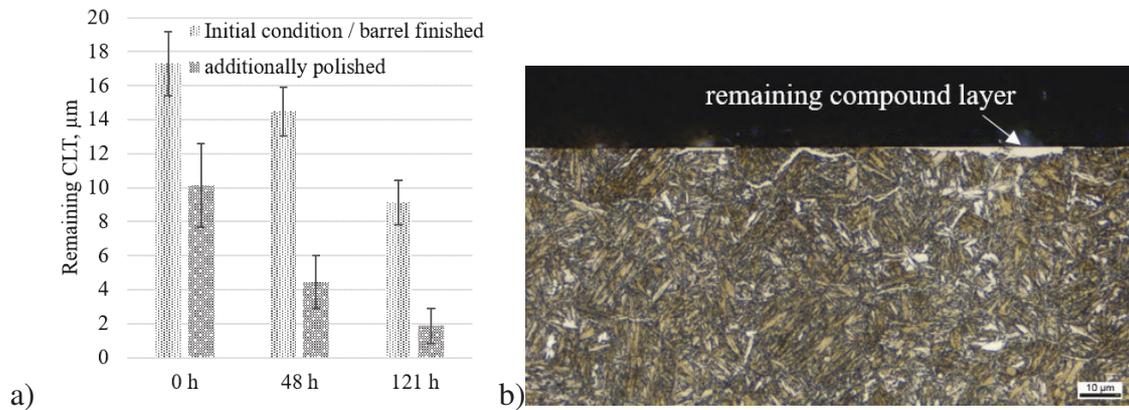


Abb. 4.7: Additional removal of three barrel finished specimens by polishing: a) results of measurements before and after polishing; b) cross section (nital etching) of the surface zone with removed compound layer of the specimen barrel finished for 121 h and subsequently polished.

Surface roughness after finishing

Figure 4.8 shows the measured values of the roughness parameter S_a for the barrel finished, unpolished (Figure 4.8 a)) and the barrel finished, polished (Figure 4.8 b)) surface condition. In the as-nitrided state (0 h), two specimens were investigated for each surface finishing method which are shown as mean values in the diagrams. It is noticeable that the values for S_a for the barrel finished, unpolished surface condition decrease as the barrel finishing time increases. A significant decrease was already detected after 12 h. The S_a values after 12 h and 24 h barrel finishing time are almost identical and show similar standard deviations. After the initial steep decrease of S_a , the decrease slows down with increasing barrel finishing time and is very small between 72 h and 136 h. In general, the parameter appears to approach a threshold value, which is about 0.1–0.13 µm. The standard deviation of the measurement was reduced with increasing barrel finishing time and is at a very low level after 72 h. Compared to the unpolished values, the S_a of the polished surfaces show no significant differences between the different barrel finishing times, which was to be expected. All measured values are in the range of 0.01 µm and show small, mostly overlapping standard deviations.

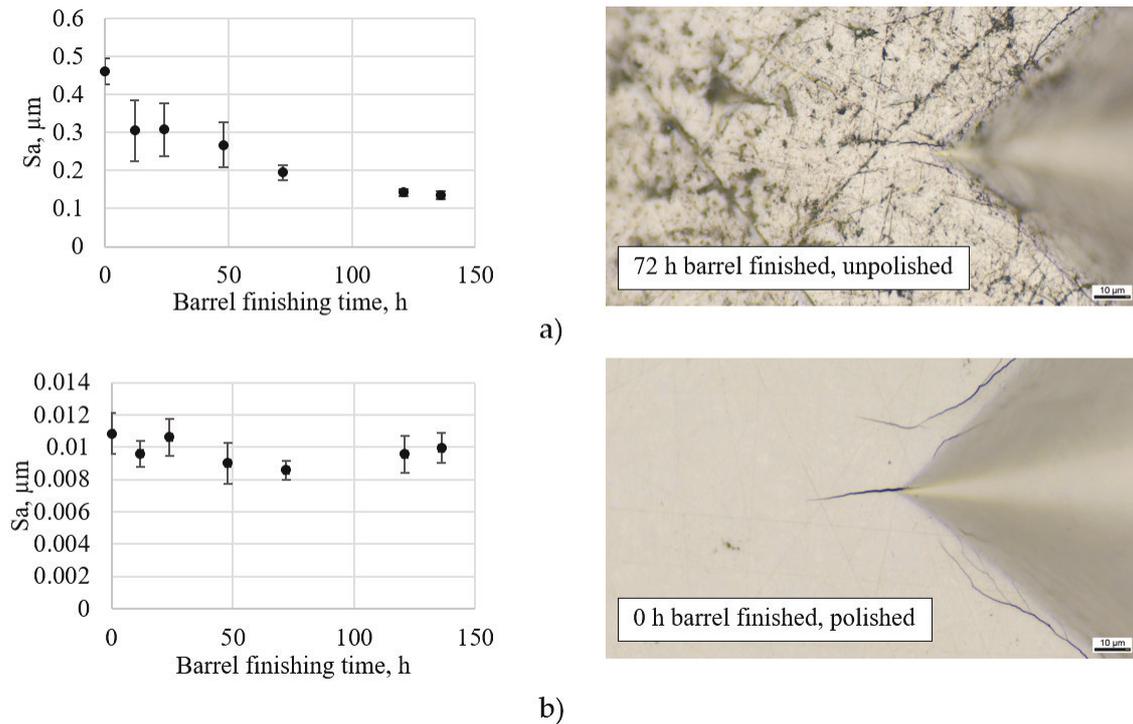


Abb. 4.8: Measured values of the roughness parameter S_a (left) and microscopic images of crack formation on a Vickers hardness indentation (right) for a) the barrel finished, unpolished surface condition and for b) the barrel finished and polished surface condition of two of the specimens of Figure 4.6.

Influence zone of the hardness indentations

The surrounding material of the hardness indentation has an influence on the resulting Palmqvist cracks. In nitrided materials, the near surface zone consists of a hard compound layer and an underlying diffusion layer with a decreasing hardness ending with the hardness of the base material at the end of the nitrogen affected surface layer. In order to obtain the crack initiation, the hardness indentations were introduced with a test load of HV 30, as described in topic *Hardness indentation*. Since this is a high test load, it can be assumed that the compound layer is completely impressed through. Table 4.5 shows the averaged indentation diagonals of three specimens with different compound layer thicknesses and nitride phases within the compound layer, where the indentation depth h , which is approx. $1/7$ of the diagonal d [68], was calculated from. With the remaining compound layer thickness listed next to it, it can be seen that the indentation depth is higher and extends into the diffusion layer, which depth is represented by the nitriding hardness depth (NHD). To make this fact visible, cross sections of the hardness impressions of the three specimens were made. Figure 4.9 shows the result of a cross section of a Vickers hardness indentation

on a specimen with an approx. 16 μm thin compound layer mainly consisting of γ' -nitride. The good deformability of the compound layer can be seen, which is characterized by hardly any deformation cracks. This indicates good toughness of the compound layer.

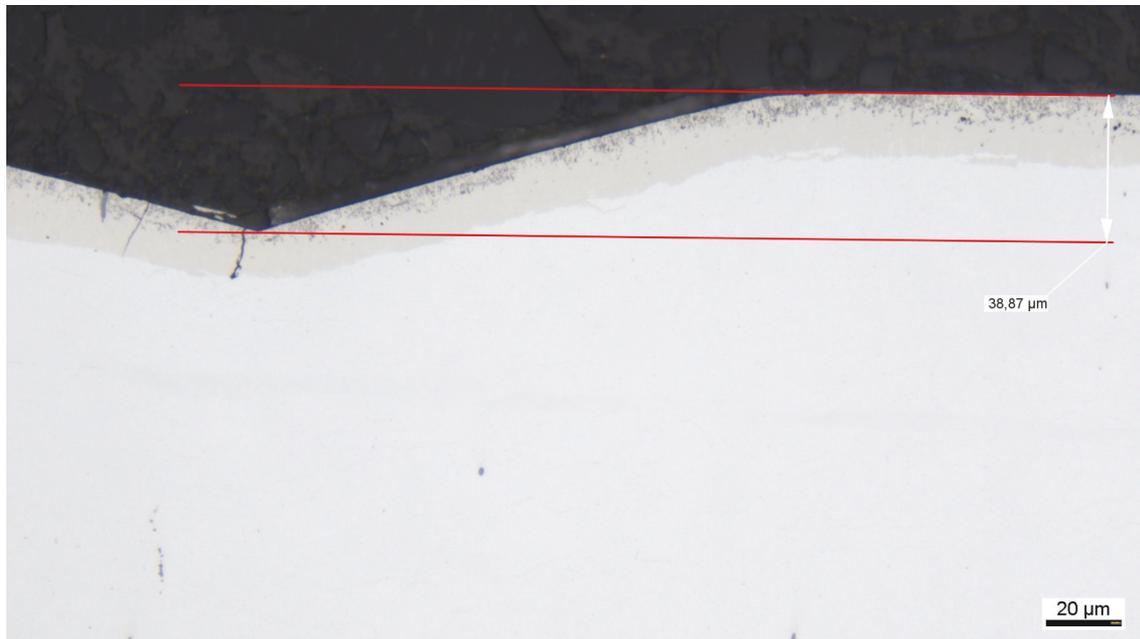


Abb. 4.9: Cross section on a Vickers hardness indentation (HV 30, specimen 3 of Table 4): 50 x magnification and measurement of the penetration depth.

Tabelle 4.5: Average indentation diagonals d and indentation depths h of three representative specimens (EN42CrMo4) with corresponding remaining compound layer thicknesses and nitriding hardness depths.

Parameter	Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3
d [μm]	332.02	348.38	322.08
h [μm]	47.43	49.77	46.01
Remaining CLT [μm]	24.9	32.3	15.7
ϵ -phase [%]	92	62	7
NHD [mm]	0.46	0.47	0.59

It should be noted, that it was challenging to place the cross section exactly in the deepest part of the hardness indentation, thus the penetration depth measured on the basis of the cross section (Figure 4.9) differs from the penetration depth in Table 4.5. In addition, the elastic deformation of the indentation also plays a role. In Table 4.5, the length of the maximum indentation and test load was calculated, while the cross section shows the remaining plastic indentation in the specimen.

A comparison of the calculated Vickers indentation depths with the nitriding depths of the specimens from Table 4.5 indicates that the nitriding depth is ten times higher than

the indentation depth. With this value, it can be assumed that the influence zone of the hardness indentations, and thus on the crack initiation of the Palmqvist cracks, is still in the area of the diffusion layer, but that the base material has no influence.

Palmqvist cracking at hardness indentations

Figure 4.8 shows the results of the microscopically investigation of the specimens barrel finished between 0 h and 136 h after nitriding and one polished specimen. Due to the strong textured surface of the as-nitrided specimen, the course and end of the crack formed at the indentation corner was difficult to recognize. With 12 h barrel finishing time, there was a clear improvement with regard to the evaluability of the crack lengths. With a longer barrel finishing time of 136 h, the surface was removed to such an extent that grooves and craters had largely disappeared and almost exclusively homogeneous areas were present. The crack course was thus undisturbed in most cases and the measurement of the cracks was hardly affected. These observations correlated with the results of the roughness measurements (Figure 4.8 a) left). The roughness was also significantly reduced after a short barrel finishing time and further decreased with longer barrel finishing time. A comparison on the nature of the surfaces between a barrel finished and a polished surface can be taken from the microscopic images in Figure 4.8 a) right and b) right. The reason for the selected 72 h barrel finishing time as representative for the barrel finished surface is the result from the application of Figure 4.8 a) in which it can be seen that after 72 h the roughness parameter Sa hardly decreases and only a small standard deviation is present. A direct comparison of the Palmqvist cracks at the indentation corners on the two images shows that measuring is much easier on a polished surface, but also possible on barrel finished surfaces.

Following barrel finishing, hardness indentations were applied to seven specimens that differed in the duration of barrel finishing. From the measured crack lengths at the indentation corners, the average crack length sum was calculated for each specimen and initially plotted against the barrel finishing time, as shown in Figure 4.10 a). It can be seen that the average crack length sum decreases with longer barrel finishing time, first very quickly and then more and more slowly. The course of the measuring points shows a strong similarity to the course of the roughness parameter Sa as a function of barrel finishing time in Figure 4.8 a) left. In particular, between 0 h and 12 h barrel finishing time, the strong decrease of the average crack length sum is striking. Between 12 h and 72 h barrel finishing time, the decrease of the average crack length sum is approximately linear. Between 72 h

and 121 h barrel finishing time, there is almost no further decrease. Only at 136 h barrel finishing time the average crack length sum is somewhat lower than after 72 h and 121 h barrel finishing time, which is, however, negligible. Moreover, the standard deviations of the measuring points are very small from a barrel finishing time of 24 h. This shows a high uniformity between the hardness indentations of a specimen with respect to the cracks formed.

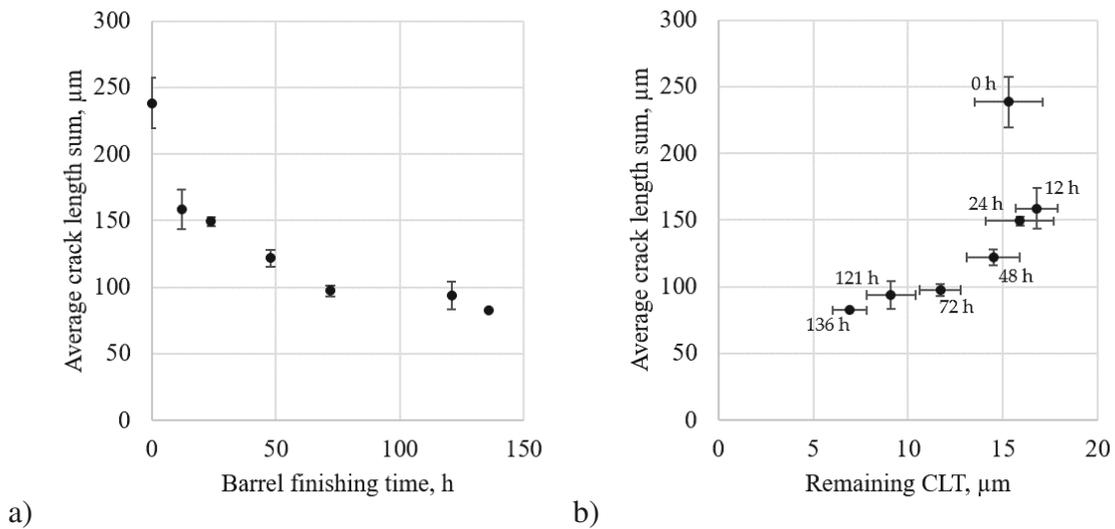


Abb. 4.10: Average crack length sum: a) as a function of barrel finishing time and b) versus remaining CLT of the barrel finished specimens.

Overall, Figure 4.10 a) shows that the average crack length sum of the specimens is significantly influenced by the barrel finishing time. Apparently, even before the complete removal of the pore seam at 121 h, there is no longer any significant decrease in the average crack length sum. It seems that a plateau is reached after 72 h already. In order to clarify this correlation between stock removal and average crack length sum and thus make the impact of the remaining CLT visible, the average crack length sum is plotted against the CLT measured after barrel finishing in the following Figure 4.10 b) on the basis of cross sections. It can be observed that, in general, the average crack length sums in this plot increase with increasing remaining CLT. It was also found that very different average crack length sums could be measured at similar remaining CLTs between the as-nitrided specimen and the specimen barrel finished for 24 h, suggesting that the development of the average crack length sum at the beginning of barrel finishing is not influenced by the remaining CLT, but may be influenced by a remaining pore seam.

The Palmqvist crack evaluations of the polished specimen surfaces revealed that the polished specimens had a slightly higher average crack length sum compared to the barrel

finished specimens with similar CLT at much lower surface roughness. Polished specimens whose CLT was less than approx. $5\ \mu\text{m}$ also showed a decrease in average crack length sum. Removal of the CLT beyond this threshold resulted in no more Palmqvist cracks being formed at the corners of the indentations.

Impact of the compound layer's phase composition on the Palmqvist cracks

To evaluate if the Palmqvist method is suitable to analyze the toughness of compound layers with different nitride phase ratios, a number of specimens (Table 4.3 and 4.4) was prepared and tested. In the following, the results of the removal measurements are presented on the one hand and the measurement of the surface roughness on the other hand. Subsequently, the results of the average crack length measurements are presented and the measured crack lengths are evaluated in relation to the various characteristics of the compound layers.

Removal of the pore seam

At the beginning of the tests, the pore seam of the specimens to be investigated was measured by means of metallographic cross sections and the barrel finishing time required to remove the pore seam was determined on the basis of the earlier determined removal rate (Eq. 11). Subsequently, the specimens were barrel finished for their respective estimated time. Due to the different CLT_{ps} of the specimens, the required barrel finishing time varied between 15 h and 113 h depending on the specimen.

To verify the estimated stock removal, cross-sections of the specimens were additionally made after the barrel finishing process, on which the removal of the porous compound layer was confirmed. To compare the measured stock removal according to the cross sections with the pore seam of the specimens in the as-nitrided state, the removal values are shown in Figure 4.11. The actual stock removal rate in the main test was found to be lower than the assumed stock removal rate determined in the tests before.

Surface roughness

Figure 4.12 shows the mean arithmetic height S_a plotted against the barrel finishing time of the specimens with different phases within the compound layer. The measuring points shown are divided into the specimen materials EN31CrMoV9 and EN42CrMo4, but there is no dependence on the initial material visible. It can be seen that S_a tends to decrease slightly

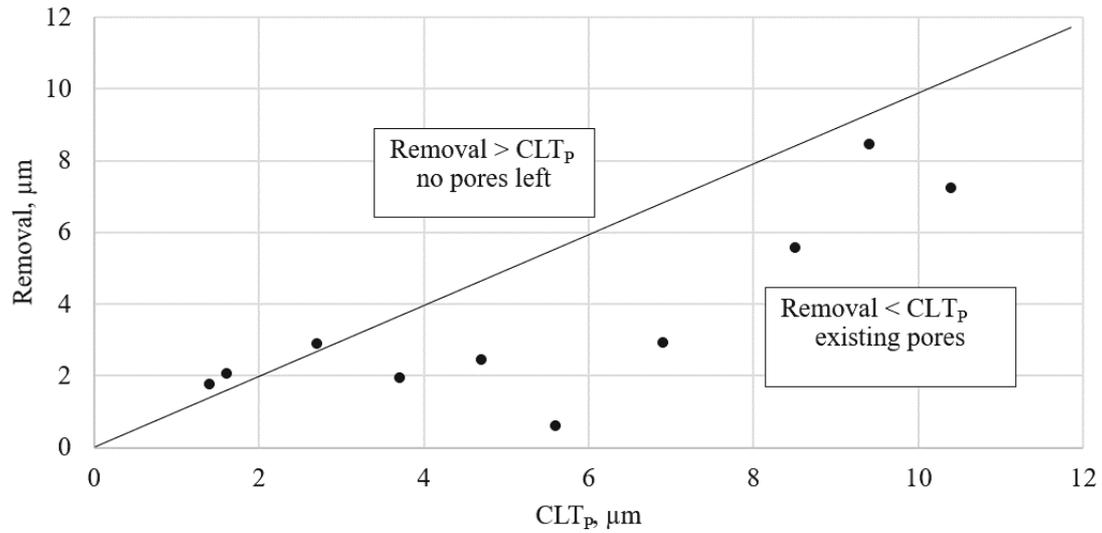


Abb. 4.11: Comparison of the measured stock removal after barrel finishing with the CLT_p in the as-nitrided state using cross sections of ten representative specimens.

with longer barrel finishing time. When comparing with the roughness measurements from the development of the specimen preparation procedure, the fundamentally lower measured values are noticeable. For the barrel finished specimens of the preliminary test, S_a was $0.2 \mu\text{m}$ after 72 h barrel finishing time. In the main test, this value was already undercut after 15 h. For the majority of the specimens, S_a is below $0.15 \mu\text{m}$ after barrel finishing. Possible reasons could be the differences in the material and/or the pre-heat treatment. This effect was not further investigated in this work.

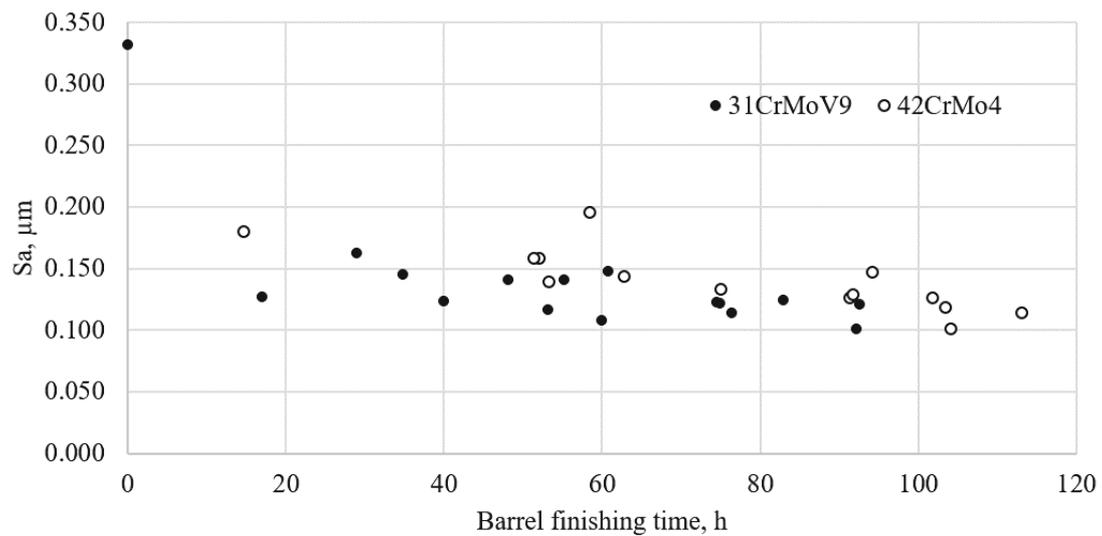


Abb. 4.12: Mean arithmetic height S_a of the barrel finished specimens with different phases within the compound layer as a function of the barrel finishing time (● EN31CrMoV9, ○ EN42CrMo4).

Palmqvist crack evaluation

After documentation of the stock removal and the surfaces, hardness indentations were introduced into the specimen surfaces, which were documented and measured by light microscopy. The average crack length sum was calculated for each specimen based on the determined crack length and evaluated with respect to surface roughness, remaining CLT (after removal of the pore seam) and phase composition.

In Figure 4.13 a), the average crack length sum of the specimens with different phase compositions is plotted against their ϵ -phase content in the compound layer as measured by XRD analysis. A classification of the two materials on the basis of the proportion of the ϵ -phase can be observed on the basis of the crack length sum. For the specimens with a ϵ -content of less than 58 %, mainly made of EN31CrMoV9, the measured values for the average crack length sum are predominantly below 120 μm . An exception are the nitrocarburized specimens made of both materials, whose ϵ -content is above 80 %. According to the results, a basic increase in the crack length sum can be observed when the proportion of 58 % ϵ -phase in the compound layer is exceeded.

Since a tendency correlation between the crack length sum and the remaining CLT as well as between the crack length sum and the proportion of ϵ -phase in the compound layer of the specimens could be observed, the correlation between the remaining CLT and the content of ϵ is presented in 4.13 b).

In general, 4.13 a) and b) show similarities. In 4.13 b), too, a separation into areas of higher and lower remaining CLT is basically possible on the basis of the proportion of ϵ -phase. However, the separation is not as clear-cut as it is in 4.13 a). In general, it can be observed that specimens with a ϵ -phase content of approx. 55 % tend to have a remaining CLT of more than 10–15 μm . Specimens with a lower proportion accordingly exhibit a remaining CLT below 10 μm . However, there are exceptions to this generalization. For example, a low ϵ -content of 7 % was detected on a specimen with a comparatively high remaining CLT of approx. 16 μm . Due to the similarity between Figure 4.13 a) and b) and the conspicuous features described, it can be assumed that the development of the average crack length sum is related to the remaining CLT. For a final evaluation of this relationship, therefore, the average crack length sum of ten representative specimens is plotted against the CLT remaining after barrel finishing in Figure 4.14 a). From this representation and the results described so far, it is clear that a relationship between the average crack length sum and the remaining CLT can be assumed to follow a square root function. Figure 4.14 b)

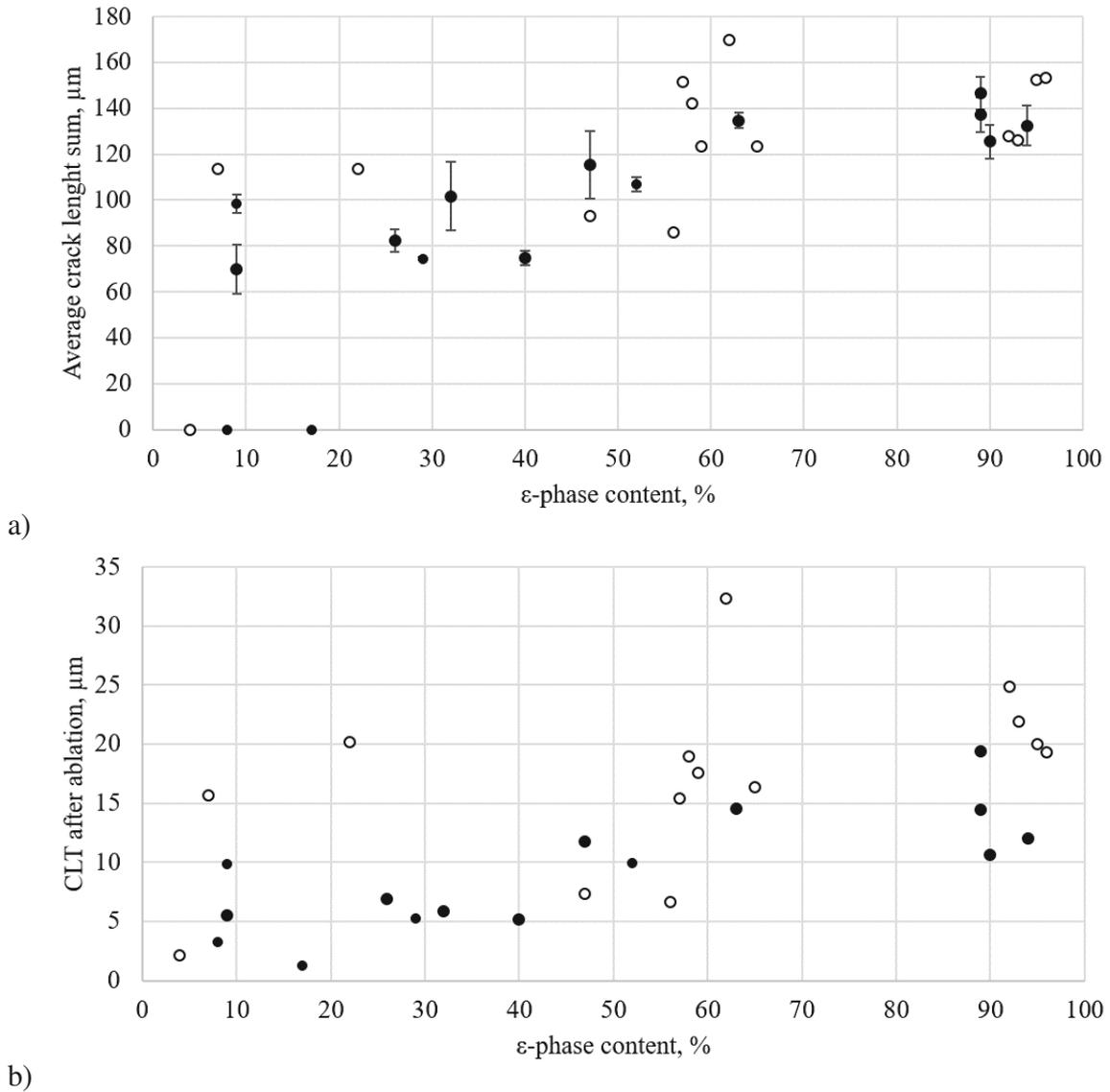
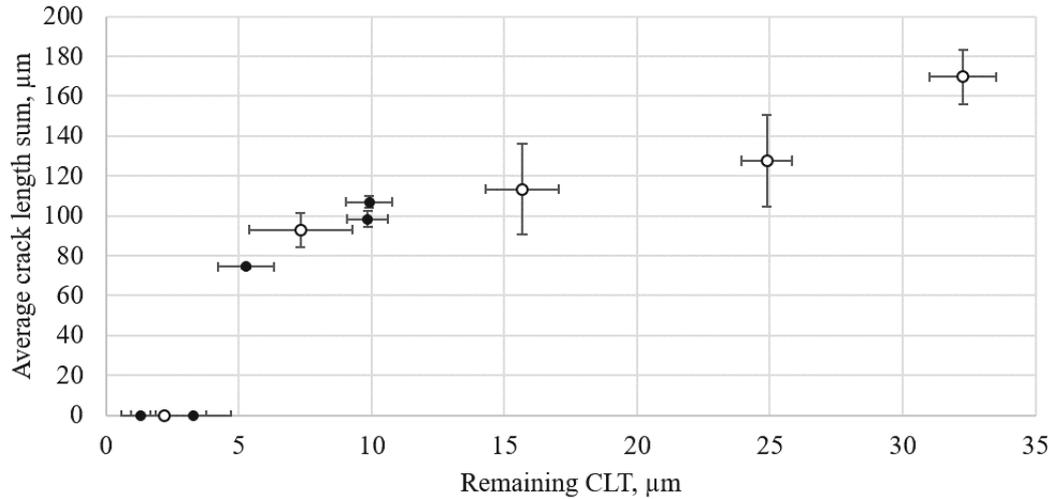
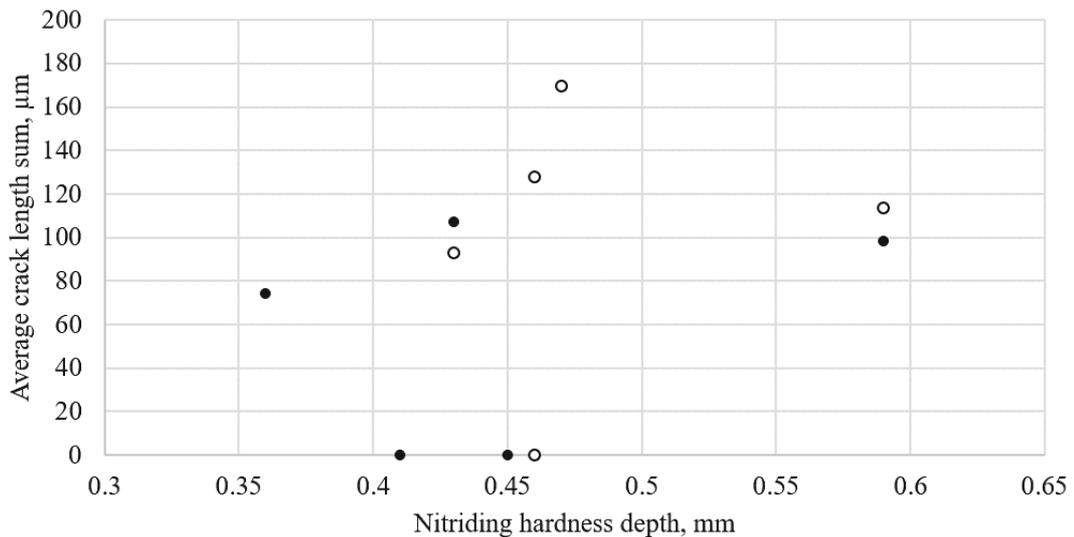


Abb. 4.13: ϵ -phase content of the specimens (Table 4.3 and 4.4) plotted against a) the average crack length sum and b) the post ablation remaining CLT. The phase fractions of the compound layers were measured once by XRD before barrel finishing and are therefore the same for both diagrams (● EN31CrMoV9, ○ EN42CrMo4).

shows the plot of the average crack length sum against the nitriding hardness depth. In topic *Influence zone of the hardness indentations* it was found that the zone of influence on the crack initiation of the Palmqvist cracks is limited to the compound layer and the diffusion layer. The plot shows no clear dependence of the average crack length sum on the nitriding depth.



a)



b)

Abb. 4.14: Average crack length sum plotted against a) the post ablation remained CLT and b) the nitriding hardness depth (\bullet EN31CrMoV9, \circ EN42CrMo4).

Discussion

The instrumented indentation test [17] was used as a method for further investigations on compound layers with different characteristics in order to draw conclusions on the characteristics of the compound layer by means of determined hardness curves. As expected, the compact compound layer shows a high Martens hardness H_M . In the porous area of the compound layer, the hardness drops down due to the unstable porous structure, although the compound layer mainly consists of the harder ϵ -phase. As a reason for the lower measured hardness of ϵ -nitride containing compound layers, compared to pure γ' -nitride containing compound layers, an existing porosity was already assumed in previous works

[79]. This assumption can be confirmed by the investigation in this work. Thus, the CLT and the pore seam in particular are decisive factors for a successful hardness test procedure.

During the development of a suitable preparation method, a strong correlation between of the average crack length sum of the Palmqvist cracks on the barrel finishing time was initially observed for the barrel finished specimens. For the interpretation of these results, it must be taken into account that the barrel finishing reduced both the surface roughness and the CLT at the same time. It is therefore possible that the simultaneous changes in both parameters prevented possible influences of a single parameter on the average crack length sum from becoming clearly visible.

The compound layer could have an influence on crack formation in the form of the pore seam, but also through the CLT. In this context, the pore seam could have an effect on crack formation in that the pores serve as notch points for developing cracks and thus promote crack formation. The CLT possibly affects the crack length because the Palmqvist cracks spread in depth and in lateral direction and the achieved depth of the Palmqvist cracks corresponds in first approximation to the indentation depth of the hardness indentation [76]. Due to the low CLT and the high indentation depth by the test load, which exceeds the CLT, it is reasonable to assume that the spreading of the Palmqvist cracks into the depth could thus be disturbed by the softer base material. However, it could be shown that the zone of influence of the crack initiation is limited only to the compound layer and the diffusion layer and does not include the underlying base material with a lower hardness. The diffusion layer has a mechanical support effect on the compound layer. In previous works [79], it was suggested that an increased mechanical support effect could increase the toughness of the compound layer. In order to exclude any influence of the diffusion layer on the toughness of the compound layer, sufficiently high and comparable nitriding depths were generated in the present study.

From the results, it could be seen that the initial sharp decrease in the average crack length sum after 12 h of barrel finishing could not be accounted for by the decrease in the CLT, as it was still little advanced at that time. In addition, several specimens of similar CLT were found to have significantly different average crack length sums, indicating that the average crack length sums in this context were largely independent of the CLT.

The results of the removal measurements also showed that a plateau in the crack length had already been reached before complete removal of the pore seam. Therefore, if the pore seam had a significant influence on crack formation, this would indicate that even a very small amount of removal would be sufficient to significantly reduce its influence on crack

formation. In investigations of the fatigue strength of nitrocarburized specimens, it was observed that the pore seam had an influence on crack formation. The fatigue strength of nitrocarburized specimens was significantly increased by removing the pore seam by barrel finishing [2]. The mentioned reasons were the reduced number of possible cracking points, the reduction of tensile residual stresses in the edge zone by removing the pore seam, and the exposure of compressive residual stresses. Therefore, it seems likely that instead of the CLT, the general surface condition of the specimen, possibly influenced by the pore seam, had a significant influence on the formation of Palmqvist cracks.

With longer barrel finishing durations, on the other hand, an influence of the CLT can be assumed. In the case of long barrel finishing durations, which significantly reduced the CLT, a slight reduction in the average crack length sum was evident. Since the surface parameters had already reached a constant level before, it is likely that in this case not the surface roughness but the reduced CLT was responsible for the decrease in the average crack length sum.

The Palmqvist cracks that occurred on the specimens with different phase compositions were evaluated in relation to the remaining CLT and the proportion of ϵ -phase in the compound layer. When comparing the specimens from EN42CrMo4 and EN31CrMoV9, it was found that the average crack length sum tends to increase with increasing ϵ -content. The ϵ -phases exhibit higher hardness compared to the γ' -nitride in the compound layer. Consequently, a higher ϵ -content decreases the toughness of the compound layer. The results would thus suggest that the ϵ -content affecting the toughness of the compound layer could be registered via the measurement of the crack lengths. However, for the specimens made of EN42CrMo4, which had in some cases a very low ϵ -phase content, it was found that similarly high crack length sums occurred on these specimens as on the specimens with a larger ϵ -content. Considering the remaining CLT, it became clear that the average crack length sum clearly follows the expression of the remaining CLT. Consequently, the specimens whose ϵ -phase content in the compound layer is high often exhibit a high average crack length sum, with a simultaneously high remaining CLT. Specimens with a low ϵ -content generally exhibit a lower average crack length sum, with an also lower remaining CLT. In contrast, very similar average crack length sums were measured for the nitrocarburized specimens, although these specimens had very different remaining CLT. By plotting the average crack length sum against the measured remaining CLT, it finally became clear that a relationship can be assumed between these two measured variables.

An aspect that has not been taken into account so far is that the phase constituents are not homogeneously distributed in the compound layer, but are also found distributed at different depths. This graded layer structure causes property gradients that could affect the formation of the Palmqvist cracks. The removal of the pore seam by barrel finishing could therefore have influenced the results of the crack length sums, for example by removing areas with a high ϵ -phase content at the surface, leaving only more ductile areas with a high content of γ' -nitrides. Therefore, this would explain the similar mean crack length sums of the nitrocarburized specimens with different CLTs, since ϵ -phases often exist in nitrocarburized surfaces in form of ϵ -carbonitrides, which are predominantly found in the lower region of the compound layer.

Conclusions

Instrumental indentation testing as well as the Palmqvist method are basically suitable methods for drawing conclusions about the properties of the compound layer. However, it has to be considered that the compound layer to be examined has a sufficient thickness and the smallest possible pore seam.

Based on the results from the investigations concerning the microhardness and the specimen preparation, a specimen preparation method was determined which ensures the generation of reliable results by the Palmqvist method.

- Since the pore seam negatively influences the application of hardness indentations and thus the application of the Palmqvist method for compound layers, it should be removed prior to testing. However, the compact compound layer should be largely preserved.
- Barrel finishing is a method that on the one hand smoothens the surface sufficiently and on the other hand enables a selective removal of parts of the specimens' compound layers. Based on this, the specimen preparation procedure was established as follows:
 1. Estimation of the existing CLT_P
 2. Calculation of the barrel finishing time required to remove the CLT_P based on the removal rate, again depending on the equipment, media used and settings
 3. Barrel finishing of the specimens for their respective barrel finishing time

- Polishing as a preparation step was omitted, although the polished surfaces enabled a more accurate measurement of the Palmqvist cracks. The reason is the less precise estimation of the removal rate of the compound layer. In many cases, too much of the compound layer was unintentionally removed by polishing.

Regarding the phase composition of the compound layer, no clear correlation between the ϵ -nitride content and the average Palmqvist crack length sum could be proved. However, the dependence of the average crack length sum on the remaining CLT offers the possibility to obtain a reference value for the thickness of a compound layer via the formation of Palmqvist cracks and without the necessity of producing metallographic cross sections.

The impact of residual stresses on the formation of Palmqvist cracks in compound layers is an open question that has remained unanswered in this work and can be addressed in further research activities.

Funding

The project IGF 20067 was funded by the AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.) through financial resources from the BMWK (Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz).

Anhang V: Optimized Compound Layer Design for Highly Loaded Nitrided Gears

Der Inhalt dieses Anhangs entspricht dem Entwurf (der leicht modifiziert wurde, um die Nomenklatur innerhalb der gesamten Dissertation zu vereinheitlichen) der in [114] geplanten Veröffentlichung:

Sommer, M., Sitzmann, A., Hantzsche, K., Tobie, T., Stahl, K., Fechte-Heinen, R. & Hoja, S. (2024). Optimized Compound Layer Design for Highly Loaded Nitrided Gears. Journal of Materials Engineering and Performance, in print.

Abstract

Nitriding is a thermochemical surface hardening process, which can be used to improve the performance properties of gears. In particular, the tooth flank and tooth root load carrying capacity can be significantly increased by nitriding. Previous work has shown that tribological dominated failure modes and limits, such as the micro-pitting and wear load carrying capacity of gears, can be significantly increased by a suitable compound layer structure. In this work, the relationship between compound layer design and macro-pitting load carrying capacity of nitrided gears is explored based on experimental investigations. For this purpose, the materials EN31CrMoV9 and EN42CrMo4 were nitrided under varying nitriding conditions to produce compound layers with different structures and properties. The characteristics of the compound layer such as phase composition, compound layer thickness and pore seam were extensively characterized by means of metallographic techniques, XRD, GDOES, and EBSD. Experimental investigations of the macro-pitting load carrying capacity were carried out on an FZG back-to-back gear test rig with center distance $a = 52$ mm. It was shown that the pitting load carrying capacity depends to a large extent on the characteristics of the compound layer, in particular on the formation of the pore seam. A minimum pore seam thickness of $CLT_P \geq 1.8 \mu\text{m}$ has a positive effect on the pitting load carrying capacity. The test results for the pitting load carrying capacity are above ($\sigma_{Hlim} \geq 1690 \text{ N/mm}^2$) or, in some cases, significantly above ($\sigma_{Hlim} = 1979 \text{ N/mm}^2$) the strength values specified in ISO 6336-5:2016 for nitrided nitriding steels ($\sigma_{Hlim} = 1450 \text{ N/mm}^2$) and case hardened alloy steels ($\sigma_{Hlim} = 1650 \text{ N/mm}^2$).

Keywords: pitting load carrying capacity; nitriding; nitrocarburizing; compound layer; gears; phase-analysis

Literaturverzeichnis

- [1] *SPP 1676: Nachhaltige Produktion durch Trockenbearbeitung in der Umformtechnik, Projektnummer 220217456*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 2013-2020.
- [2] H. Akpolat and D. Dengel. Einfluß des Porensaums auf die Dauerfestigkeit und den Verschleißwiderstand nitrocarburierter Prüflinge. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 45(4):211–216, 1990.
- [3] K. S. Al-Rubaie, F. Steinmeier, and M. Pohl. Two-body abrasion of nitrocarburised steels for hydraulic cylinders. *Wear*, 243(1-2):112–121, 2000.
- [4] B. Albinski. *Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [5] H. Aydin, A. Bayram, and Ş. TOPÇU. Friction characteristics of nitrided layers on AISI 430 ferritic stainless steel obtained by various nitriding processes. *Materials Science*, 19(1):19–24, 2013.
- [6] M. Beckert and H. Klemm. *Handbuch der metallographischen Ätzverfahren*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.
- [7] M. Berg, C. Budtz-Jørgensen, H. Reitz, K. Schweitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, and J. Bøttiger. On plasma nitriding of steels. *Surface and Coatings Technology*, 124(1):25–31, 2000.
- [8] M. Boniardi, F. D’Errico, and C. Tagliabue. Influence of carburizing and nitriding on failure of gears—A case study. *Engineering Failure Analysis*, 13(3):312–339, 2006.
- [9] N. Bretl, S. Schurer, T. Tobie, K. Stahl, B.-R. Höhn, and G. Kell. *FVA-Nr. 386 II Nitrieren II – Ergänzungsvorhaben Produktsicherheit nitrierter Zahnräder*. Abschlussbericht Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., 2012.
- [10] S. Bull, J. Evans, B. Shaw, and D. Hofmann. The effect of the white layer on micro-pitting and surface contact fatigue failure of nitrided gears. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 213(4):305–313, 1999.

- [11] I. Campos, R. Rosas, U. Figueroa, C. VillaVelázquez, A. Meneses, and A. Guevara. Fracture toughness evaluation using Palmqvist crack models on AISI 1045 borided steels. *Materials Science and Engineering: A*, 488(1-2):562–568, 2008.
- [12] R. Chatterjee-Fischer. *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen: Nitrieren und Nitrocarburieren; mit 10 Tabellen*. Expert-Verlag, 1995.
- [13] J. Chen. Indentation-based methods to assess fracture toughness for thin coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(20):203001, 2012.
- [14] A. da Silva Rocha, T. Strohaecker, V. Tomala, and T. Hirsch. Microstructure and residual stresses of a plasma-nitrided M2 tool steel. *Surface and coatings technology*, 115(1):24–31, 1999.
- [15] DIN 30902:2016-12: Heat treatment of ferrous materials - Light-microscopical determination of the depth and porosity of the compound layer of nitrided and nitro-carburized ferrous parts, 2016.
- [16] DIN EN 10085: Nitriding steels - Technical delivery conditions, 2001.
- [17] DIN EN ISO 14577: Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 1: Prüfverfahren, 2003.
- [18] DIN EN ISO 14577: Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 2: Prüfung und Kalibrierung der Prüfmaschine, 2003.
- [19] DIN EN ISO 18203:2022: Steel - Determination of the thickness of surface-hardened layers, 2022.
- [20] DIN EN ISO 4885:2018-07 - Eisenwerkstoffe - Wärmebehandlung - Begriffe (ISO 4885:2018); Deutsche Fassung EN ISO 4885:2018, 2018.
- [21] DIN EN ISO 6507-1: Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren, 2018.
- [22] DIN ISO 14635-1: Zahnräder – FZG-Prüfverfahren—Teil 1: FZG-Prüfverfahren A/8,3/90 zur Bestimmung der Relativen Fresstragfähigkeit von Schmierölen, 2006.
- [23] U. Ebersbach. Korrosionsverhalten von nitriertem/nitrocarburiertem und oxidiertem Stahl. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 62(2):62–70, 2007.

- [24] U. Ebersbach, S. Friedrich, T. Nghia, and H.-J. Spies. Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an gasoxinitriertem und salzbadnitrocarburisiertem Stahl in Abhängigkeit vom Aufbau der Nitrierschicht. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 46(6):339–349, 1991.
- [25] U. Ebersbach, F. Vogt, J. Naumann, and H. Zimdars. Lochfraßbeständigkeit von oxidierten Verbindungsschichten in Abhängigkeit vom (N+ C)-Gehalt der ϵ -Phase. *HTM. Härtereitechnische Mitteilungen*, 54(4):241–248, 1999.
- [26] A. Evan and E. Charles. Fracture toughness determination by indentation. *Journal of The American Ceramic Society*, 59(7-8):371–372, 1976.
- [27] D. Gerth and R. Schwarzer. Graphical representation of grain and Hillcock orientations in annealed Al–1% Si films. *Textures and Microstructures*, 21, 1970.
- [28] H. Göhring, O. Fabrichnaya, A. Leineweber, and E. J. Mittemeijer. Thermodynamics of the Fe-N and Fe-NC systems: The Fe-N and Fe-NC phase diagrams revisited. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47:6173–6186, 2016.
- [29] V. Hauk and H. Behnken. Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods: Evaluation, Application. *Assessment*, pages 132–148, 1997.
- [30] T. Hildebrand and P. Rügsegger. A new method for the model-independent assessment of thickness in three-dimensional images. *Journal of microscopy*, 185(1):67–75, 1997.
- [31] G. Hildenbrand. Röntgenoptik und Röntgenmikroskopie. *Fortschritte der Physik*, 4(1-2):1–32, 1956.
- [32] F. Hoffmann, I. Bujak, P. Mayr, B. Löffelbein, M. Gienau, and K.-H. Habig. Verschleißwiderstand nitrierter und nitrocarburierter Stähle. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 52(6):376–386, 1997.
- [33] R. Hoffmann, E. Mittemeijer, and M. Somers. Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburieren. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 51(3):162–169, 1996.
- [34] S. Hoja. *Schmiedegerecht nitrierte Gesenke*. Dissertation, Universität Bremen, 2017.

- [35] S. Hoja, M. Geitner, B. Zornek, F. Hoffmann, T. Tobie, K. Stahl, and R. Fechte-Heinen. Influence of the Nitrided Layer Structure on the Micro-Pitting and Wear Behavior of Slow-Running Nitrided External Gears. *Lubricants*, 10(5):88, 2022.
- [36] S. Hoja, F. Hoffmann, H.-W. Zoch, S. Schurer, T. Tobie, and K. Stahl. Entwicklung von Prozessen zum Tiefnitrieren von Zahnrädern. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 70(6):276–285, 2015.
- [37] S. Hoja, S. Schurer, F. Hoffmann, T. Tobie, K. Stahl, and H.-W. Zoch. *FVA-Nr. 615 II Tiefnitrieren – Tiefnitrieren von Zahnrädern*. Abschlussbericht Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., 2015.
- [38] T. Hösel and F. Joachim. Zahnflankenwälzfestigkeit unter Berücksichtigung der Ausfallwahrscheinlichkeit. *Antriebstechnik*, 17(12):533–537, 1978.
- [39] S. Hosmani, R. Schacherl, and E. Mittemeijer. Compound Layer Formation on Iron-Based Alloys upon Nitriding; Phase Constitution and Pore Formation. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 63(3):139–146, 2008.
- [40] S. S. Hosmani, R. E. Schacherl, and E. J. Mittemeijer. Microstructure of the “White Layer” formed on Nitrided Fe-7 wt.% Cr Alloys. *International Journal of Materials Research*, 97(11):1545–1549, 2006.
- [41] M. Hudis. Study of ion-nitriding. *Journal of Applied Physics*, 44(4):1489–1496, 1973.
- [42] B. Höhn. Load Carrying Capacity of Nitrided Gears - Mechanical Properties, main Influencing Factors and Critical Evaluation of the Application in Gear Transmissions. In *Proc. European Conf. Heat Treatment*, apr 2010.
- [43] ISO 18203:2016 Steel - Determination of the thickness of surface-hardened layers, 2016.
- [44] ISO 6336-5 2016(E): Calculation of load capacity of spur and helical gears, 2016.
- [45] ISO 6336 Part 1-3: Calculation of Load Capacity of Spur and Helical Gears, 2019.
- [46] ISO 6336 Part 2: Calculation of Load Capacity of Spur and Helical Gears – Part 2: Calculation of surface durability (pitting), 2019.

- [47] J. Jebaraj, D. Morrison, J. McLaughlin, and I. Suni. Effect of Nitriding on the Hydrogen Diffusion Coefficient through AISI 4340. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(5):C261, 2014.
- [48] D. Jordan, H. Antes, V. Osterman, and T. Jones. Vacuum Nitriding of 4140 Steel. *HEAT TREATING PROGRESS*, 3-4:33–38, 2008.
- [49] W.-A. Kahl, C. Hansen, and W. Bach. A new X-ray-transparent flow-through reaction cell for a μ -CT-based concomitant surveillance of the reaction progress of hydrothermal mineral–fluid interactions. *Solid Earth*, 7(2):651–658, 2016.
- [50] S. Kante and A. Leineweber. Two-phase and three-phase crystallographic relationships in white-solidified and nitrided Fe-C-Si cast iron. *Acta Materialia*, 170:240–252, 2019.
- [51] S. Kante and A. Leineweber. Fe Nitride Formation in Fe–Si Alloys: Crystallographic and Thermodynamic Aspects. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 52:4957–4973, 2021.
- [52] S. Kante and A. Leineweber. Interaction of N with White-solidified Cast Iron Model Alloys: The Effect of Mn and Cu on the Formation of Fe and Si Nitrides. *Journal of Casting & Materials Engineering*, 5(4):66–70, 2021.
- [53] D. Klemm. *Analyse dünner Schichten mit der optischen Glimmentladungsspektroskopie*. Dissertation, TU Dresden, 2009.
- [54] H. Klümper-Westkamp. Grundlagen des Nitrierens und Nitrocarburierens. *AWT Seminar–Plasmanitrieren und Plasmanitrocarburieren*, 2020.
- [55] J. Kunze. Thermodynamische Gleichgewichte im System Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 51(6):348–354, 1996.
- [56] T. Lampe, S. Eisenberg, and G. Laudien. Verbindungsschichtbildung während der Plasmanitrierung und-nitrocarburierung. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 46(5):308–316, 1991.
- [57] A. Last. Röntgenmikroskopie. Website. Online erhältlich unter <http://www.x-ray-optics.de/index.php/anwendungen/bildgebung/mikroskopie>; abgerufen am 16. Juni 2023.

- [58] A. Last, V. Nazmov, and E. Reznikova. Gebündeltes Röntgenlicht: Planare refraktive Röntgenlinsen. *Physik in unserer Zeit*, 38(4):176–183, 2007.
- [59] E. Laukotka. *Referenzölkatalog*. Abschlussbericht FVA 660 Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., 2007.
- [60] E. Lehrer. Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 36(6):383–392, 1930.
- [61] T. Liapina, A. Leineweber, and E. Mittemeijer. Phase transformations in iron-nitride compound layers upon low-temperature annealing: Diffusion kinetics of nitrogen in ϵ - and γ' -iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37:319–330, 2006.
- [62] D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, W. Lerche, H.-J. Spies, and H. Klümper-Westkamp. *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II: Nitrieren und Nitrocarburierten*, volume 686. expert verlag, 2018.
- [63] N. Limodin and Y. Verreman. Fatigue strength improvement of a 4140 steel by gas nitriding: Influence of notch severity. *Materials Science and Engineering: A*, 435:460–467, 2006.
- [64] H. Mallener and M. Schulz. Nitrieren von Zahnrädern als Alternative für das Einsatzhärten? *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 48(3):166–171, 1993.
- [65] B. Meacham, M. Marshall, and D. Branagan. Palmqvist fracture toughness of a new wear-resistant weld alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37:3617–3627, 2006.
- [66] S. R. Meka. Nitriding of Iron-Based Binary and Ternary Alloys: Microstructural Development during Nitride Precipitation. *Dissertation*, 2011.
- [67] S. R. Meka and E. J. Mittemeijer. Abnormal Nitride Morphologies upon Nitriding Iron-Based Substrates. *JOM*, 65:769–775, 2013.
- [68] R. Meyer and W. Aberle. Die Diagonalen federn nicht zurück. *Materials Testing*, 34(4):88–90, 1992.

- [69] C. Middendorf. Nitrieren von Eisen mit Ammoniak: Bildung von ζ -Fe₂N, ϵ -Fe₃N und γ '-Fe₄N und von Poren in Eisennitrid-Schichten. *Dissertation*, 2000.
- [70] C. Middendorf and W. Mader. Growth and microstructure of iron nitride layers and pore formation in ϵ -Fe₃N. *International Journal of Materials Research*, 94(3):333–340, 2003.
- [71] E. Mittemeijer and J. Slycke. Die thermodynamischen Aktivitäten von Stickstoff und Kohlenstoff verursacht von Nitrier- und Carburiergasatmosphären. *HTM. Härtereitechnische Mitteilungen*, 50(2):114–125, 1995.
- [72] E. Mittemeijer and J. Slycke. Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres. *Surface Engineering*, 12(2):152–162, 1996.
- [73] E. J. Mittemeijer and M. A. Somers. *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing Cambridge, 2015.
- [74] A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, and J. Martikainen. Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test. *Journal of Advanced Ceramics*, 2:87–102, 2013.
- [75] S. Mridha and D. Jack. Etching Techniques for Nitrided Irons and Steels. *Metallography*, 15(2):163–175, 1982.
- [76] K. Niihara. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of materials science letters*, 2(5):221–223, 1983.
- [77] M. Nikolussi, A. Leineweber, and E. J. Mittemeijer. Nitrogen Diffusion through Cementite Layers. *Philosophical Magazine*, 90(9):1105–1122, 2010.
- [78] S. Nishikawa and S. Kikuchi. Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature*, 122(3080):726–726, 1928.
- [79] D. Nolan, V. Leskovsek, and M. Jenko. Estimation of fracture toughness of nitride compound layers on tool steel by application of the Vickers indentation method. *Surface and Coatings Technology*, 201(1-2):182–188, 2006.

- [80] H. Oettel and B. Ehrentraut. Makroskopische Eigenspannungen in der Verbindungsschicht gasnitrierter Stähle. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 40(4):183–187, 1985.
- [81] W. C. Oliver and G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [82] S. Palmqvist. Reißbildungsarbeit bei Vickers-Eindrücken als Maß für die Zähigkeit von Hartmetallen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 33(9):629–634, 1962.
- [83] P. Paufler and R. Young. The Rietveld method. International union of crystallography, 1993.
- [84] R. Payling and T. Nelis. *Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [85] S. Pietzsch. *Beitrag zu den Einflußgrößen beim Gasnitrieren auf den Aufbau der Verbindungsschicht unter besonderer Berücksichtigung ihrer Porosität*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1996.
- [86] S. Pietzsch and S. Böhmer. Erscheinungsformen der Porosität nitridischer Verbindungsschichten. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 49(3):168–175, 1994.
- [87] B. Podgornik and J. Vižintin. Sliding and pitting wear resistance of plasma and pulse plasma nitrided steel. *Surface engineering*, 17(4):300–304, 2001.
- [88] C. B. Ponton and R. D. Rawlings. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Materials science and technology*, 5(9):865–872, 1989.
- [89] G. D. Quinn and R. C. Bradt. On the Vickers indentation fracture toughness test. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3):673–680, 2007.
- [90] E. Remy and E. Thiel. Medial axis for chamfer distances: computing look-up tables and neighbourhoods in 2D or 3D. *Pattern Recognition Letters*, 23(6):649–661, 2002.

- [91] B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay, and R. Morrell. Measurement Good Practice Guide No. 9: The measurement of palmqvist toughness for hard and brittle materials. *National Physical Laboratory*, 2008.
- [92] E. Rose and P. Mayr. Analysis of nitrogen-influenced surface near zones of ferrous materials by glow discharge spectroscopy (GDOS). *Microchimica Acta*, 97:197–212, 1989.
- [93] S. C. Sackl. Einfluss von Aluminium auf das Nitrieren von Schnellarbeitsstählen. *Diplomarbeit*, 2012.
- [94] P. F. Schmidt, L. Balk, R. Blaschke, et al. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, volume 444. expert Verlag Renningen-Malmsheim, 1994.
- [95] T. Schubert, O. Oettel, H. Oettel, and D. Bergner. Kombination von Methoden zur Verbindungsschichtuntersuchung an gasnitrierten Stählen. *Neue Hütte*, 30:455–460, 1985.
- [96] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field. *Electron backscatter diffraction in materials science*, volume 2. Springer, 2009.
- [97] B. Schwarz, H. Göhring, S. R. Meka, R. E. Schacherl, and E.-J. Mittemeijer. Pore formation upon nitriding iron and iron-based alloys: The role of alloying elements and grain boundaries. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45:6173–6186, 2014.
- [98] S. Y. Sirin, K. Sirin, and E. Kaluc. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. *Materials Characterization*, 59(4):351–358, 2008.
- [99] A. Sitzmann, S. Hoja, S. Schurer, T. Tobie, and K. Stahl. Deep Nitriding—Contact and Bending Strength of Gears with increased Nitriding Hardening Depth. *Forschung im Ingenieurwesen*, pages 1–11, 2021.
- [100] M. Skalecki, M. Sommer, M. Steinbacher, and S. Hoja. Mechanism and Observation of Pore Formation during Carbonitriding. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 78(2):105–118, 2023.

- [101] A. Skidmore and L. Dillinger. Etching techniques for quantitative evaluation. *Microstructures*, 2:23–24, 1971.
- [102] J. Slycke. Thermodynamics of Carbonitriding and Nitrocarburising Atmospheres and the Fe-N-C Phase Diagram. In *Tagungsband AWT-VWT-Tagung Nitrieren und Nitrocarburieren*, apr 1996.
- [103] J. Slycke, E. J. Mittemeijer, and M. A. Somers. Thermodynamics and kinetics of gas and gas–solid reactions. In *Thermochemical surface engineering of steels*, pages 3–111. Elsevier, 2015.
- [104] M. Somers and E. Mittemeijer. Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron: kinetics and microstructural evolution. *Surface engineering*, 3(2):123–137, 1987.
- [105] M. Somers and E. Mittemeijer. Porenbildung und Kohlenstoffaufnahme beim Nitrocarburieren. *Hart.-Tech. Mitt*, 42:321–331, 1987.
- [106] M. Somers and E. Mittemeijer. Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens und des Gas- und Salzbadnitrocarburierens. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 47(1):5–13, 1992.
- [107] M. A. Somers. Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburieren—Wissensstand und zukünftiger Forschungsbedarf. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 66(2):56–67, 2011.
- [108] M. A. Somers and P. B. Friehling. Gefüge und Eigenschaften-Modellierung der Keimbildungs- und Wachstumskinetik der Verbindungsschicht beim Nitrieren von Reineisen. *HTM*, 57(6):415–420, 2002.
- [109] M. A. Somers and P. B. Friehling. Modellierung der Keimbildungs- und Wachstumskinetik der Verbindungsschicht beim Nitrieren von Reineisen. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 57(6):415–420, 2002.
- [110] M. Sommer, G. Ebner, H. Decho, S. Hoja, and R. Fechte-Heinen. Surface preparation for characterization of nitride compound layers using hardness indentation and the palmqvist method. *Journal of Materials Research and Technology*, 24:7974–7988, 2023.

- [111] M. Sommer, J. Epp, M. Steinbacher, R. Fechte-Heinen, and S. Hoja. Variation of the Compound Layer Structure by Controlled Gas Nitriding and Nitrocarburizing. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 77(3):214–227, 2022.
- [112] M. Sommer, S. Hoja, M. Steinbacher, and R. Fechte-Heinen. Investigation of Compound Layer Structures after Nitriding and Nitrocarburizing of Quenched and Tempered Steels. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 76(3):219–236, 2021.
- [113] M. Sommer, W.-A. Kahl, R. Fechte-Heinen, and S. Hoja. Microscopic Characterization of Compound Layers. *Practical Metallography*, 60(4):212–241, 2023.
- [114] M. Sommer, A. Sitzmann, K. Hantzsche, T. Tobie, K. Stahl, R. Fechte-Heinen, and S. Hoja. Optimized Compound Layer Design for Highly Loaded Nitrided Gears. *Journal of Materials Engineering and Performance*, geplant, 2024.
- [115] M. Sommer, A. Sitzmann, T. Tobie, S. Hoja, K. Stahl, and R. Fechte-Heinen. *FVA-Nr. 386 III – Verbindungsschichtdesign für tragfähigkeitsoptimierte Zahnflanken*. Abschlussbericht Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., 2023.
- [116] H. Spies. Einfluss des Gasnitrierens auf die Eigenschaften der Randschicht von Eisenwerkstoffen. *Freiberger Forschungshefte. Reihe B*, 249:8–21, 1986.
- [117] H. Spies. Kontrolliertes Gasnitrieren von Eisenwerkstoffen. *Stahl*, 2:77, 1992.
- [118] H.-J. Spies. Zähigkeit von Nitrierschichten auf Eisenwerkstoffen. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 41(6):365–369, 1986.
- [119] H.-J. Spies, H.-J. Berg, and H. Zimdars. Fortschritte beim sensor kontrollierten Gasnitrieren und-nitrocarburieren. *HTM. Härtereitechnische Mitteilungen*, 58(4):189–197, 2003.
- [120] H.-J. Spies, M. Scharf, and N. Tan. Einfluß des Nitrierens auf die Zeitfestigkeit von Stählen. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 46(5):288–293, 1991.
- [121] H.-J. Spies and R. Zimmermann. Die Bestimmung der Zähigkeit von Nitrierschichten mit Hilfe von Härteeindrücken/Determining the Toughness of Nitrided Layers from Hardness Impressions. *Practical Metallography*, 17(3):116–124, 1980.

- [122] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, and G. Teichert. *Moderne röntgenbeugung*, volume 2. Springer, 2009.
- [123] V. Strobl, R. Nöbauer, T. Müller, A. Gebeshuber, P. Stögmüller, and F. Schuch. New Findings and Applications of Pulsplasma Nitriding for Gear and Drive Technology. In *Proc. Nitriding and Nitrocarburizing*, pages 29–30, 2010.
- [124] F. Thoma. Lastübertragung im verformten System Lager-Welle-Zahnrad. *Dissertation*, 2011.
- [125] T. Tobie. *FVA-Nr. 271 Einfluss der Einsatzhärtungstiefe auf die Grübchen- und Zahnfußtragfähigkeit großer Zahnräder*. Abschlussbericht Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., 2012.
- [126] T. Tobie and P. Matt. *Recommendations for the standardization of load bearing capacity tests on quenched and tempered cylindrical gears*. FVA-Guideline 563 I, 2012.
- [127] A. Türk, O. Ok, and C. Bindal. Structural characterization of fluidized bed nitrided steels. *Vacuum*, 80(4):332–342, 2005.
- [128] G. Vander Voort. *BUEHLER® SumMet™: Ein Leitfaden zur Präparation von Werkstoffen und deren Auswertung*, volume 4. Buehler, 2018.
- [129] G. F. Vander Voort. Phase identification by selective etching. *Applied metallography*, pages 1–19, 1986.
- [130] H. Wilhelmi, S. Strämke, and H. Pohl. Nitrieren mit gepulster Glimmentladung. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 37(6):263–269, 1982.
- [131] G. Will. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [132] P. Williamson. Wear of low temperature nitrided steels under different wear processes. *TRIBOLOGY international*, 13(2):51–59, 1980.
- [133] E. Wołowiec-Korecka, J. Michalski, and B. Januszewicz. The Stability of the Layer Nitrided in Low-Pressure Nitriding Process. *Coatings*, 13(2):257, 2023.

- [134] E. Wołowiec-Korecka, J. Michalski, and B. Kucharska. Kinetic aspects of low-pressure nitriding process. *Vacuum*, 155:292–299, 2018.
- [135] H. Wriedt, N. Gokcen, and R. Nafziger. The Fe-N (iron-nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(4):355–377, 1987.
- [136] K. Wu, G. Liu, L. Wang, and B. Xu. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. *Vacuum*, 84(6):870–875, 2010.
- [137] R. A. Young. *The rietveld method*, volume 5. International union of crystallography, 1993.
- [138] S. Zhang and X. Zhang. Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin Solid Films*, 520(7):2375–2389, 2012.
- [139] J. Zyśk, J. Tacikowski, and E. Kasprzycka. Die Nitrierbarkeit ausgewählter legierter Stähle. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 34(6):263–271, 1979.

Studentische Arbeiten

In der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse enthalten, die im Rahmen der Betreuung der folgenden studentischen Arbeit entstanden sind:

Gabriel Ebner, Untersuchungen zur Charakterisierung von Verbindungsschichten an 31CrMoV9 anhand der Palmqvist Methode, 2022.