

Juan Dong, Helmut Prekel, M. Dethlefs, Jérémy Epp, Andreas Fischer

**In-situ-Untersuchung von Randschichten während des Gasnitrierens mittels
Röntgendiffraktometrie und photothermischer Radiometrie**

Journal Article as: peer-reviewed accepted version (Postprint)

DOI of this document* (secondary publication): <https://doi.org/10.26092/elib/3337>

Publication date of this document: 20/09/2024

* for better findability or for reliable citation

Recommended Citation (primary publication/Version of Record) incl. DOI:

Dong, J., Prekel, H., Dethlefs, M., Epp, J. & Fischer, A. (2017). In-situ-Untersuchung von Randschichten während des Gasnitrierens mittels Röntgendiffraktometrie und photothermischer Radiometrie*. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 72(3), 154-167. <https://doi.org/10.3139/105.110322>

Please note that the version of this document may differ from the final published version (Version of Record/primary publication) in terms of copy-editing, pagination, publication date and DOI. Please cite the version that you actually used. Before citing, you are also advised to check the publisher's website for any subsequent corrections or retractions (see also <https://retractionwatch.com/>).

Dies ist ein akzeptiertes Manuskript eines bei De Gruyter in der Zeitschrift *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* am 20.06.2017 veröffentlichten Artikels, verfügbar unter <https://doi.org/10.3139/105.110322>. Es unterliegt den Nutzungsbedingungen der Lizenz Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), die die nicht kommerzielle Wiederverwendung, Verbreitung und Vervielfältigung über ein beliebiges Medium erlaubt, sofern das Originalwerk ordnungsgemäß zitiert und in keiner Weise verändert, umgewandelt oder ergänzt wird. Wenn Sie dieses Manuskript für kommerzielle Zwecke verwenden möchten, wenden Sie sich bitte an rights@degruyter.com

This document is made available under a Creative Commons licence.

The license information is available online: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Take down policy

If you believe that this document or any material on this site infringes copyright, please contact publizieren@suub.uni-bremen.de with full details and we will remove access to the material.

In-situ Untersuchung von Randschichten während des Gasnitrierens mittels Röntgendiffraktometrie und photothermischer Radiometrie

J. Dong¹, H. Prekel², M. Dethlefs², J. Epp¹, A. Fischer²

¹Stiftung Institut für Werkstofftechnik (IWT) und MAPEX Center for Materials and Processes, Universität Bremen

²Bremer Institut für Messtechnik, Automatisierung und Qualitätswissenschaft (BIMAQ), Universität Bremen

1 Einleitung

Für viele Anwendungsfälle von gasnitrierten Stählen werden eine möglichst kompakte Verbindungsschicht und eine tiefe Diffusionsschicht benötigt. Ein Porensaum im Randbereich der Verbindungsschicht ist in der Regel unerwünscht [1-3]. Um das geforderten Nitrierergebnis zu erreichen, werden Sensoren wie Sauerstoffsonden, Wasserstoffsonden und Ammoniakanalysatoren in modernen industriellen Gasnitrieranlagen eingesetzt und damit die Nitrier-, Kohlun- und Oxidationskennzahl der Prozessatmosphäre gemessen und geregelt [4]. Diese Sensoren liefern aber nur Information über das Nitriervermögen der Prozessmedien, was dann zum Ziel führen kann, wenn die Oberflächen der zu nitrierenden Stahlbauteile sauber und reaktiv sind. Im ungünstigen Fall können fehlerhafte Ergebnisse wie z. B. Weichfleckigkeit, zu geringe Nitrierschichtdicken oder stark poröse Verbindungsschichten auftreten [5]. Solche Produktionsfehler werden aktuell erst nach dem Nitrierprozess bei der Anwendung metallographischer und anderer konventioneller Prüfverfahren entdeckt, welche zeitraubend, kostspielig und zerstörend sind. Zur Verbesserung der Prozess- und Qualitätssicherheit in der industriellen Anwendung wäre ein prozessfähiger Schichtsensor von großer Bedeutung.

Nach derzeitigem Stand der Technik wurden nur wenige Methoden für in-situ Messungen von Randschichten untersucht. Eine dieser Methoden ist die magnetinduktive Nitrierschichtmessung, welche von Klümper-Westkamp im Jahr 1989 entwickelt wurde [6]. Sie basiert auf dem Wirbelstromprinzip und reagiert auf Veränderungen elektrischer und magnetischer Eigenschaften der Randschicht während des Nitrierens. Dabei wird die komplexe Impedanz erfasst, die sich in eine Induktivität und einen ohmschen Widerstand zerlegen lässt. Die beiden Messgrößen sind von der Frequenz (zwischen 10 kHz und 10 MHz) der Erregerspule abhängig. Der ohmsche Widerstand und der Impedanz-Phasenwinkel weisen gute Korrelationen jeweils mit der Verbindungsschichtdicke und der Nitrierhärte auf. Der Sensor kann prinzipiell zur Detektion der Nitrierschichtentwicklung verwendet werden [6]. Allerdings wird bei dieser Methode eine Referenzprobe untersucht, welche aus dem gleichen Werkstoff wie die zu nitrierenden Bauteile bestehen muss. Da die Überwachung nicht direkt am Bauteil erfolgt, hat sich dieses Verfahren in der Praxis bisher nicht durchgesetzt.

Die Röntgendiffraktometrie ist eine weitere Methode, welche eine in-situ Charakterisierung der Nitrierschichtbildung und der Eigenspannung erlaubt [7,8]. Kreft und andere [7] berichteten im Jahr 1995 erstmalig von in-situ Eigenspannungsmessungen mittels Röntgendiffraktometrie während des Gasnitrierprozesses. Dabei wurde eine miniaturisierte Gasnitrieranlage in einem Röntgendiffraktometer verwendet. Diese experimentellen Arbeiten

bestätigten die Theorie, dass Eigenspannungen auf Volumenänderungen zurückzuführen sind, welche einerseits von Lösungs- und Ausscheidungsprozessen und andererseits von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der äußeren Randschicht-Phasen gegenüber denen des nicht nitrierten Kernmaterials verursacht werden [9,10]. Darüber hinaus wurden neue Erkenntnisse über die zeitlichen Entwicklungen der Eigenspannungen in Abhängigkeit von Prozessparametern und Werkstoffen gewonnen. Weitere Entwicklungen der experimentellen Methoden in den letzten Jahren erlaubten außerdem die Untersuchung der Verbindungsschichtbildung in Gas,- und Plasmanitrierprozessen. Insbesondere konnte der Einfluss der Atmosphärenzusammensetzung und der Temperatur auf die Inkubationszeit und auf die Wachstumskinetik der Verbindungsschicht untersucht werden. Die röntgenografische in-situ Messtechnik lässt sich jedoch nur schwer in einem industriellen Nitrierofen anwenden. Eine wesentliche Schwierigkeit besteht darin, eine Röntgenquelle und einen beweglichen Detektor im Ofen und in der Nähe der Prüfteile zu platzieren. Auch Röntgenmessungen durch ein Fenster in der Ofentür hindurch sind nicht durchführbar, hierfür sind die Distanzen zum Bauteil (z.T. mehr als ein Meter) zu groß. Insbesondere lassen sich aber Röntgenmessungen bei variablen Einstrahl- und Detektionswinkeln nicht innerhalb eines bestückten Ofens realisieren, dies ist mit vertretbarem Aufwand nur im Labormaßstab möglich.

Eine potenziell geeignete Messtechnik stellt die photothermische Radiometrie dar, mit der sich Randschichten berührungslos und zerstörungsfrei untersuchen lassen. Bewährte Applikationen für photothermische Verfahren sind z. B. die Messung von Schichtdicken und Einhärtetiefen sowie die Detektion von Rissen, Delaminationen und Gefügeveränderungen [11-13]. In einer Zusammenarbeit der Institute BIMAQ und IWT gelangen erstmalig photothermische in-situ Messungen an einer miniaturisierten Nitrieranlage. Dabei zeigten sich deutliche Änderungen des photothermischen Phasensignals in Abhängigkeit von der Prozessdauer und der Zusammensetzung der Prozessatmosphäre. Diese vielversprechende Vorarbeit [14, 15] wurden im Rahmen eines Forschungsprojekts weitergeführt.

Das Ziel der vorliegenden Studie besteht darin, ein photothermisches Messverfahren für eine in-Prozess Messung von Nitrierschichten zu entwickeln. Photothermische Messgrößen sprechen empfindlich auf Änderungen thermischer Eigenschaften einer Randschicht an. Hierdurch lassen sich Rückschlüsse auf Randschichtmodifikationen ziehen. Dies erfordert jedoch zunächst ein Referenzverfahren zur sicheren Interpretation der Messdaten während der Entwicklungsphase. Der verfolgte Lösungsansatz besteht darin, während des Gasnitrierens zwei Messverfahren quasi-simultan anzuwenden und die röntgenografisch nachgewiesenen Nitrierphasen mit den photothermischen Messgrößen in Verbindung zu bringen. Die Untersuchungen erfolgen in einer miniaturisierten Gasnitrierkammer mit Fenstern für den Durchtritt von Infrarot- bzw. Röntgenstrahlen. Dabei könnten auch die Einflüsse der Oberflächenzustände von Stahlbauteilen und der Prozessparameter auf die Bildung der Nitrierschichten mittels der beiden in-situ Messtechniken erforscht werden. Auf Grundlage der so erzielten Erkenntnisse ist als Fernziel ein rein photothermisches Messverfahren zu entwickeln, um die Entstehung und das Wachstum von Diffusions- und Verbindungsschichten sowie Porensäume in industriellen Nitrieranlagen zu beobachten.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von in-situ Messungen am Werkstoff 42CrMo4 hinsichtlich der Schichtentwicklung während des Nitrierprozesses sowie der Schichtumwandlung beim anschließenden Halten im Stickstoffgas präsentiert.

2 Photothermische Randzonenprüfung

Als Teildisziplin der photothermischen Messtechnik beschränkt sich die photothermische Randzonenprüfung auf die Untersuchung oberflächennaher Bereiche, welche die Funktionseigenschaften eines Bauteils maßgeblich bestimmen. Sie umfasst eine Klasse von Prüfmethoden, deren gemeinsames Merkmal darin besteht, einem Prüfobjekt Wärmeenergie zuzuführen, die resultierenden Temperaturänderungen zu detektieren und aus den Messdaten seine Randzoneneigenschaften zu rekonstruieren. Aufgrund ihres Funktionsprinzips gelten photothermische Prüfverfahren als zerstörungsfrei und berührungslos. Das physikalische Fundament der photothermischen Radiometrie bildet die Wärmediffusionsgleichung (Gl. 1) [16]:

$$\nabla(\kappa(r)\nabla T(r,t)) - \rho(r)c(r)\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -H(r,t) \quad \text{Gl. 1}$$

(T = Temperatur, κ = Wärmeleitfähigkeit, ρ = Dichte, c = spez. Wärmekapazität, H = Wärmequellendichte, t = Zeit, r = Ort, $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$)

Im eindimensionalen Fall und für zeitliche periodische Quellterme H haben ihre Lösungen die Gestalt ebener Wärmewellen [17]:

$$T(x,t) = T_0 e^{i(-ax+\omega t)} e^{-ax} \quad \text{Gl. 2}$$

(x = Ortsvariable, a = inverse Dämpfungskonstante, ω = Kreisfrequenz des Quellterms H)

Der periodische Quellterm H ergibt sich in der Praxis beispielsweise durch die Absorption von intensitätsmodulierter elektromagnetischer Strahlung. Charakteristisch für eine Wärmewelle ist ihre frequenzabhängige Reichweite, die sich durch die thermische Diffusionslänge μ gemäß

$$\mu = \frac{1}{a} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad \text{Gl. 3}$$

($\alpha = \kappa/(\rho c)$ = Temperaturleitwert bzw. "thermische Diffusivität")

ausdrücken lässt [17] und nur $1/(2\pi)$ ihrer Wellenlänge $\lambda_{\text{TH}} = 2\pi/a$ beträgt. Nach einer Diffusionsstrecke $x = \mu$ ist die Amplitude einer eindimensionalen Wärmewelle auf $1/e$ ihres ursprünglichen Wertes gesunken.

Eine Anwendung der photothermischen Randzonenanalyse sind Schichtuntersuchungen: Absorbiert eine Schicht der Dicke d_s an ihrer Oberfläche eine modulierte Anregungsstrahlung, dann erwärmt sich die Schichtoberfläche periodisch, wodurch sich eine Wärmewelle in der Schicht ausbreitet, welche an der Grenze zum Substrat teilweise reflektiert wird (Bild 1a). Der an der Schichtoberfläche ankommende Wärmewellenreflex verändert die Zeitcharakteristik der periodischen Oberflächentemperatur, welche sich mit Infrarotsensoren erfassen und als Amplitudensignal T_0 sowie als Phasensignal φ (relativ zur Anregungsstrahlung) darstellen lässt. Die (komplexwertige) Temperaturamplitude lässt sich beschreiben durch [13]:

$$\tilde{T}(x=0) = \frac{I_0}{2\kappa_b \sigma_b} \left(\frac{1 + R_{b,s} \cdot e^{-2\sigma_b d_s}}{1 - R_{b,s} \cdot e^{-2\sigma_b d_s}} \right) \quad \text{Gl. 4}$$

mit

$$\sigma = \frac{(1+i)}{\mu} \quad \text{Gl. 5}$$

Aus den imaginären und realen Anteilen von Gl. 4 ergibt sich das messbare Amplitudensignal T_0 über den Pythagoras-Satz und das messbare Phasensignal φ über die Arkustangens-Funktion.

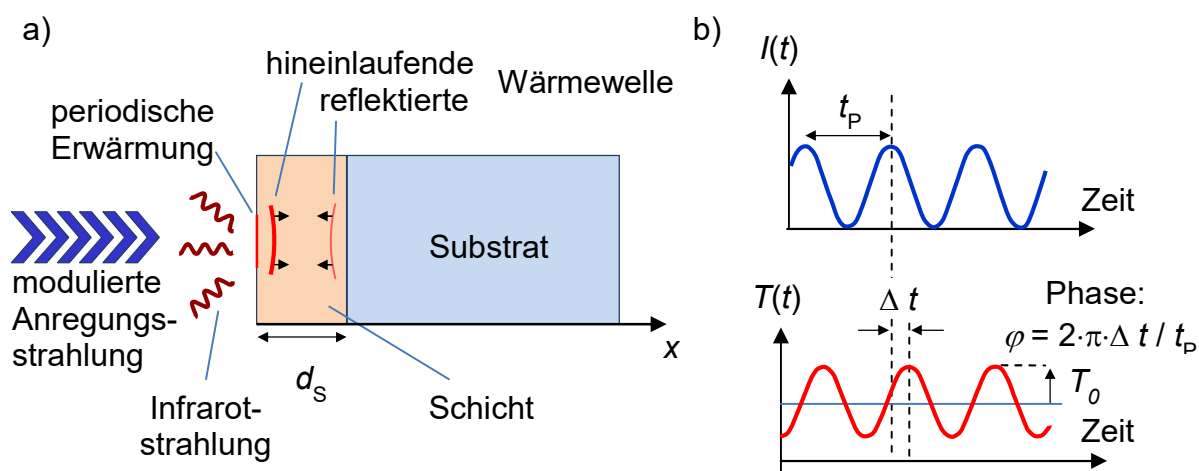


Bild 1. Schematische Darstellung der Signalentstehung: a) Anregung und Reflexion von Wärmewellen in einem beschichteten Bauteil; b) Zeitverlauf der Anregungsintensität $I(t)$ (oben) und der resultierenden Oberflächentemperatur $T(t)$ (unten)

Die Größe R in Gl. 4 wird als thermischer Reflexionskoeffizient bezeichnet und ist ein Maß für den thermischen Kontrast zwischen Schicht und Substrat (Gl.6) [18]:

$$R_{l,s} = \left(1 - \frac{E_s}{E_l} \right) : \left(1 + \frac{E_s}{E_l} \right) \quad \text{Gl.6}$$

Darin sind E_s bzw. E_l die Effusivitäten von Schicht (l) und Substrat (s) mit (Gl.7)

$$E = \sqrt{\kappa \cdot \rho \cdot c} \quad \text{Gl.7}$$

Die Größe R bestimmt, welcher Anteil der Wärmewelle an der Schichtgrenze reflektiert wird. Liegt R nahe Null, dann ist der thermische Kontrast gering und die Wärmewelle wird kaum reflektiert. Liegt R nahe +1 (typisch für gut wärmeleitende Schichten auf schlecht wärmeleitenden Substraten), dann ist der thermische Kontrast groß und der Reflex der Wärmewelle maximal. Ähnliches gilt, wenn der Wert von R nahe -1 ist (typisch für schlecht wärmeleitende Schichten auf gut wärmeleitenden Substraten), der Reflex ist dann aber invertiert, was zu einem Phasensprung der reflektierten Welle von 180° führt.

Trägt man das Phasensignal gegen die Wurzel der Modulationsfrequenz f (bzw. über die Wurzel der Kreisfrequenz $\omega=2\pi f$) auf, so entstehen charakteristische Phasenkurven $\varphi(\omega)$: Bild 2a zeigt, dass bei zunehmendem Kontrast die Phasenmaxima steigen, während bei zunehmender Schichtdicke d_s (und konstantem Kontrast) sich die Phasenmaxima nach links (zu niedrigen Frequenzen) verlagern (Bild 2b).

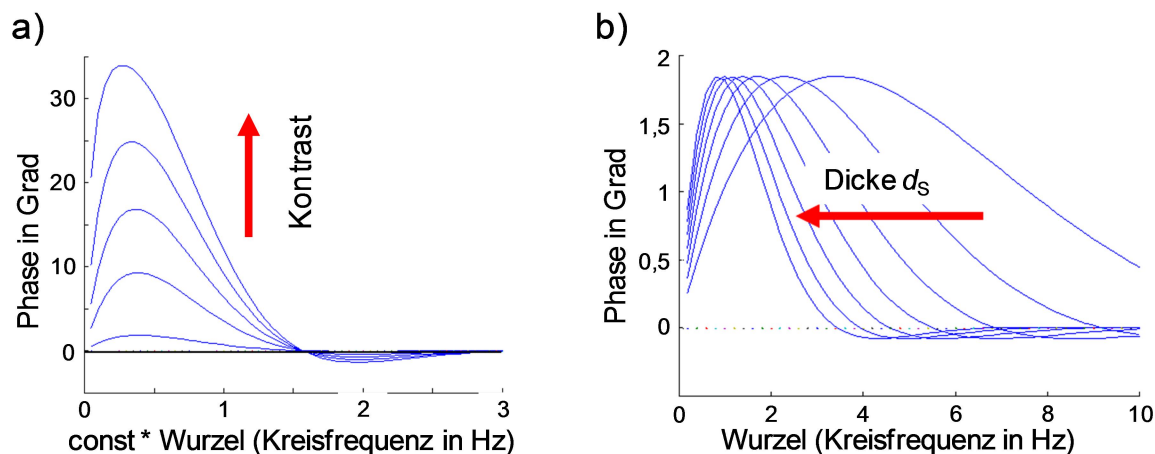


Bild 2. Charakteristische Phasenkurven $\varphi(\omega)$: a) Phasenkurven für unterschiedliche R -Werte (Kontrast) mit $\text{const} = d/(2 \cdot \alpha)^{0,5}$; b) Phasenkurven für unterschiedliche Schichtdicken d_s bei konstantem R -Wert

Dieser Zusammenhang bietet die Möglichkeit, aus der Höhe des Maximums thermische Eigenschaften der Schicht bzw. aus der Lage der Maxima auf der Frequenzachse die Schichtdicken zu bestimmen.

Obige Gleichungen beziehen sich auf ein eindimensionales Modell für eine Schicht, die sich durch eine sprunghafte Änderung thermischer Eigenschaften (z.B. der Wärmeleitfähigkeit) vom Substrat abgrenzt. Diese Bedingungen sind in der Praxis zumeist nur näherungsweise erfüllt, so dass gemessene Phasenkurven von den berechneten Phasenkurven in Bild 2 abweichen können. Das beschriebene Verhalten (Zunahme der Maxima, Verlagerung der Maxima) lässt sich aber i.d.R. auch dann beobachten.

3 Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung basiert auf der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Netzebenen des Kristallgitters. Die Bragg'sche Gleichung (Gl.8) ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung [19]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Gl.8}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls in nm, mit dem man die Probe bestrahlt, d der Netzebenenabstand in nm, θ der Winkel zur Netzebene in $^\circ$, unter dem die Strahlung auftrifft und n die Ordnung der Interferenz, gezählt in Form einer natürlichen Zahl. Zur Strukturanalyse wird die Intensität des gebeugten Strahls als Funktion des Winkels 2θ aufgenommen. In dem resultierenden Beugungsdiagramm (auch Diffraktogramm oder XRD-

Diagramm genannt) lassen sich anhand der Lagen und Anzahl der auftretenden Interferenzen die vorliegenden kristallinen Phasen identifizieren. Die Analyse der relativen Intensitäten der Interferenzen unterschiedlicher Phasen mit geeigneten Methoden erlaubt außerdem die quantitative Bestimmung der jeweiligen Phasenanteile. Die Position der Interferenzen liefert Information über die chemische Zusammensetzung und über (Eigen)spannungen I. und II. Art [20].

Für die in-situ Messung der Nitrierschicht bei erhöhter Temperatur ist zu berücksichtigen, dass sich die Beugungslinien in Abhängigkeit von der Temperatur, der Stickstoffkonzentration und den Eigenspannungen verschieben [7, 10, 21].

4 Versuchsdurchführung

4.1 Werkstoff

Als Versuchswerkstoff wurde der Vergütungsstahl 42CrMo4 (1.7225) verwendet. Die Proben wurden in Form von runden Scheiben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 5 mm gefertigt. Sie wurden konventionell martensitisch gehärtet, bei 590 °C für 2 Stunden angelassen, feingeschliffen, an einer Läpp- und Poliermaschine geläppt und poliert, anschließend in einem Kohlenwasserstoffreiniger maschinell gereinigt und im Exsikkator zwischen 6 und 12 Monaten aufbewahrt. Kurz vor dem Nitrieren wurden die Proben mit Diamantpoliermittel (Korngröße 1 µm) für eine Minute manuell poliert und in Ethanol gereinigt, um eine aktive Probenoberfläche zu erhalten. Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Härte der vergüteten Proben beträgt 342 ± 9 HV0,5.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung des Werkstoffs in Masse %, Rest: Fe

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni |
|---------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 42CrMo4 | 0,414 | 0,245 | 0,770 | 0,0087 | 0,0286 | 1,012 | 0,164 | 0,0965 |

4.2 Versuchsanlage

Für die Untersuchungen der Randschichten im Gasnitrierprozess mittels der kombinierten in-situ Messtechniken wurde eine Versuchsanlage im Labormaßstab verwendet (Bild 3). Die Anlage besteht aus einem miniaturisierten Gasnitrierofen und zwei Messsystemen für die Röntgenografie und die photothermische Radiometrie. Der Ofen ist mit zwei Fenstern (aus Saphir für Laser- und Infrarotstrahlung bzw. aus Polyimide ("Kapton") für Röntgenstrahlung) ausgestattet, welche beständig gegenüber der Prozessatmosphäre sind. Weil die röntgenografische Messung einen weiten Winkelbereich (2θ von 55° bis 160°) um die Probe herum beansprucht, ist das Infrarotfenster für die photothermischen Messungen an der dem Polyimidfenster gegenüberliegenden Seite, also um 180° versetzt, angebracht. Die röntgenografischen und photothermischen Messungen erfolgen dann alternierend, wobei die Probe rechnergesteuert zwischen den Messpositionen (Röntgenografie, Photothermik) um einen Winkel von 180° um die 2θ -Achse geschwenkt wird.

Der Nitrierofen mit einem Volumen von ca. 780 ml erfüllt die Funktion zum Gasnitrieren. Dazu gehören eine Heizplatte mit einer Probenhalterung, ein Begasungssystem für Prozessgase (NH_3 , H_2 , N_2) inklusive drei entsprechenden Massendurchflussmetern, ein Thermoelement und ein Regler zur Messung und Regelung der Probertemperatur,

Sauerstoff- und Wasserstoffsonden für die Bestimmung der Nitrier- und Oxidationskennzahlen und schließlich ein Steuergerät (Protherm 500 von Process Electronic GmbH) zur Steuerung, Programmierung, Regelung und Protokollierung der Prozessdaten.

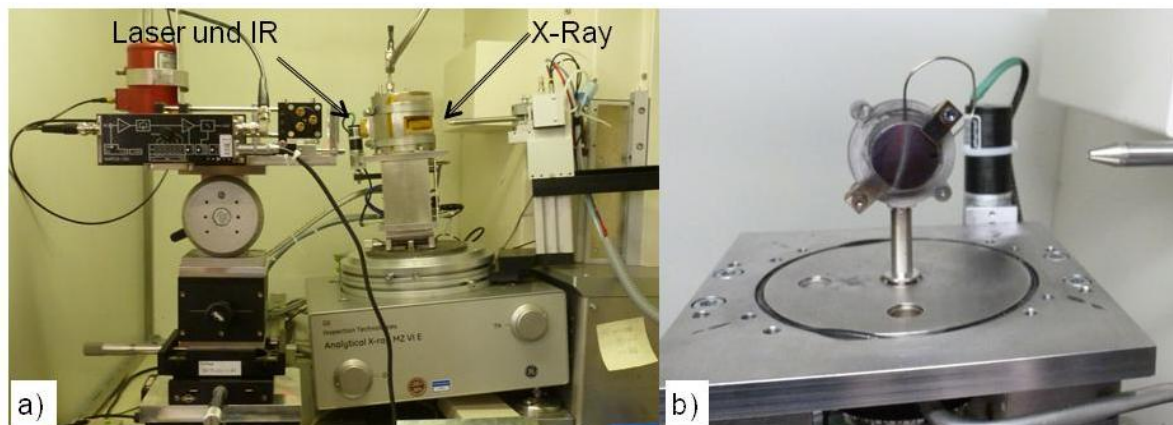


Bild 3. Versuchskammer für in-situ Untersuchungen: a) Nitrierofen (Mitte), System für die photothermische Radiometrie (links) und XRD-Messsystem (rechts); b) Probe auf der Heizplatte mit eingestecktem Thermoelement bei geöffnetem Ofen

Das photothermische Messsystem besteht aus dem radiometrischen Sensor (Bild 3a) sowie einem Diodenlaser (Wellenlänge 975 nm, mittlere Leistung im Messbetrieb 5 W), einem Lock-in-Verstärker und einem Steuerrechner (jeweils außerhalb der Versuchskammer). Die modulierte Ausgangsstrahlung des Lasers wird mit einer Glasfaser dem radiometrischen Sensor zugeführt und über Linsen und Spiegel auf die Prüfoberfläche gerichtet. Der Infrarotsensor (Bild 3a) (links, oben) erfasst über ein Linsensystem die von der Probe emittierte periodische Infrarotstrahlung, welche ein Maß für die periodische Oberflächentemperatur darstellt. Das Ausgangssignal des Infrarotsensors wird verstärkt und als Wechselspannung dem Lock-in-Verstärker zugeleitet, welcher daraus das Amplituden- und Phasensignal errechnet. Eine spezielle Software auf dem Steuerrechner stellt die Messparameter (Frequenzen, Zeitkonstanten, Verstärkerstufen) am Lock-in-Verstärker ein. Dieser liefert auch den Modulationstakt für den Diodenlaser, das gleichzeitig als Referenz für die Berechnung des Phasensignals dient.

Die röntgenografische Phasenanalyse erfolgt mit einem ω -Diffraktometer des Typs MZ VI E von GE Inspection Technology, mit, Cr- K_{α} -Strahlung (Wellenlänge von 0,22909 nm) und einem ortsempfindlichen Detektor (OED) (Bild 3a). Primärseitig wurde eine Lochblende mit 3 mm Durchmesser und sekundärseitig wurde eine Vanadiumfolie zur Filterung des K_{β} -Strahlungsanteils eingesetzt. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurden am Generator eine Spannung von 30 kV und eine Stromstärke von 50 mA eingestellt. Die Phasenanalyse erfolgt im 2θ -Bereich von 55° bis 160° mit einer Schrittweite von $0,05^{\circ}$ und 20 Sekunden Messdauer. Die gesamte Messdauer eines Röntgendiffraktogrammes betrug 320 Sekunden. Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode [22] anhand der Software „TOPAS“ (Bruker AXS GmbH) ausgewertet.

Wegen der begrenzten Temperaturbeständigkeit der Polyimide-Folie (maximal. 230°C im Dauereinsatz) musste die Temperatur der Ofenwand deutlich unter der Nitriertemperatur

(550 °C) der Probe bleiben. Aus diesem Grund wurde die Probe nicht über eine Heizung an dem Ofengehäuse, sondern über eine rückseitige Heizplatte auf Nitrier temperatur erwärmt. Dieser lokale Wärmeeintrag verursachte ein Temperaturgefälle von der Probe zur Wand des Ofengehäuses, was die Homogenität der Prozessatmosphäre beeinflusst. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Nitrierkennzahlen, die im Abgas des Nitrierofens mittels Gassensoren bestimmt wurden, stellen deshalb Näherungswerte für die tatsächliche Nitrierkennzahl (Gl.5) an der Probenoberfläche dar.

4.3 Prozessführung

Die Nitrierkennzahl K_N während eines Nitrierprozesses wurde aus dem mit der Hilfe der H_2 -Sonde (SE- H_2 -60 von Stange Elektronik GmbH) gemessenen H_2 -Gehalt und der Zusammensetzung gegebener Frischgase gemäß Gl.9 [4] über die jeweiligen Partialdrucke p berechnet. Die O_2 -Sonde (SE- O_2 -40 von Stange Elektronik GmbH) wurde zur Überwachung der Oxidationskennzahl K_O (Gl.10) [4] eingesetzt.

$$NH_3 \Leftrightarrow [N] + 3/2 H_2 \quad K_N = p(NH_3) / p(H_2)^{1,5} \quad \text{bar}^{-0,5} \quad \text{Gl.9}$$

$$H_2O \Leftrightarrow H_2 + [O] \quad K_O = p(H_2O) / p(H_2) \quad - \quad \text{Gl.10}$$

Mit [N] und [O] werden atomarer Stickstoff und Sauerstoff an Stahloberflächen bezeichnet.

Während der Nitrierprozesse wurde die Prozessatmosphäre etwa 10-mal pro Stunde umgewälzt. Die Kennzahlen blieben unregelmäßig, um die Entwicklung der Prozessatmosphäre in Abhängigkeit von den Zuständen der Stahloberflächen eindeutig ermitteln zu können. Weil die polierten Stähle bei sehr niedriger Nitrierkennzahl zur Passivierung neigen, wurden für die vorliegende Arbeit hohe und niedrige Nitrierkennzahlen ($K_N \geq 4$ und $K_N \leq 2$) zu Vergleichszwecken verwendet (Tabelle 2). An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Aktivität der Probenoberfläche die Nitrierkennzahl und die Entstehung der γ' -Phase bzw. ϵ -Phase stark beeinflusst. Dies wurde experimentell an Proben aus reinem Eisen mit Hilfe von röntgenografischen in-situ Phasenanalysen beobachtet.

Die Versuchsprozesse wurden in Teilschritten unterteilt (Tabelle 2). Bild 4 veranschaulicht exemplarisch den Ablauf von Prozess 1.

Nach der Befestigung der Probe auf der Heizplatte wurde der Ofen 5 min in N_2 gespült und, je nach Prozess, in N_2 , NH_3 oder in einem Gasgemisch von $NH_3 + N_2 + H_2$ mit einer Heizgeschwindigkeit von 30 °C/min auf 550 °C erwärmt. Die Zufuhr von NH_3 in der Aufheizphase von Prozess 2 und 3 wurde verwendet, um die Keimbildung von Nitriden zu begünstigen. Im Unterschied dazu wurde Prozess 1 (Bild 4) in N_2 aufgeheizt und 37 min in N_2 gehalten, um die photothermischen Messungen als Referenz vorzunehmen. Das Nitrieren wurde in NH_3 Atmosphäre (Prozess 1 und 2) für die höhere Nitrierkennzahl ($K_N \geq 4$) bzw. in $NH_3 + N_2 + H_2$ (Prozess 3) für die niedrigere Nitrierkennzahl ($K_N = 2$) durchgeführt. Bei Prozess 1 und 2 wurde am Anfang des Nitriervorgangs eine intensivere Zufuhr von NH_3 für 30 min vorgeschaltet, um die Verbindungsschichtbildung zu beschleunigen. Bei Prozess 1 wurde ein Denitrieren in N_2 (Bild 4) angeschlossen, um die Veränderung der Verbindungsschicht absichtlich hervorzurufen und zu untersuchen. Der Ofen wurde schließlich in N_2 bis auf eine Temperatur unterhalb von 60 °C abgekühlt. Beim Abkühlen sank die Temperatur der Probe bis zu 300 °C innerhalb von 5 min.

Nach den Prozessen wurden die Randschichten der Proben mittels Elektronenstrahl-Mikroskopie (Mikrosonde) untersucht.

Tabelle 2. Parameter der Prozesse für in-situ Nitrierschichtmessungen

| Prozess | Aufheizen, 50 – 550 °C | Prozessschritt, 550 °C | | |
|---------|---|--------------------------|---|---------------------------|
| | | Halten | Nitrieren | Denitrieren |
| 1 | N ₂ | 37 min in N ₂ | 30 min K _N 8 + 170 min K _N 5 in NH ₃ | 117 min in N ₂ |
| 2 | NH ₃ | - | 30 min K _N 5 + 90 min K _N 4 in NH ₃ | - |
| 3 | NH ₃ + N ₂ + H ₂ | - | 120 min K _N 2 in NH ₃ + N ₂ + H ₂ | - |

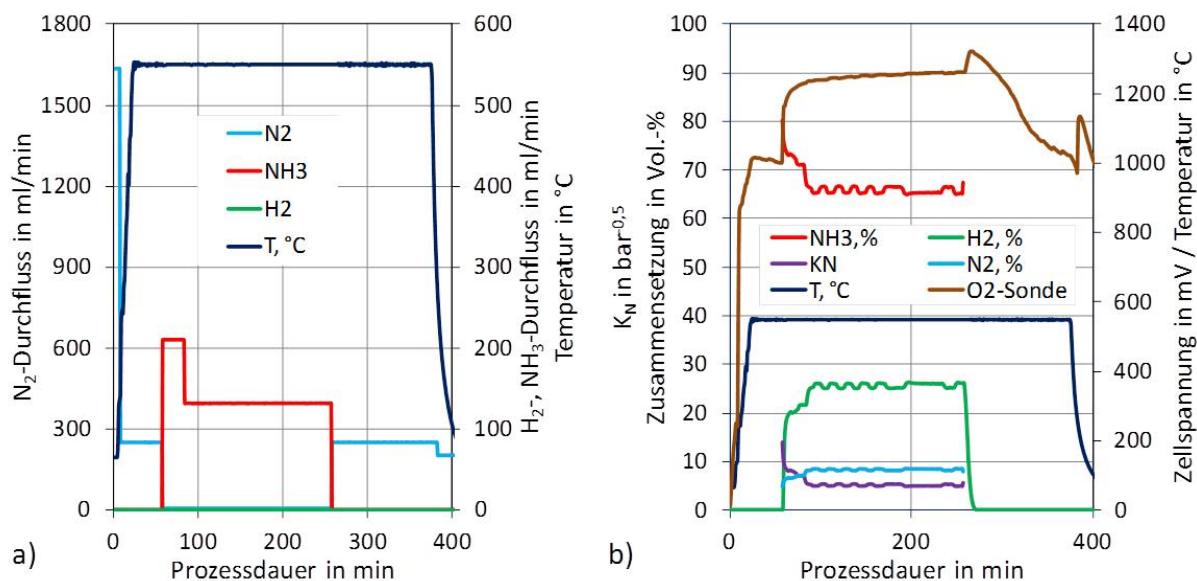


Bild 4. Parameter von Prozess 1: a) Begasung; b) Atmosphäre des Nitrierprozesses

5 Ergebnisse und Diskussion

Prozess 1 (Tabelle 2, Bild 4) lief nach der Aufheizphase bei 550 °C in drei Schritten ab: Schritt 1) das Halten in N₂, Schritt 2) das Nitrieren in NH₃ und Schritt 3) das Denitrieren in N₂. Während des Prozesses wurde eine polierte Probe (RG27Z) photothermisch und röntgenografisch untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse werden in den folgenden drei Paragraphen erläutert.

5.1 In-situ Messungen der Randschicht während des Haltens in N₂

Schritt 1 war notwendig, um den Zustand der Randschicht vor dem Nitrieren in N₂ zu charakterisieren. In diesem Prozessschritt wurde die Probe dreimal photothermisch und einmal röntgenografisch gemessen. Die zwei photothermischen Kurven in Bild 5a stammen aus der zweiten und dritten Messung nach dem Abzug der ersten Messung. Die resultierenden Phasenkurven nahe 0 Grad zeigen, dass während des kurzzeitigen Haltens in N₂ keine Veränderungen (gegenüber dem Kernmaterial) der thermischen Eigenschaften aufgetreten sind. Aus der XRD-Messung in Bild 5b lässt sich nur Alpha-Eisen mit den drei zugehörigen Beugungslinien von α -Fe {110} bei $2\theta = 68,4^\circ$, α -Fe {200} bei $2\theta = 105,1^\circ$ und α -Fe {211} bei $2\theta = 152,3^\circ$ identifizieren. Die Beugungslinien haben sich überwiegend aufgrund der thermischen Ausdehnung gegenüber derjenigen von Eisen-Pulver (ICDD the

International Centre for Diffraction Data: 01-071-4648) bei Raumtemperatur (Tabelle 3) zu niedrigeren 2θ -Winkelpositionen und zu größerem Netzebenenabstand (d -Wert) verschoben.

Die Mittelwerte der drei photothermischen Messungen von Prozessschritt 1 wurden von allen weiteren in-situ photothermischen Messungen subtrahiert. Ein solcher Referenzabzug ist erforderlich, um die Übertragungsfunktion der Messelektronik zu eliminieren.

Tabelle 3. Gemessene Beugungswinkel und berechnete Gitterkonstanten von α -Fe der Probe aus 42CrMo4 bei 550 °C und der Eisen-Pulver bei Raumtemperatur nach ICDD

| Netzebenen | α -Fe {110} | | α -Fe {200} | | α -Fe {211} | |
|-------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | d , nm | 2θ , ° | d , nm | 2θ , ° | d , nm | 2θ , ° |
| 42CrMo4 | 0,20367 | 68,4 | 0,14428 | 105,1 | 0,11796 | 152,3 |
| Eisenpulver | 0,20266 | 68,793 | 0,14330 | 106,054 | 0,11702 | 156,179 |

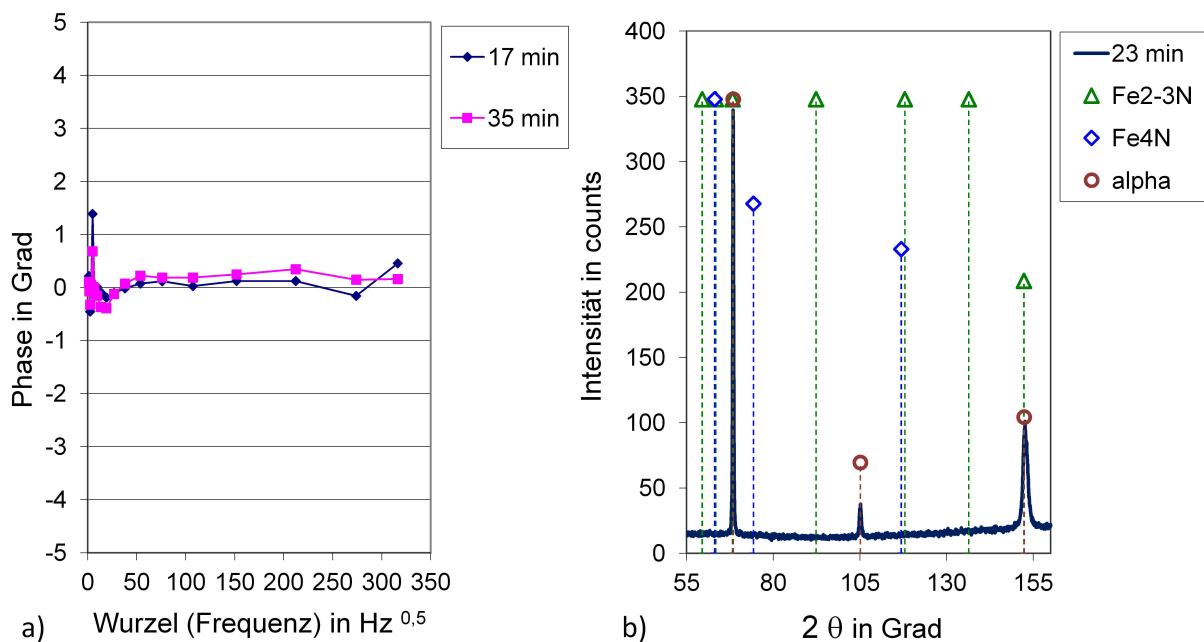


Bild 5. Messkurven der Randschicht in N_2 bei 550 °C vor dem Nitrieren: a) Photothermische Messkurven; b) XRD-Diagramm (Prozess 1, Probe RG27Z)

5.2 In-situ Messungen der Randschicht während des Nitrierens

Bei Schritt 2 wurde die Begasung von 100% N_2 auf 100% NH_3 zum Nitrieren umgeschaltet. Die intensive Zufuhr von NH_3 mit einem Durchfluss von ca. 210 ml/min sorgt für einen Austausch der Prozessatmosphäre in ca. 3,8 min. Nach 30 min wurde der Durchfluss von NH_3 auf ca. 132 ml/min reduziert, eine Umwälzung der Prozessgase dauert nun ca. 6,1 min und die Nitrierkennzahl sank von ca. $K_N 8$ auf ca. $K_N 5$. Die in-situ Messungen der Randschicht wurden während der gesamten Nitrierdauer von ca. 200 min durchgeführt.

Bild 6a zeigt die Veränderungen der photothermischen Phasensignale während des Nitrierens. Bereits die erste Phasenkurve (blaue Kurve, 17 Minuten nach der Umschaltung der Prozessatmosphäre auf NH_3) zeigt ein deutliches Phasenmaximum bei einem Abszissenwert von etwa $110 \text{ Hz}^{0,5}$ (entsprechend einer Frequenz von ca. 12 kHz), es muss eine dünne Randschicht mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit entstanden sein. Die nach weiteren 17 Minuten gemessene Phasenkurve (pink) ist zu niedrigeren Frequenzen verschoben, ihr Maximum liegt nun bei ca. $70 \text{ Hz}^{0,5}$. Dies deutet (vergl. Bild 2b) darauf hin, dass die Dicke der Randschicht zugenommen hat. Die Verlagerung des Phasenmaximums lässt sich auch bei den anschließenden Messungen beobachten, was ein fortgesetztes Schichtwachstum anzeigt. Bei den letzten drei Messungen (135, 185 und 190 Minuten) sind nur noch sehr geringe Verlagerungen des Phasenmaximums aufgetreten, offenbar hat sich das Schichtwachstum verlangsamt.

Die quasi-simultan mit den Phasensignalen aufgenommenen XRD-Diagramme in Bild 6b veranschaulichen die Entstehung und das Wachstum von γ' - und ϵ -Nitriden. Es bestätigt den Zusammenhang zwischen der photothermischen Phasenkurven und der Bildung von Nitriden in der Randschicht des Stahls. Die spezifischen Beugungslinien von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ {100} bei 2θ von etwa $58,0^\circ$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ {200} bei von etwa $73,9^\circ$ treten bereits innerhalb von etwa 8 min bzw. 25 min nach der Zufuhr von NH_3 auf. Die Intensität der zu den Nitriden gehörenden Interferenzen steigen mit zunehmender Nitrierdauer, während die Intensität der Interferenzen von $\alpha\text{-Fe}$, welches in der Diffusionszone unter der Verbindungsschicht vorliegt, rasch abnehmen. Die Phasenzusammensetzung der Randschicht wurde von ca. 76 % $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, 17 % $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ und 7 % $\alpha\text{-Fe}$ aus dem XRD-Diagramm am Ende des Prozessschritts ermittelt. Dies deutet auf eine wachsende Dicke der Verbindungsschicht hin (die Standard Eindringtiefe von Cr- $k\alpha$ in Fe-Basis Legierung beträgt ca. 5 μm).

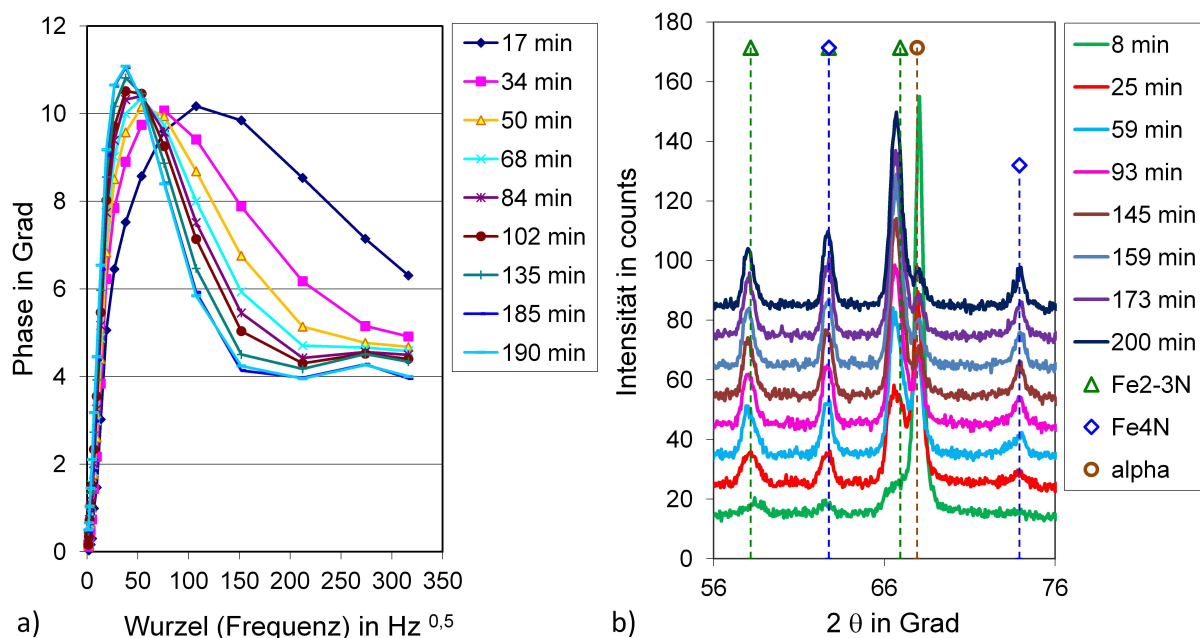


Bild 6. Messkurven der Randschicht während des Nitrierens der Probe (RG27Z) bei 550°C , K_N 8/5: a) Photothermische Messkurven; b) XRD-Diagramme (Prozess 1)

5.3 In-situ Messungen der Randschicht während des Denitrierens

Bei Schritt 3 wurde die Prozessatmosphäre von 100% NH_3 wieder auf 100% N_2 umgestellt und die nitrierte Randschicht für ca. 117 min röntgenografisch und photothermisch weiter untersucht. Dies sollte zeigen, wie sich die Nitride in einer nicht nitrierenden Atmosphäre aufgrund ihrer Metastabilität zersetzen und ob Poren in der Randschicht entstehen und detektiert werden können.

Bild 7a zeigt zuerst eine geringfügige Senkung der Kurven bis zu 32 min und dann eine starke Zunahme der Phasenmaxima. Ein Vergleich mit Bild 2a lässt den Schluss zu, dass der thermische Kontrast der Randschicht zum Kernmaterial zugenommen hat, wie es bei einer Vergrößerung des Porengehalts zu erwarten ist. Die Verlagerung der Phasenmaxima zu höheren Frequenzen mit zunehmender Dauer des Denitrierens ist eher typisch für eine abnehmende Schichtdicke. Es wird jedoch vermutet, dass die zugrunde liegende Modellvorstellung entsprechend Bild 1a nicht mehr gültig ist, weil zahlreiche große Poren (siehe Abschnitt 5.5 und Bild 9c) entstanden sind, an denen ebenfalls Reflektionen von Wärmewellen auftreten. Entsprechend lässt sich aus Bild 6a auf eine Überlagerung der Effekte von Verbindungsschicht und Porensaum schließen.

Die XRD-Diagramme in Bild 7b veranschaulichen ebenfalls zweistufige Veränderungen: (1) zuerst eine Verschiebung der Beugungslinien von ϵ -Nitriden ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ {100} bei 2θ von etwa $59,5^\circ$) zu höheren 2θ -Winkeln (kleinere d -Werte), eine Abnahme der Linienintensität von ϵ -Nitriden und Steigerung der Linienintensität von γ' -Nitriden bis zu etwa 38 min; (2) anschließend eine fortgesetzte Abnahme der ϵ -Intensität und Zunahme der γ' -Intensität sowie eine Erhöhung der α -Fe-Intensität. Die Verschiebungen der Beugungslinien von ϵ -Nitriden sind eindeutig stärker als diejenigen von γ' -Nitriden ($\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ {200} bei etwa $74,2^\circ$). Die Verschiebung kann auf die Verringerung des gelösten Stickstoffgehalts in den Nitriden zurückgeführt werden. Die Veränderungen der Linienintensität deuten darauf hin, dass sich zuerst ϵ -Nitride in γ' -Nitride und dann γ' -Nitride in metallisches Eisen umwandeln. Die Phasenzusammensetzung der Randschicht wurde von ca. 13 % $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, 55 % $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ und 32 % $\alpha\text{-Fe}$ aus dem XRD-Diagramm am Ende des Prozessschritts ermittelt. Es wird erwartet, dass sich die aus den Nitriden ausgetretenen Stickstoffatome in gasförmigem Stickstoff rekombinieren [2].

Die in-situ Randschichtmessungen verdeutlichen, dass sich die Nitride teilweise in metallisches Eisen umgewandelt haben (Bild 7b) und die Randschicht eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit (Bild 7a) aufweist. Dies lässt eine stark poröse Randschicht vermuten.

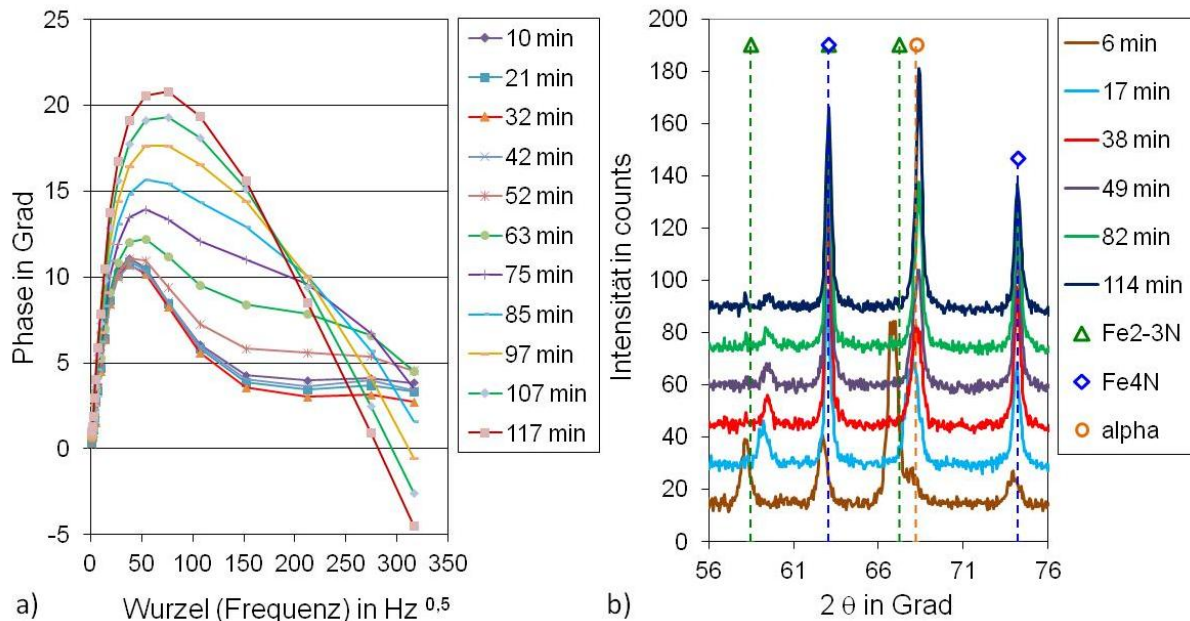


Bild 7. Messkurven der nitrierten Randschicht während des Haltens in N_2 bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ nach dem Nitrieren: a) Photothermische Messkurven; b) XRD-Diagramme (Prozess 1, Probe RG27Z)

5.4 In-situ Randschichtmessungen beim Nitrieren mit $K_N = 2$

Bild 8a zeigt die Veränderungen der photothermischen Phasensignale während des Nitrierens der Probe (RG29Z) mit $K_N 2$. Im Vergleich mit Bild 6a ($K_N 8$ bis $K_N 5$) liegt das Maximum der Phasensignale nach vergleichbarer Nitrierdauer bei höherer Wurzel-Frequenz (ca. $54\text{ Hz}^{0,5}$ (2880 Hz) für $K_N 2$, ca. $38\text{ Hz}^{0,5}$ (1440 Hz) für $K_N 8/5$, jeweils nach ca. 102 Minuten), was auf vergleichsweise geringe Schichtdicken hinweist. Der Maximalwert der Phasenkurven bei $K_N 2$ mit ca. 9 Grad ist etwas geringer als bei hoher Nitrierkennzahl (ca. $10,5\text{ Grad}$) und der thermische Kontrast der Schicht gegenüber dem Grundwerkstoff ist demnach geringer als bei hohen Nitrierkennzahlen.

Die XRD-Diagramme in Bild 8b veranschaulichen die Entwicklung von γ' - und ϵ -Nitriden während des Nitrierprozesses. Die spezifischen Beugungslinien von γ' - Fe_4N {200} und α -Fe {110} zeigen eine höhere Intensität als diejenige in Bild 6b, während die Beugungslinie von ϵ - Fe_3N {100} niedrigere Intensität aufweist. Die Phasenzusammensetzung der Randschicht wurde von ca. 55 % ϵ - Fe_3N , 16 % γ' - Fe_4N und 29 % α -Fe aus dem XRD-Diagramm am Ende des Prozessschritts ermittelt. Die Beugungslinien der Messung nach ca. 119 minütigem Nitrieren liegen bei höheren 2θ -Winkeln (ϵ - Fe_3N {100} bei 2θ von etwa $58,8^\circ$; γ' - Fe_4N {200} bei von etwa $74,1^\circ$) als solche beim Nitrieren mit $K_N 5$ in Prozess 1. Diese Ergebnisse deuten auf eine niedrigere Stickstoffkonzentration in der Nitrierschicht mit $K_N 2$ hin.

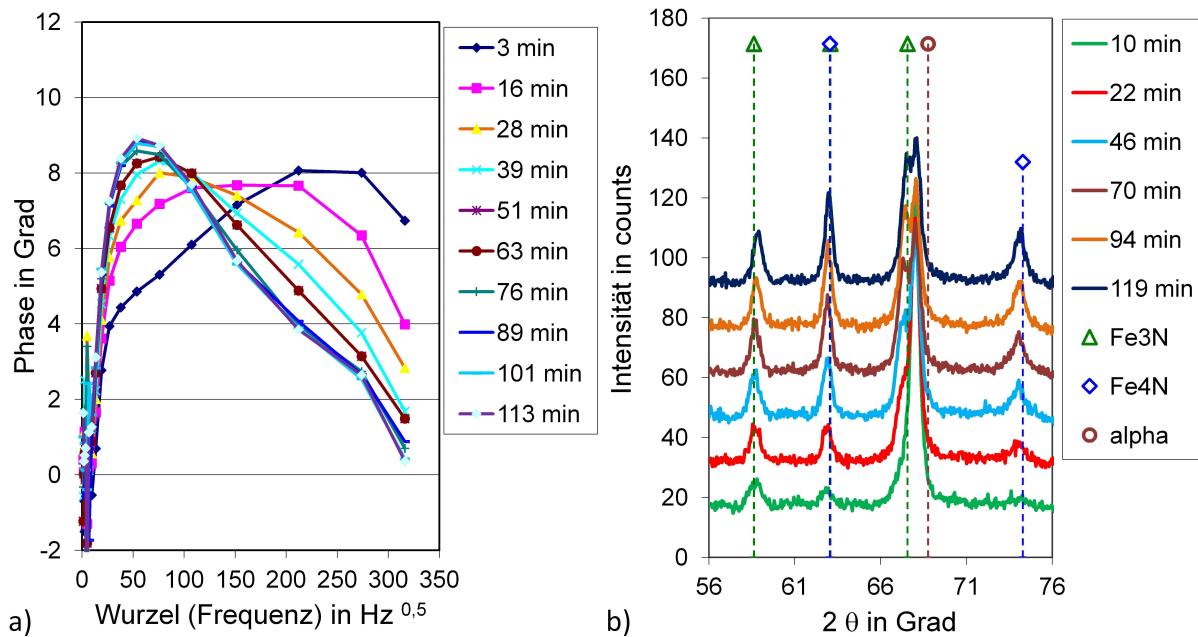


Bild 8. Messkurven der Randschicht während des Nitrierens der Probe (Probe RG29Z) bei 550 °C mit $K_N 2$: a) Photothermische Messkurven; b) XRD-Diagramme (Prozess 3)

5.5 Mikroskopische Charakterisierungen der Randschichten

Die in den drei Prozessen behandelten Proben wurden nach anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht. Zum Vergleich wurden die aufgenommenen mikroskopischen Bildern und die Verläufe der Stickstoffkonzentrationen der Randschichten in Bild 9 und Bild 10 wiedergegeben. Bild 9a und -b zeigen, dass die Dicke der Verbindungsschichten mit steigender Nitrierkennzahl zugenommen hat. Poren sind in der Verbindungsschicht der mit $K_N 2$ nitrierten Probe nicht vorhanden, während die mit $K_N 5/4$ nitrierte Probe Poren in der äußersten Randzone aufweist. Die Anzahl und Größe der Poren in der denitrierten Randschicht (Bild 9c) haben im Vergleich zur nitrierten Randschicht (Bild 9b) stark zugenommen. Die ermittelte Stickstoffkonzentration in der äußeren Randzone der nitrierten Proben (Bild 10ab) nimmt mit steigender Nitrierkennzahl eindeutig zu und nimmt nach dem Denitrieren (Bild 10c) wieder stark ab. Es bestätigt die Entstickung der nitrierten Randschicht beim Halten in N_2 . An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die gemessenen Stickstoffkonzentrationen in Bild 10 nachkalibriert wurden, weil die Originalwerte quantitativ zu niedrig waren [28].

Aus den Untersuchungen lässt sich jedoch qualitativ ableiten, dass bereits während des Nitrierens mit hoher Nitrierkennzahl ein Porensaum in der äußeren Randzone entsteht und dass dessen Porosität durch das Denitrieren in N_2 verstärkt wird. Die Poren befinden sich überwiegend in der äußeren Randzone und dringen an einzelnen Stellen etwas tiefer ein. Wie bereits bekannt, hängt die Porenbildung mit der Stickstoffkonzentration in der Nitrierschicht zusammen und lässt sich durch eine Verringerung der Nitrierkennzahl reduzieren [2].

Die photothermischen Phasensignale korrelieren mit dem Aufbau der Randschichten gut: Im Vergleich mit Bild 6a weisen die niedrigeren Phasensignale in Bild 8a auf eine bessere Wärmeleitfähigkeit der Nitrierschicht hin und dies wiederum auf die Abwesenheit der Poren

und einen geringen Anteil von ϵ -Nitriden. Die Position des Maximums bei höherer Frequenz korreliert gut mit der dünneren Verbindungsschicht in Bild 9a.

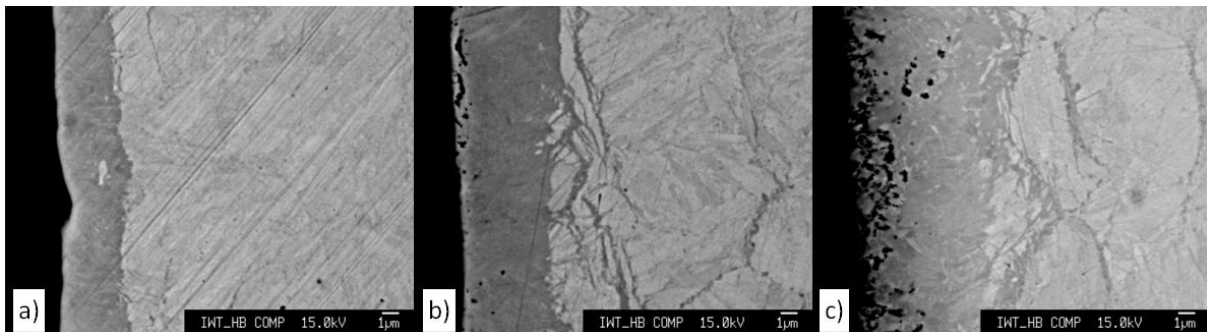


Bild 9. Rückstreuungsbilder der Randschichten: a) mit K_{N2} nitriert (Prozess 3, Probe RG29Z); b) mit $K_{N5/4}$ nitriert (Prozess 2, Probe RG18Z); c) mit $K_{N8/5}$ nitriert und in N_2 denitriert (Prozess 1, Probe RG27Z)

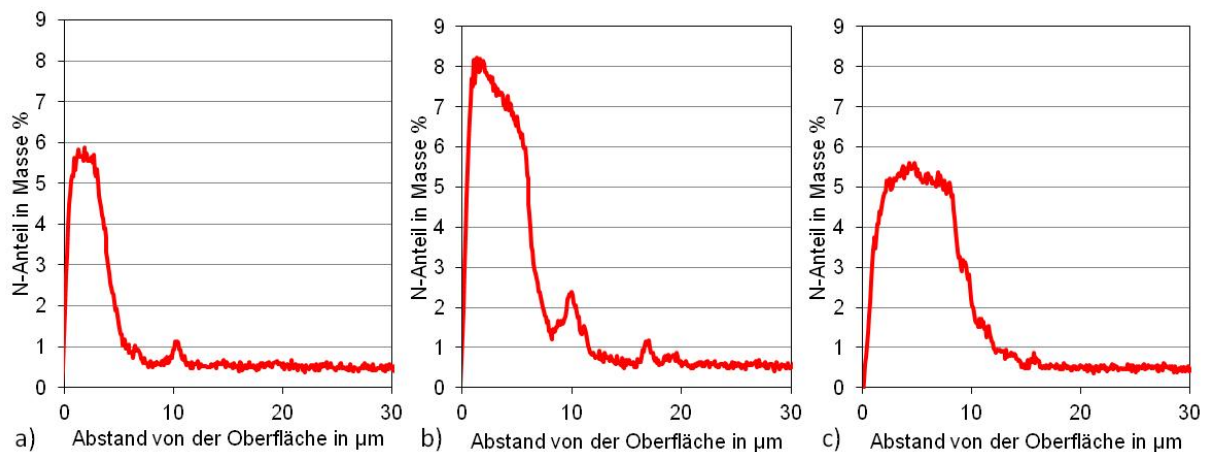


Bild 10. Stickstofftiefenverteilung der Randschichten: a) mit K_{N2} nitriert (Prozess 3, Probe RG29Z); b) mit $K_{N5/4}$ nitriert (Prozess 2, Probe RG18Z); c) mit $K_{N8/5}$ nitriert und in N_2 denitriert (Prozess 1, Probe RG27Z)

5.6 Ex-situ Kalibriermessungen

Bild 2b zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der Lage des Phasenmaximums auf der Frequenzachse und der Schichtdicke d_s besteht, so dass prinzipiell eine Kalibrierfunktion erarbeitet werden kann. Zu diesem Zweck wurden 12 polierte Proben bei zwei verschiedenen Nitrierkennzahlen und drei Nitrierdauern in einem industriellen Ofen gasnitriert, so dass sechs Randzonenzustände erzeugt wurden und pro Zustand zwei ("Zwillings")-Proben vorlagen. An sechs dieser Proben wurden ex-situ photothermische Phasenmessungen vorgenommen, während an den Zwillingsproben metallographische Bestimmungen der Verbindungsschichtdicke d erfolgten. Die gemessenen Phasenkurven sind in Bild 11 dargestellt. Die Lage der Phasenmaxima und die zugehörigen Verbindungsschichtdicken wurden als Punkte in einem weiteren Diagramm eingetragen (Bild 12a) und eine Trendlinie $d(x)$ ermittelt, die für in-situ gemessene Phasen als Kalibrierfunktion dienen soll. Die in-situ gemessenen Phasenkurven der drei Proben RG27Z, RG18Z und RG29Z wurden anschließend ausgewertet um die Entwicklung der Verbindungsschichtdicken abhängig von den Phasenmaxima bzw. von der Nitrierzeit zu bestimmen. Aus den Phasenkurven dieser Proben (vergl. Bild 6a, Bild 8a), (das Diagramm

von RG18Z ist nicht dargestellt) wurden die Positionen x ihrer Maxima ermittelt und mit der Kalibrierfunktion $d_s = 598.91 \cdot x^{-1,17}$ die Schichtdicken errechnet (Bild 12b). Die Unsicherheit von d_s wird auf etwa 1,5 μm geschätzt. Bild 12 zeigt, dass das Schichtwachstum im Nitrierverlauf verlangsamt und dass sich bei größeren K_N offenbar dickere Verbindungsschichten erzeugen lassen.

Die dargestellte Methode berücksichtigt zum jetzigen Zeitpunkt nicht, dass das Nitrieren mit deutlich unterschiedlichen Nitrierkennzahlen zu verschiedenen Kalibrierfunktionen führen kann, abhängig z.B. davon, ob in der Verbindungsschicht Poren entstehen (hier bei $K_N5/4$) oder nicht (hier bei K_N2). Entsprechend ist es nicht sinnvoll, die Kalibrierfunktion auf die während der Denitrierphase gemessenen Phasenkurven (siehe Bild 7a) anzuwenden.

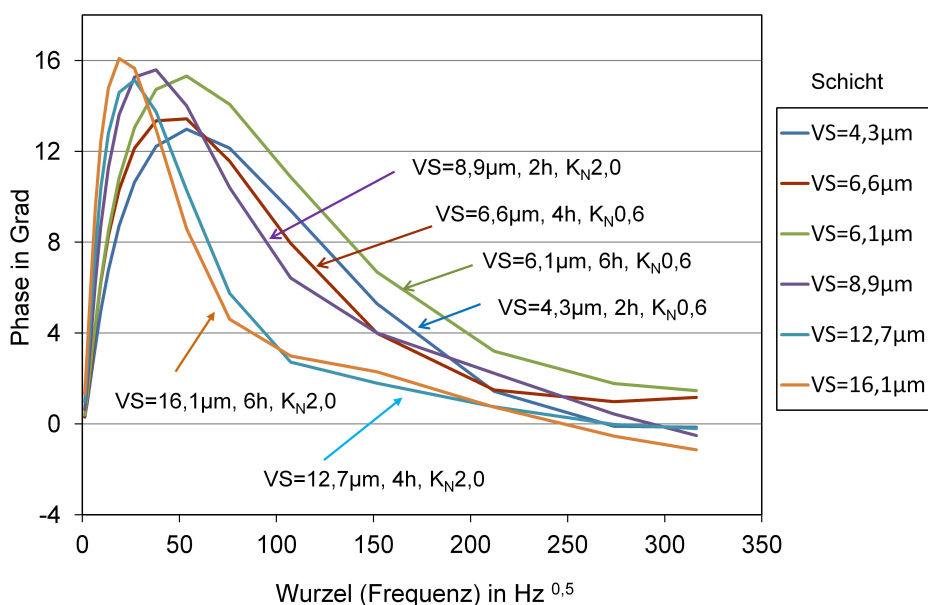


Bild 11. Ex-situ gemessene Phasenkurven der Proben mit den zugehörigen Dicken der Verbindungsschichten (VS), Nitrierdauern sowie Nitrierkennzahlen

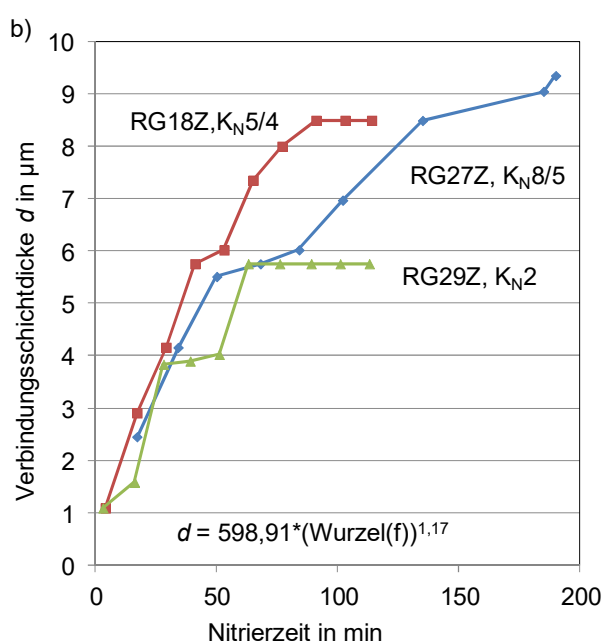
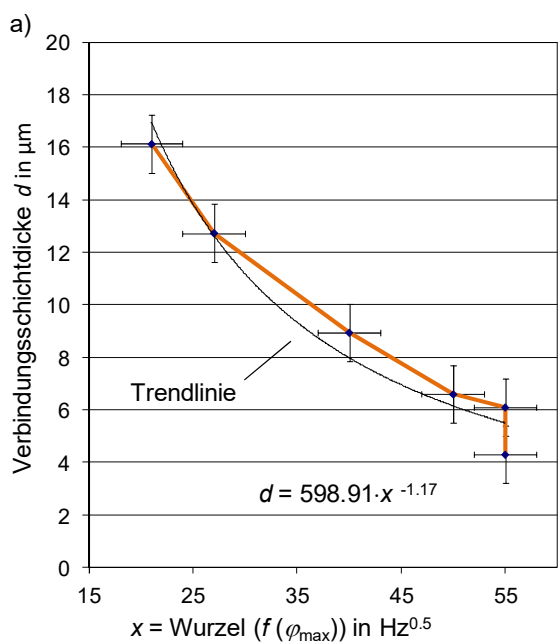


Bild 12. Kalibrierung: a) ex-situ gemessene Datenpunkte und eingeführte Kalibrierfunktion; b) Anwendung der Kalibrierfunktion auf in-situ gemessene Phasenkurven

6 Diskussion

Die photothermische Radiometrie wurde zum ersten Mal für die Untersuchung der Nitrierschichtentwicklung im Prozess eingesetzt. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde eindeutige Zusammenhänge zwischen der photothermischen Signale und der Entstehung und dem Wachstum der Verbindungsschicht reproduzierbar bestätigt. Die Entstehung von Phasenmaxima im Phasen-Frequenz-Diagramm korreliert über die Wärmeleitfähigkeit mit der Entstehung der Verbindungsschicht. Die Frequenzpositionen der Phasenmaxima korrelieren gut mit den Verbindungsschichtdicken. Anhand der Frequenzpositionen der Phasenmaxima lässt sich prinzipiell die Schichtdicke bestimmen. Anhand einer ex-situ ermittelten Kalibrierfunktion konnte erstmalig eine zeitabhängige Entwicklung von Verbindungsschichten verfolgt werden. Die photothermische Radiometrie kann außerdem eine Porenentstehung in der Verbindungsschicht während des Nitrierprozesses detektieren und somit dazu beitragen, die weitere Porenbildung durch rechtzeitiges Eingreifen in den Nitrierprozess zu unterbinden.

Es ist schon bekannt, dass die Gitterkonstanten der drei wichtigen Phasen, α -Eisen, γ' -Nitrid und ϵ -Nitrid in der Nitrierschichten von der Temperatur, der Stickstoffkonzentration bzw. von den Eigenspannungen beeinflusst werden. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in den Literaturstellen [23-25] mit ca. $13,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für α -Fe in 42CrMo4, $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für γ' -Nitrid und $22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für ϵ -Nitrid angegeben. Die Stickstoffkonzentration in der jeweiligen Phase kann sich aufgrund der entsprechenden Löslichkeitsbereiche ändern[25]. Aus den Literaturdaten und unter der Annahme, dass die Phasen in eigenspannungsfreiem Zustand vorliegen und dass die Stickstoffkonzentration in den Phasen konstant sind, können die Winkellagen der Röntgenbeugungslinien in Abhängigkeit von der Temperatur (Linien in Bild 13) berechnet werden. Zum Vergleich wurden die experimentellen Daten während des Prozesses und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur in Bild 13 (Symbole) eingetragen. Es ist zu bemerken, dass der Versuchswerkstoff kein reines Eisen sondern ein niedrig legierter Stahl 42CrMo4 ist und Eigenspannungen in den Phasen vorliegen können. Eigenspannungsmessungen wurden bei 550 °C vereinzelt durchgeführt und geringe Zugeigenspannungen (ca. 20 MPa) wurden aufgrund der Porenbildung in ϵ -Nitrid bei einem Prozess mit $K_N > 4$ ermittelt [8]. Druckeigenspannungen wurden außerdem in α -Eisen und γ' -Nitrid gemessen. Bei Raumtemperatur sind hohe Druckeigenspannungen (Tabelle 4) in allen drei Phasen vorhanden. Die gemessenen Beugungswinkel (Symbole in Bild 13) liegen bei Raumtemperatur unterhalb der Linien für niedrigere Stickstoffkonzentration. Sie nehmen mit steigender Nitrierkennzahl ab, was einer Zunahme der Netzebenenabstände entspricht. Die ermittelten Linienlagen von α -Eisen (Bild 13a) sind vor dem Nitrieren sowie auch nach dem Denitrieren, nah an der theoretischen Linie. Sie haben sich aufgrund des Nitrierens sowohl bei hoher Temperatur als auch nach anschließender Abkühlung bei Raumtemperatur nahezu parallel zu den berechneten Linien zu geringeren Werten verschoben. Dies deutet auf einen starken Einfluss des gelösten Stickstoffgehalts und der vorhandenen Eigenspannungen hin. Bei γ' -Nitrid und ϵ -Nitrid in Bild 13b,c liegen die Beugungswinkel für niedrigere Nitrierkennzahl über den berechneten Linien, während diese sich bei hoher Nitrierkennzahl zu niedrigeren Beugungswinkeln verschieben. Die experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeiten von γ' -Nitrid und von ϵ -Nitrid zeigen eine flachere Steigung als die theoretischen Berechnungen mit den Literaturwerten. Diese Ergebnisse können

entweder auf Veränderungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder auf die Bildung von Eigenspannungen hindeuten. Insbesondere ist es denkbar, dass hydrostatische Eigenspannungen II. Art in den jeweiligen Phasen auftreten, wie es bei gehärteten Stählen bereits nachgewiesen wurde [29]. Weitere Untersuchungen sind notwendig um diese Effekte genauer zu analysieren.

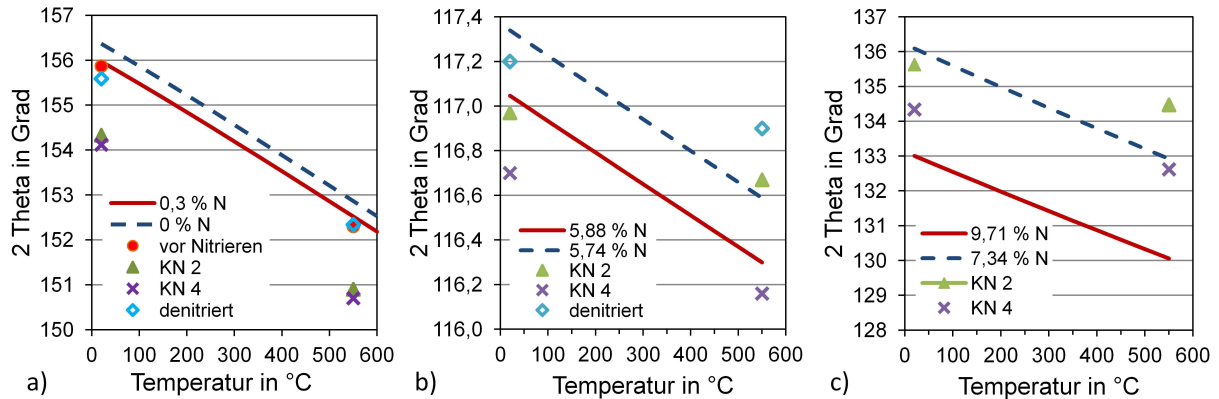


Bild 13. Berechnete Beugungswinkellagen (Linien) in Abhängigkeit der Temperatur und der Stickstoffkonzentration zusammen mit den experimentell ermittelten Werten (Symbole) von: a) $\alpha\{211\}$; b) $\gamma'\{220\}$; c) $\epsilon\{103\}$

Tabelle 4. Eigenspannungen (ES) in den Randschichten bei Raumtemperatur

| Netzebenen | Vor Nitrieren ES, MPa | Nitrieren K_N2 ES, MPa | Nitrieren K_N4 ES, MPa | Denitrieren ES, MPa |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| $\alpha\{211\}$ | -41 ± 7 | -523 ± 86 | -546 ± 76 | -179 ± 20 |
| $\gamma'\{200\}$ | - | -643 ± 135 | -1135 ± 169 | -497 ± 226 |
| $\epsilon\{103\}$ | - | -610 ± 52 | -300 ± 35 | - |

Bild 13 veranschaulicht die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen der drei Phasen. Sie nimmt in der Reihenfolge von γ' -Nitrid über ϵ -Nitrid bis α -Eisen zu. Deshalb sind die Druckeigenspannungen in den Nitriden im Wesentlichen, thermisch bedingt [7-9]. Mit zunehmender Nitrierkennzahl steigen die Druckeigenspannungen in γ' -Nitrid, während sie in ϵ -Nitrid abnehmen (Tabelle 4). Die geringeren Druckeigenspannungen in ϵ -Nitrid bei der Probe mit K_N4 können durch die Porenbildung in der Verbindungsschicht begründet werden [9]. Die Druckeigenspannungen der α -Phase in der Diffusionsschicht der Proben können wesentlich auf die Gitterdehnungen aufgrund des interstitiell gelösten Stickstoffs [10] und auf die fein ausgeschiedenen Nitride [26] zurückgeführt werden.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde ein photothermisches Messverfahren zur in-Prozess Messung von Nitrierschichten entwickelt und getestet. Dafür wurden zwei Messverfahren während eines Gasnitrierprozessen quasi-simultan angewendet und die röntgenografisch nachgewiesenen Nitrierphasen mit den photothermischen Messgrößen in Verbindung gebracht. Die Experimente wurden mit dem Stahl 42CrMo4 in einer selbst-entwickelten miniaturisierten Gasnitrierkammer durchgeführt.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die photothermische Radiometrie ein hohes Anwendungspotenzial für die Überwachung der Randschichtentwicklung im Prozess besitzt. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde eine Korrelation der photothermischen Signale mit der Entstehung und dem Wachstum der Nitrierschicht reproduzierbar bestätigt. Das Auftreten eines Phasenmaximums in einem Phasen-Frequenz-Diagramm korreliert über die Wärmeleitfähigkeit mit einer Entstehung der Verbindungsschicht. Die Position des Phasenmaximums verschiebt sich wiederum mit der Zunahme der Schichtdicke zu niedrigerer Frequenz, wodurch sich die Schichtdicke bestimmen lässt. Anhand von Kalibrierkurven konnten die photothermischen Signale genutzt werden, um erste quantitative Bestimmungen der Verbindungsschichtdicke während des Nitrierprozesses zu erzielen.

Anhand der photothermischen Phasen-Frequenz-Diagramme konnte man außerdem ableiten, dass die Zunahme der Phasenmaxima bei höherer Nitrierkennzahl gegenüber der niedrigeren Nitrierkennzahl mit der Zunahme der Stickstoffkonzentration und mit der Porosität im ϵ -Nitrid im Zusammenhang steht.

Beim Denitrieren verringert sich die Stickstoffkonzentration in den Nitriden und ϵ -Nitrid zersetzt sich im ersten Schritt in γ' -Nitrid. Im zweiten Schritt folgt die langsame Zersetzung des γ' -Nitrids in metallisches Eisen zusammen mit einer starken Porenbildung. Der erste Schritt hat zu geringfügiger Senkung der photothermischen Phasenmaxima geführt, während der zweite Schritt drastische Erhöhung der Phasenmaxima verursacht hat. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Poren einen wesentlich größeren Einfluss auf die Phasenmaxima als die Stickstoffkonzentration der Nitride ausgeübt haben. Weitere Untersuchungen werden in Zukunft notwendig, um diese Phänomene zu bewerten und zu quantifizieren.

Abschließend kann festgehalten werden, dass sich die Kombination der In-situ-Röntgendiffraktometrie mit der photothermischen Radiometrie, hervorragend geeignet ist, um die Randschichtentwicklung im Nitrierprozess zu erforschen. Die photothermische Radiometrie als Schichtsensor hat ein hohes Anwendungspotenzial für industrielle Praxis. Weitere Entwicklungsschritte sind jedoch erforderlich, um die Methode abzusichern und praxistauglich zu machen.

Acknowledgements

The IGF Project 18306 N of the research association Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e.V. (AWT) was funded by the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy through the AiF within the framework of Industrial Common Research Program (IGF), and the authors gratefully acknowledge the financial support.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18306 N der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert, und die Autoren bedanken sich für die finanzielle Förderung ausdrücklich.

Literatur

1. Eckstein, H.-J.: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1987)
2. Pietzsch, S.; Böhmer, S.: Erscheinungsformen der Porosität nitridischer Verbindungsschichten. HTM 49 (1994) 3, 168-175
3. Dong, J.; Gläbe, R.; Mehner, A.; Mayr, P.; Brinksmeier, E.: Verfahren zur Mikrozerspanung von metallischen Werkstoffen. Deutsches Patent DE 10333860A1, 2003, United States Patent US7582170B2, 2009
4. Liedtke, D.; Altena, H.: Über die Prozessregelung beim Gasnitrieren und -nitrocarburieren in der Praxis. ATTT-AWT-SVW-VWT-Tagung „Nitrieren“, Aachen, DE, 10.-12. Apr, (2002), 351-367
5. Haase, B.: Qualitätssicherung in der Oberflächentechnik. Qualifizierungsinitiative Oberflächentechnik - Qualifizierungsnetze im Norden Deutschlands; Tagungsband des VDI-TZ und der TuTech am 20.02.2001 in Hamburg. Düsseldorf, Oktober 2001, ISSN 1438-1389, 49-68
6. Klümper-Westkamp, H., IWT Bremen: Verfahren zur Erfassung des Randschichtzustandes von Körpern. Deutsches Patentamt, DE3821535A1, (1989)
7. Kreft, U.; Hoffmann, F.; Hirsch, T.; Mayr, P.: Formation of Residual Stresses in Compound Layer during Gas Nitriding Measured by In-situ Technique. Surface Engineering 11 (1995) 1, 61-65
8. Günther, D.; Hoffmann, F.; Hirsch, T.: Entstehung und Ursachen von Eigenspannungen beim Gasnitrieren chromlegierter Stähle. HTM 59 (2004) 1, 18-27
9. Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J.: Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens und des Gas- und Salzbadnitrocarburierens. HTM 47 (1992) 1, 5-13
10. Oettel, H.; Ehrentraut, B.: Makroskopische Eigenspannungen in der Verbindungsschicht gasnitrierter Stähle. HTM 40 (1985) 4, 183-187
11. Goch, G.; Schmitz, B.; Geerkens, J.; Karpuschewski, B.; Reigl, M.; Sprongl, P.; Ritter, R.: Review of Non-Destructive Measuring Methods for the Assessment of Surface Integrity: A Survey of New Measuring Methods for Coatings, Layered Structures and Processed Surfaces. Precision Engineering 23 (1999), 9–33
12. Kruse, D.; Prekel, H.; Goch, G.: Automated Photothermal Detection of Burning and Hardening Depth. Proceedings of the 9th International Conference on Infrared Sensors & Systems, Nürnberg (2006), 341-345
13. Seidel, U.: Quantitative Auswertung photothermischer Messungen zur Erkennung und Charakterisierung von Inhomogenitäten in Festkörpern. Dissertation. Universität Jena (1996)
14. Hoffmann, F.; Zoch, H.-W.: Erzeugung diamantbearbeitbarer Randschichten von Stählen durch multisensorgeregelte Nitrocarburierprozesse. In: Prozessketten zur Replikation komplexer optischer Komponenten. Transregionaler Sonderforschungsbereich TR4 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Abschlussbericht (2012), 253-276
15. Goch, G.: Zerstörungsfreie Randzonenanalyse von Freiformflächen und strukturierten Oberflächen. In: Prozessketten zur Replikation komplexer optischer Komponenten. Transregionaler Sonderforschungsbereich TR4 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Abschlussbericht (2012), 389-412
16. Carslaw, H.S., Jaeger, J.C.: Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press, U.S.A. (1959)
17. Rosencwaig, A: Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. Wiley, New York (1980)

18. Bennett Jr, C.A.; Patty, R.R.: Thermal Wave Interferometry: A Potential Application of the Photoacoustic Effect. *Applied Optics* 22 (1982) 1, 49 - 54
19. Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C.: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, (2009), ISBN 978-3-8351-0166-1, 978-3-8349-9434-9 (Online)
20. Epp, J.: X-ray diffraction techniques for material characterization: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Huebschen, G.; Altpeter, I.; Tschuncky, R.; Herrmann, H.-G. (Eds), Woodhead publishing, 2016, 81 - 124, ISBN: 978-0-08-100040-3
21. Schlaak, U.; Hirsch, T.; Mayr, P.: Röntgenografische in-situ-Messungen zum thermischen Eigenspannungsabbau bei erhöhter Temperatur. *HTM* 43 (1988) 2, 92-101
22. Rietveld, H. M.: A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969), 65-71, <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
23. Richter, F.: *Physikalische Eigenschaften von Stählen und ihre Temperaturabhängigkeit: Polynome und graphische Darstellungen*. Verl. Stahleisen, (1983), Düsseldorf.
24. Somers, M. A. J.; Mittemeijer, E. J.: Development and Relaxation of Stress in Surface Layers; Composition and Residual Stress Profiles in γ' -Fe₄N_{1-x} Layers on α -Fe Substrates. *Metallurgical Transactions A*, 21 (1990) 1, 189–204, doi:10.1007/BF02656436
25. Rozendaal, H. C. F.: *The Influence of Nitriding on the Microstructure and Stress State of Iron and Steel*. Dissertation, TH Delft, (1985)
26. Tietz, D; Härtel, M: Untersuchungen zur Eigenspannungsausbildung in gasnitrierten Werkstoffen. *Neue Hütte* 29 (1984), 458-461
27. Wriedt, H.A.; Gokcen, N.A.; Nafziger R.H.: „The Fe-N (Iron-Nitrogen) System“, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987) 4, 355-377
28. Madelung, O.W.: *Oberflächenanalyse*, VDI Verlag; Düsseldorf, (1989)
29. Epp, J.: Effects of Hydrostatic 2nd Kind Residual Stresses and of Carbon Partitioning During Martensitic Quenching of Low Alloy Steel, *Materials Research Proceedings*, Vol. 2, 283-288, 2017