

**Randzonenmodifikation
von Fe-Basiswerkstoffen
auf Grundlage
einer Lichtbogenbehandlung**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl. Wirt. -Ing. (FH), Christoph Birr
aus
Braunschweig

Tag des Kolloquiums: 19.05.2016

Referent: Prof. Dr. -Ing. habil. Mirko Schaper

Korreferent: Prof. Dr. -Ing. Gerson Meschut

I. Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover und wurde im Rahmen des SFB Transregio 73 „Umformtechnische Herstellung von komplexen Funktionsbauteilen mit Nebenformelementen aus Feinblechen - Blechmassivumformung“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Herrn Prof. Dr. -Ing. habil. Mirko Schaper, dem langjährigen Oberingenieur des IW und Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffkunde der Universität Paderborn, gilt mein besonderer Dank für die fachliche und freundschaftliche Unterstützung während meiner Zeit am Institut sowie für die Möglichkeit mein Promotionsvorhaben an seinem Lehrstuhl abschließen zu können.

Herrn Prof. Dr. -Ing. Gerson Meschut danke ich für die Übernahme des Korreferats, Herrn Prof. Dr. -Ing. Werner Homberg für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser für die fachfremde Begleitung der Prüfung.

Weiterhin Bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen, den studentischen Hilfskräften, den Technikern, den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Metallographie und der Analysentechnik des Instituts für Werkstoffkunde, für die Unterstützung während der Ausführung und Auswertung der experimentellen Arbeiten.

Mein ganz besonderer Dank gilt hierbei Frau Dr. Yana Lizunkova, Herrn Dr. Marc Nowak †, Herrn Dr. Kai-Peter Hoyer, Herrn Dr. Sascha Grydin, Herrn Dr. Martin Kussike, Herrn Dipl. -Ing. Steven Dinkel, Herrn Dr. Florian Nürnberger und Herrn Dipl. -Ing. Patrick Weber für die freundschaftliche und fachliche Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden, für die uneingeschränkte Unterstützung in Rat und Tat, bei den bisherigen Wegabschnitten meines Lebens.

Hannover, im Mai 2016



Christoph Birr

II. Kurzzusammenfassung

Das Nitrieren zählt zu den thermochemischen Wärmebehandlungsverfahren und zielt darauf ab, die Verschleißbeständigkeit, das Festigkeitsverhalten und die Korrosionsbeständigkeit von Fe-Basiswerkstoffen zu erhöhen. Hierbei beruht die Härtesteigerung nicht auf der Bildung von Martensit, sondern auf der Diffusion und Einlagerung von Stickstoffatomen im Metallgitter. Der stetig steigende Wettbewerbsdruck führt zum Bedarf an umweltverträglichen und kostengünstigen Nitrierverfahren, welche zudem noch beanspruchungsgerecht lokal eingesetzt werden können. Anforderungen, wie Atmosphärenbedingungen und partielle belastungsorientierte Beeinflussung der Werkstoffoberfläche, ohne diese aufzuschmelzen, führen zum Inhalt dieser Arbeit. Dabei wird unter Zuhilfenahme eines stickstoffbeladenen Plasmalichtbogens eine lokale Behandlung von Fe-Basiswerkstoffen thermochemisch durchgeführt.

Schlagwörter: nitrieren, weiße Schichten, Randzonenmodifikation,
das Zweistoffsystem Eisen/Stickstoff, Plasmalichtbogen,

III. Abstract

Nitriding is counted among the thermochemical heat treatment techniques and aims to increase the abrasive-, strength- and corrosion characteristics of iron based materials. The increase of hardness is not based on the formation of martensite but rather on the incorporation of nitrogen atoms in the metal lattice. The steady increasing competitive pressure results in the demand of an environmentally compliant and economic nitriding techniques, which can furthermore deployed local. Demands such as atmospheric conditions and fractional load-dependent interaction of the material surface, without melting on the surface, are the content of this thesis. The material surface is thereby treated with the aim of a nitrogen loaded plasma-arc aiming at a fractional and thermochemical treatment of iron based materials.

Keywords: nitriding, white etching areas, surface zone modification,
the binary system iron/nitrogen, plasma arc,

IV. Veröffentlichungen

Hassel, T.; Birr, Chr.; Bach, Fr. -W. Surface zone modification by atmospheric-plasma-nitriding (APN) with the aid of the transmitted plasma-arc; Key Engineering Materials Vol. 438 (2010); p 147-154

Bach, Fr. -W.; Hoyer, P.; Birr, Chr.; Jendras, M.; Hassel, T. (2010)

Konstruktion, Herstellung, Prüfung und Handhabung langzeitstabiler Gebinde zur sicheren Lagerung von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen : Schlußbericht – Leibniz Universität Hannover; Institut für Werkstoffkunde - Hannover/Garbsen

Hassel, T.; Lizunkova, Y.; Birr, C.; Bach, F.: Structure and properties of surface zone of high-speed steel 1.3343 after atmospheric plasmanitriding. In: State Key Laboratory of Advanced and joining, HIT (Hrsg.): (2011), Harbin, China: the 11th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, S. 50-51

Hoyer, P.; Hassel, Th.; Birr, C.; Jendras, M.; Bach, Fr.-W.; Grunau, H. (2011):

Korrosionsschutzgerechte Konstruktion und Handhabung langzeitstabiler Behälter für die Lagerung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle, KTG Kerntechnische

Gesellschaft e.V. (Hg.): KONTEC 2011 10. Internationales Symposium

"Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle". 10. Statusbericht des BMBF „Stilllegung und Rückbau kerntechnischer Anlagen“, S. 622–628.

Hoyer, P.; Hassel, Th.; Hübsch, C.; Birr, C.; Jendras, M.; Bach, Fr.-W. (2011):

Einsatz innovativer Fügetechnologien und korrosionsschutzgerechter Designs an 200-I-Gebinden zur sicheren Lagerung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle, atw-International Journal for Nuclear Power 56 (10), S. 553–558

Birr, C.; Reimche, W.; Maier, H.J; Bach, Fr.-W.; Olfermann, T.; Matzke, M.; Meschut, G.; Hahn, O.; Ahnert, M.; Broschwitz, E.; Kraus, C.; Neugebauer, R. (2012): Lokale Konditionierung von presshartem Vergütungsstahl für das Hybridfügen von Mischbaustrukturen, In: FOSTA-EFB-DVS (Hg.): Gemeinsame Forschung in der mechanischen Fügetechnik. 2. Fügetechnisches Gemeinschaftskolloquium 2012, Paderborn; S. 59–71.

V. Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
A	Atomart
A	Lichtbogenstrom
A_0	Fläche
Abb.	Abbildung
AC	alternating current (Wechselstrom)
a	Abstand zwischen Brenner und Substratoberfläche
a_{cub}	cubischer Zellparameter a
a_{hex}	hexagonaler Zellparameter a
Al	chemisches Formelzeichen für Aluminium
a_{orth}	orthorombischer Zellparameter a
Ar	chemisches Formelzeichen für Argon
Ar^+	chemisches Formelzeichen für einfach ionisiertes Argon
Ar^{+++}	chemisches Formelzeichen für mehrfach ionisiertes Argon
α_0	Rekombinationskoeffizient
b_{orth}	orthorombischer Zellparameter b
bzw.	beziehungsweise
CALPHAD	Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
c_{hex}	hexagonaler Zellparameter c
CLIN	Controlled Liquid Ionic Nitriding
Co	chemisches Formelzeichen für Kobalt
CO_2	chemisches Formelzeichen für Kohlenstoffdioxid
c_{orth}	orthorombischer Zellparameter c
Cr	chemisches Formelzeichen für Chrom
Cu	chemisches Formelzeichen für Kupfer
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
d	Diagonale bei der Vickershärteprüfung
d_{hkl}	Netzebenenabstand
D	Debye-Länge
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Diffusionskonstante
DC^+	direct current (Gleichstrom mit Ionenbewegung zum Probenoberfläche)

DC-	direct current (Gleichstrom mit Ionenbewegung zur Elektrode)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
dmA	Stoffmenge A
e-	Elektron
eV	Elektronenvolt
E	Streckenenergie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
F	Kraft nach Newton
FN	Normalkraft
FR	Reibkraft
Fe	chemisches Formelzeichen für Eisen
Fe ₃ O ₄	chemisches Formelzeichen für Magnetit
F&E	Forschung und Entwicklung
GID	grazing incidence diffraction
H ₂	chemisches Formelzeichen für molekularen Wasserstoff
H	chemisches Formelzeichen für atomaren Wasserstoff
H ⁺	chemisches Formelzeichen für einfach ionisierten Wasserstoff
H ⁺⁺⁺	chemisches Formelzeichen für mehrfach ionisierten Wasserstoff
H ₂ O	chemisches Formelzeichen für Wasser
hdp	hexagonal dichte Packung
He	chemisches Formelzeichen für Helium
HNO ₃	chemisches Formelzeichen für Salpetersäure
HV	Härte nach Vickers
J	Joule
K	absolute Temperatur in Kelvin
Kap	Kapitel
kfz	kubisch flächenzentriert
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
KN	Nitrierkennzahl
krz	kubisch raumzentriert
KSS	Kühlschmierstoff
K ₂ S	chemisches Formelzeichen für Kaliumsulfid
M	Drehmoment

mm	Millimeter
Mn	chemisches Formelzeichen für Mangan
Mo	chemisches Formelzeichen für Molybdän
N ₂	molekularer Stickstoff
N	atomarer Stickstoff
N ⁺	einfach ionisierter Stickstoff
N ⁺⁺⁺	mehrfach ionisierter Stickstoff
NaCl	chemisches Formelzeichen für Natriumchlorid
n _e	Elektronenkonzentration
NH ₃	chemisches Formelzeichen für Ammoniak
NhT	Nitrierhärte tiefe
Ni	chemisches Formelzeichen für Nickel
n _i	Ionenkonzentration
nm	Nanometer
η _{LB}	Lichtbogenwirkungsgrad
n ₀	Neutralgaskonzentration
O ₂	chemisches Formelzeichen für molekularen Sauerstoff
O	chemisches Formelzeichen für atomaren Sauerstoff
O ⁺	chemisches Formelzeichen für einfach ionisierten Sauerstoff
O ⁺⁺⁺	chemisches Formelzeichen für mehrfach ionisierten Sauerstoff
p	Flächenpressung
P	Lichtbogenleistung
PE	Primärelektronen
PLTG	partielles lokales thermisches Gleichgewicht
ppm	parts per million
PVD	physical vapour deposition
Q	Wärmeeinbringung
Q	Aktivierungsenergie
r	Radius
RT	Risstiefe
R _z	Oberflächenrauheit
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	Fläche

SE	Sekundärelektronen
SFB TR/73	Sonderforschungsbereich Transregio 73
SiC	Siliziumcarbid
t	Zeit
t _{diff}	Diffusionszeit
Ti	chemisches Formelzeichen für Titan
Tab.	Tabelle
U	Lichtbogenspannung
µm	Mikrometer
v	Relativbewegung zwischen Brenner und Substratoberfläche
V	Volt
V	chemisches Formelzeichen für Vanadium
v	Beugungswinkel
Verg.	Vergrößerungsfaktor
vgl.	vergleiche ...
W	chemisches Formelzeichen für Wolfram
Wa	Anregungsenergie
WDX	wellenlängendispersive Analyse
WEZ	Wärmeeinflusszone
WEZB	Breite der Wärmeeinflusszone
WEZT	Tiefe der Wärmeeinflusszone
WIG	Wolfram-Inert-Gas
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WSB	Breite der weißen Schichtlinse
WST	Tiefe der weißen Schichtlinse
Zn	chemisches Formelzeichen für Zinn
ZnS	chemisches Formelzeichen für Zinnsulfid (Zinnblende)
X	Ionisationsgrad

VI. Inhaltsverzeichnis

I. Vorwort

II. Kurzzusammenfassung

III. Abstract

IV. Veröffentlichungen

V. Abkürzungsverzeichnis

VI. Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Historischer Überblick	3
3. Stand von Wissenschaft und Technik	5
3.1 <i>Plasmaphysikalische Grundlagen</i>	5
3.1.1 Definition von Plasmen	6
3.1.2 Grundbegriffe der Plasmaphysik	7
3.1.3 Ionisationsgrad (Eggert-Saha-Gleichung)	9
3.2 <i>Plasmalichtbogen</i>	13
3.3 <i>Mechanismus des technischen Nitrierprozesses</i>	21
3.4 <i>Stickstoffdiffusion</i>	22
3.5 <i>Wachstum einer Nitrierschicht</i>	26
3.6 <i>Nitrier- und Nitrocarburierverfahren in industrieller Anwendung</i>	28
3.6.1 Plasmanitrieren im Niedervakuumofen (Glimmnitrieren, Ionitrieren)	28
3.6.2 Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren	31
3.6.3 Salzbadnitrocarburieren	32
3.7 <i>Nitrierverfahren im F&E Stadium</i>	35
3.7.1 Lasernitrieren	35
3.7.2 Atmosphärisches Plasmanitrieren	36
3.8 <i>Eigenschaften, Struktur und Bildung weißer Schichten</i>	37
4. Das Zweistoffsystem Eisen/Stickstoff	39
4.1 <i>Stickstoff-Austenit (γ) und Stickstoff-Martensit (α')</i>	45
4.2 α'' -Fe ₁₆ N ₂	46
4.3 γ' -Fe ₄ N	47
4.4 ϵ' -Fe ₃ N	48
4.5 ϵ -Fe ₃ N _{1,25}	49
4.6 ξ -Fe ₂ N	51
4.7 <i>Carbonitrid Fe₃(N,C)_{1,35}</i>	53
4.8 γ'' -FeN _{0,63} und γ''' -FeN _{0,65}	53
5. Aufgabenstellung und Zielsetzung	55
6. Versuchsaufbau	57

7. Analytisch methodische Vorgehensweise.....	60
7.1 <i>Metallographische und mechanische Schichtanalyse.....</i>	60
7.1.1 Ätztechniken und Lichtmikroskopie.....	60
7.1.2 Mikrohärteprüfung nach Vickers.....	62
7.2 <i>Analysentechnik.....</i>	64
7.2.1 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA).....	64
7.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	66
7.3 <i>Verschleißuntersuchungen.....</i>	67
7.3.1 Stift-Scheibe Versuch.....	67
8. Versuchsdurchführung.....	68
8.1 <i>Versuchswerkstoffe und Probenvorbereitung.....</i>	68
8.2 <i>Bestimmung der Prozessparameter.....</i>	70
8.2.1 „kalter“ nicht übertragener Plasmalichtbogen.....	70
8.2.2 übertragener Plasmalichtbogen (DC+/DC-).....	73
9. Experimentelle Ergebnisse	75
9.1 <i>Oberflächenbehandlung mittels „kalten“ nicht übertragenem Lichtbogen.....</i>	75
9.1.1 Einfluss der Behandlungswiederholrate	75
9.2 <i>Oberflächenbehandlung mittels übertragenem Lichtbogen (DC+/DC-).....</i>	78
9.2.1 Prozessparameter für den DC+ Prozessmodus.....	78
9.2.2 Prozessparameter für den DC- Prozessmodus.....	79
9.2.3 Einfluss der Oberflächenrauheit auf das Prozessergebnis.....	81
9.2.4 Auswirkung des gewählten Düseninnendurchmessers.....	82
9.2.5 Einfluss der Behandlungswiederholrate auf den Schichtaufbau.....	87
9.2.6 Ausbildung von Sondernitridstrukturen an der Substratoberfläche	93
9.2.7 Tribologisches Verhalten der erzeugten Schichten	94
10. Diskussion der Ergebnisse	97
10.1 <i>Oberflächenbehandlung mittels „kaltem“ nicht übertragenem Lichtbogen.....</i>	97
10.2 <i>Oberflächenbehandlung mittels übertragenem Lichtbogen (DC+/DC-).....</i>	98
11. Zusammenfassung	
VI. Literaturverzeichnis	
VII. Lebenslauf	

1. Einleitung

Die Wärmebehandlung ist ein unverzichtbares Fertigungsverfahren zur Optimierung des Gefüges und der daraus resultierenden Fertigungs- und Gebrauchseigenschaften von Werkstoffen und Bauteilen. [DIN EN 8580] Das Nitrieren zählt zu den thermochemischen Randschichtbehandlungsverfahren und zielt darauf ab, die Korrosions- und Verschleißbeständigkeit hochbeanspruchter Bauteile zu erhöhen. Diese thermochemische Randzonenmodifikation erfolgt bei Temperaturen unterhalb der A_{c1} -Temperatur. [Bar08] Die durch die Entwicklung der Mikroelektronik in den 50er Jahren einsetzende wissenschaftlich technische Revolution führte auch in der Wärmebehandlung zu tief greifenden Veränderungen. [Spi04]

In der industriellen Praxis haben sich bis zum heutigen Zeitpunkt drei Nitrier- bzw. Nitrocarburierverfahren etabliert. Diese sind das Gasnitrieren, das Salzbadnitrocarburieren und das Plasmanitrieren im Niedervakuum (Glimmnitrieren, Ionitrieren).

Darüber hinaus sind auch noch eine Reihe von Sondernitrierverfahren entwickelt worden, die sich entweder noch im Forschungsstadium befinden oder aufgrund ihres hohen Medienverbrauches oder negativer Umweltverträglichkeit nicht in der industriellen Anwendung durchsetzen konnten. [Lie07c]

Bis auf eine Ausnahme, das Lasernitrieren, haben diese Verfahren den Nachteil, dass eine lokal begrenzte Randzonenmodifikation nur durch einen hohen Aufwand realisiert werden kann. Dabei müssen Bauteilregionen, welche nicht nitriert bzw. carbonitriert werden sollen durch Abdeckpasten oder Kappen vor dem Prozessmedium geschützt werden. Des Weiteren ist für diese Verfahren ein hoher anlagentechnischer Aufwand notwendig. Mit dem Ziel der lokal begrenzten, thermochemischen Randzonenmodifikation wurde im Rahmen des SFB 300 „Werkzeuge und Werkzeugsysteme“ von *D. Linse* ein Verfahren entwickelt, welches eine partielle Aufstickung unter atmosphärischen Bedingungen ermöglicht. [Lin93][Doe95] Beim atmosphärischen Plasmanitrieren (APN) wird auf Grundlage einer Plasmalichtbogenbehandlung Stickstoff in die Randzone des Werkstoffes eingebracht. In der Arbeit von *D. Linse* wurde die Werkstoffoberfläche mit einem Plasmalichtbogen im negativ gepolten direct current (DC-) Betrieb aufgeschmolzen. Da in der schmelzflüssigen Phase die Löslichkeit für Stickstoff erheblich höher ist als im festen Zustand, wurde eine hohe Stickstoffkonzentration in der Randzone eines Warmarbeitsstahls erreicht. [Lin93] Ein anderer Ansatz zum Nitrieren durch Einsatz

eines Plasmalichtbogens wird u.a. in der Arbeit von *S.C. Mishra* vorgestellt. Hierbei wurde ein spezieller Nitrierofen entwickelt der eine indirekte Lichtbogenbehandlung ermöglicht und ebenfalls unter atmosphärischen Bedingungen arbeitet. [Mis01]

Der Bedarf an einem umweltverträglichen, kostengünstigen und schnellen Nitrierverfahren, welches zudem noch beanspruchungsgerecht lokal eingesetzt werden kann, führt neben Anforderungen, wie einer einfachen Handhabung, Atmosphärenbedingungen und partielle belastungsorientierte Beeinflussung der Werkstoffoberfläche, ohne die Randzone im Arbeitsbereich aufzuschmelzen, zur Aufgabenstellung und zum Ziel dieser Arbeit. (Vgl. Kap. 5)

In der vorliegenden Arbeit werden die Forschungen von *D. Linse* aufgegriffen und versucht das atmosphärische Plasmanitrieren (APN) dahingehend weiter zu entwickeln, das eine lokal begrenzte Stickstoffeinbringung unter atmosphärischen Bedingungen erreicht wird, ohne die Randzone im Arbeitsbereich aufzuschmelzen. Dabei beruht die Einbringung von Stickstoff in die Randzone nicht auf einem Umlegieren der Randzone, sondern basiert auf Diffusionsprozessen an der Werkstoffoberfläche. Zu diesem Zweck werden ein "kalter" nicht-übertragener Plasmalichtbogen als auch ein übertragener Plasmalichtbogen in verschiedenen Betriebsmodi eingesetzt. In einer ersten Versuchsreihe wird die Arbeit von *D. Linse* nachgestellt und eine metallographisch analytische Methodik erarbeitet. [Has10] [Has11] Für den nicht-übertragenden Plasmalichtbogen wird die Stromquelle modifiziert, um die Plasmatemperatur zu erhöhen. (Vgl. Kap. 8.2.1) Anschließend wird in Dauerversuchen die Nutzbarkeit des nicht-übertragenen Plasmalichtbogens zum Nitrieren unter atmopsphärischen Bedingungen an zwei verschiedenen Werkstoffen untersucht. (Vgl. Kap. 9.1) Bei dem übertragenen Plasmalichtbogen werden zwei Betriebszustände im „direct current“-Betrieb (DC+/DC-) untersucht. Für die verschiedenen Betriebszustände werden Parameterstudien durchgeführt, um entsprechende Prozessfenster für eine möglichst hohe Stickstoffbeladung des Plasmalichtbogens zu ermitteln. (Vgl. Kap. 8.2.2) Anschließend werden Dauerversuche an zwei verschiedenen Werkstoffen durchgeführt, um Aussagen über den Grad der Aufstickung über die Behandlungsdauer machen zu können. Anschließend werden die erzeugten Schichten metallographisch präpariert und der erarbeiteten analytischen Methodik zugeführt. Die erzeugten Schichten werden kontinuierlich mit konventionellen Nitrierschichten verglichen, um eine entsprechende Validierung der Ergebnisse durchführen zu können. (Vgl. Kap. 7)

2. Historischer Überblick

Bereits aus dem Altertum ist bekannt, dass zur Zeit des Mittelalters sowohl die Kunst des Härtens von Stahl als auch die Randschichthärtung beherrscht wurden. Eine um 1125 entstandene Handschrift des Benediktinermönches *Theophilus Presbyter*, welche um 1770 bis 1774 von *Lessing* in der Bibliothek des *Herzogs von Braunschweig zu Wolfenbüttel* entdeckt wurde, berichtet davon, wie zu dieser Zeit die Wärmebehandlung von Fe-Basiswerkstoffen durchgeführt wurde. [Bre87] *Theophilus* berichtet in dem dritten Buch der „*De Diversis Artibus*“ über die Herstellung von Werkzeugen für Goldschmiede, wobei große und mittlere Feilen aus Stahl gefertigt und wärmebehandelt wurden. Demnach wurden die Feilen um sie vor dem Entkohlen zu schützen, zum Erwärmen in Schmiedefeuer durch ein Härtepulver bestehend aus Hornkohle und Salz eingebettet, anschließend gleichmäßig in Wasser abgelöscht (gehärtet) und über dem Feuer getrocknet (angelassen).

Des Weiteren schreibt *Theophilus*:

... „*Fertige auf ähnliche Weise auch kleine (Feilen) aus weichem Eisen, und härte folgendermaßen: Nachdem der Hieb mit dem Hammer, mit dem Meißel oder mit dem Messer eingehauen wurde, bestreiche sie mit altem Schweinefett, umwickle sie mit Riemchen, geschnitten von Bockleder, und umbinde diese mit einem Leinenfaden. Danach umhülle sie einzeln mit durchgeknetetem Ton, die Angel aber lasse unbedeckt. Sobald sie getrocknet sind, stecke sie ins Feuer und blase kräftig, bis das Leder verbrennt. Ziehe sie rasch aus dem Ton und lösche sie gleichmäßig in Wasser ab, nimm sie heraus und trockne sie am Feuer*“... [Bec91]

Nach unserer heutigen Terminologie entspräche dieses Verfahren dem Carbonitrieren mit anschließendem Anlassen. Auffällig ist auch, dass schon zu dieser Zeit zwischen groben Werkzeugen aus härtbarem Stahl und bruchempfindlichen Werkzeugen aus weichem Eisen, welche anschließend randschichtgehärtet wurden, unterschieden wurde. Das zeugt davon, dass bereits in diesem Zeitalter die optimale Nutzung kohlenstoff- und stickstoffhaltiger tierischer Substanzen zum Schutz feinschneidiger Werkzeuge vor dem Entkohlen beim Härten bzw. ein Aufkohlen von weichem Eisen beherrscht wurde. Noch im Jahre 1881 erschienen die Rezepturen des *Theophilus* in dem Werk „Das Härten von Stahl in Theorie und Praxis“ des Autors *F. Rieser*. [Rei81]

Die wissenschaftliche Interpretation dieser Wärmebehandlungserkenntnisse blieb dem 20. Jahrhundert vorbehalten. Die Wirksamkeit von Kohlungsmitteln für die

Einsatzhärtung stand noch vor 100 Jahren im Mittelpunkt weitreichender experimenteller Untersuchungen, wobei die alten Erkenntnisse, dass tierische Substanzen, aufgrund ihres Stickstoffgehaltes, weit bessere Ergebnisse aufweisen als Holzkohle, bestätigt wurden. [Spi04]

G. S. Scott gab 1907 eine erste wissenschaftliche Interpretation zum Einfluss des Stickstoffs auf die Einsatzhärtung ab. Er folgerte, dass Stickstoff zu den Elementen gehöre, welche Eisen in den γ -Zustand bringen oder erhalten. Da das γ -Eisen den Kohlenstoff besser aufnehmen kann als das α -Eisen, könne der Einfluss des Stickstoffs auf das Anfangsstadium der Einsatzhärtung erklärt werden. [Sco07]

In den Jahren 1911/12 wurde die Aufmerksamkeit, aufgrund der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, auf die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Eisen gelenkt. [Mit51]

In den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde diese Entdeckung neu aufgegriffen. Es zeigte sich, dass Wasserdampf im Ammoniak eine beschleunigende Wirkung auf das Wachstum von Nitrierschichten hat, was zur Entwicklung des Gasoxinitrierens führte. [Eck68]

Die führenden Industriestaaten brachten dieses Verfahren schnell in weitem Umfeld zur Anwendung. Physikalisch- chemische Grundlagen des Nitrierens als auch anwendungstechnische Fragen waren Gegenstand der Forschungen. [Spi04]

Speziell in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelte sich ein breites Spektrum an Verfahrensvarianten des Nitrierens, was für den Anwender kaum noch zu überblicken war. Auf dieser Grundlage war eine technisch begründete Verfahrensauswahl mit dem Ziel einer optimalen Ausschöpfung des breiten Eigenschaftsspektrums zur Optimierung der Eigenschaften von Bauteilen sehr schwierig. Eine Lösung für diese Problematik bietet H.J. Spies. Er beschreibt das „kontrollierte Nitrieren“ als eine wissenschaftlich fundierte Bauteilbehandlung. [Spi04] Das kontrollierte Nitrieren geht von den lebensdauerbegrenzenden Wirkungen der Bauteilbeanspruchung und den sich daraus ergebenden Anforderungen an den beanspruchungsgerechten Aufbau des Randschichtverbundes aus. Auf Grundlage der Kenntnisse über das Nitrierverhalten von Bauteilen können Behandlungsbedingungen sowie Anforderungen an die chemische Zusammensetzung des Grundwerkstoffes als auch an seinen Wärmebehandlungszustand definiert werden. [Spi04]

3. Stand von Wissenschaft und Technik

3.1 Plasmaphysikalische Grundlagen

Bei der Plasmaphysik handelt es sich um eine relativ junge Teildisziplin der Physik, welche sich mit physikalischen Vorgängen in Plasmen sowie deren Wechselwirkungen mit äußeren Einflüssen auseinander setzt. Erste Theorien wurden Ende der 20er Jahre des 20. Jahrhunderts entwickelt. Trotz dessen basiert der heutige Wissensstand, bezüglich der bekannten Eigenschaften von Plasmen, hauptsächlich auf der Erforschung der Vorgänge bei der Kernfusion seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts. Die auf diesem Wissensstand basierende Plasmatechnik stellt zum heutigen Zeitpunkt eine bedeutende Schlüsseltechnologie dar, welche in vielen Bereichen der Industrie genutzt wird. [Jan92]

Die Tatsache, dass die Erforschung von Plasmen relativ spät aufgenommen wurde, basiert hauptsächlich darauf, dass natürliche Plasmen auf der Erde kaum vorkommen. Einige seltene und schlecht vorhersehbare Naturereignisse wie Elmsfeuer, Polarlichter oder auch Blitze stellen eine kurzzeitige Form des natürlichen Plasmas in der Erdatmosphäre dar. Daher war die Erforschung von Plasmen lange Zeit nicht praktikabel oder zu gefährlich. Dieser Umstand konnte durch die künstliche Erzeugung und Stabilisierung von Plasmen, wofür viel Energie notwendig ist, überwunden werden. Im Universum hingegen besteht die sichtbare Materie außerhalb der Erdatmosphäre mit geringen Ausnahmen wie Asteroiden, Kometen, Planeten etc. fast ausschließlich aus Plasma, wie am Beispiel des Sternentstehungsgebietes NGC604 in Abb.1 zu erkennen ist. [Jan92]

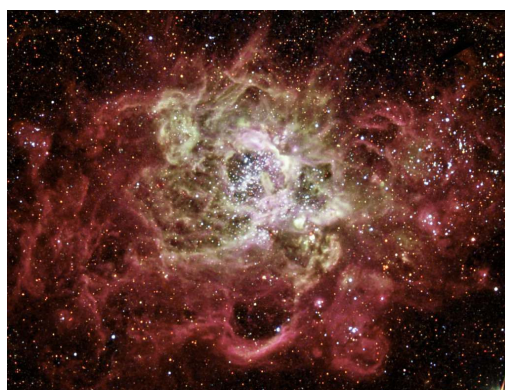


Abb. 1: Sternentstehungsgebiet NGC604 [NAS10]

Schwerpunkt der folgenden Ausarbeitung sind Phänomene, die für das Verständnis des Plasmalichtbogens sowie dessen Interaktion mit der Oberfläche von Fe-Basiswerkstoffen von entscheidender Bedeutung sind.

3.1.1 Definition von Plasmen

Die bekannte im Universum vorkommende Materie kann in vier Aggregatzustände gegliedert werden. Dies wären Festkörper, Flüssigkeiten, Gase und Plasma. Eine Definition durch G. Kamelander beschreibt ein Plasma wie folgt:

...“Unter einem Plasma versteht man eine makroskopisch neutrale Substanz, die aus Elektronen, Ionen und ggf. aus Neutralteilchen besteht und kollektives Verhalten aufweist. Unter kollektivem Verhalten verstehen wir Bewegung innerhalb des Plasmas, die nicht nur durch den lokalen Zustand, sondern auch durch den Zustand entfernter Regionen bestimmt werden“... [Kam95]

Plasmen aus unterschiedlichen Stoffen weisen gleiches Verhalten auf. Deswegen wird das Plasma auch als der vierte Aggregatzustand der Materie verstanden. Diese Formulierung basiert darauf, dass Materie mit steigender thermischer Energie vom festen zum flüssigen, über den gasförmigen letztendlich den Zustand des Plasmas erreicht. Beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand werden, durch die steigende kinetische Energie der Teilchen, die festen Strukturen von Festkörperkristallen gelöst. Es entstehen frei verschiebbare Moleküle welche dennoch im Verbund bleiben. Werden nun bei weiter steigender thermischer Energie die Van der Waal'schen Kräfte überwunden, geht die Materie vom flüssigen in den gasförmigen Zustand über. In diesem Zustand sind die Moleküle im Raum frei beweglich und verteilen sich im Wesentlichen stochastisch. Steigt die thermische Energie nun noch weiter, werden die Verbindungen der äußeren Elektronen mit dem Atomkern aufgehoben. Der nun erreichte Zustand aus Elektronen und Ionen als freie Ladungsträger sowie aus Neutralteilchen wird als Plasmazustand verstanden. [Jan92]

Nicht jedes Gemisch aus freien Ladungsträgern und Neutralteilchen kann nach G. Janzen's Definition bedenkenlos als Plasma verstanden werden.

...“Die freien Ladungsträger im Plasma (...) bestimmen ganz wesentlich die Eigenschaften des Mediums.“... [Jan92]

Damit ein solches Gemisch als Plasma verstanden werden kann, müssen einige Kenngrößen und Begriffe definiert werden. Anhand dieser Kenngrößen und Begriffe muss quantifizierbar sein, dass die Eigenschaften des Mediums durch den Einfluss der freien Ladungsträger maßgeblich beeinflusst werden. *W.H. Kegel* liefert folgende Definition für den Plasmazustand:

...“Ein ionisiertes Gas nennt man ein Plasma, wenn man darauf abheben will, dass es sich um elektrisch geladene Teilchen handelt.“... [Keg98]

3.1.2 Grundbegriffe der Plasmaphysik

Ein Plasma ist ein Gebilde aus einzelnen geladenen sowie neutralen Gasteilchen welches einen hohen Energiegehalt hat. Durch vielfältige Wechselwirkung dieser Teilchen untereinander weisen diese kollektives Verhalten auf. Diese Eigenschaften führen dazu, dass in einem Plasma fortlaufend eine hohe Anzahl unterschiedlichster Prozesse stattfinden, welche in einem Neutralgas so nicht ablaufen würden. Speziell das kollektive Verhalten der Teilchen beinhaltet bei der Beschreibung dieser Prozesse eine besondere Schwierigkeit, da jedes einzelne Teilchen Wechselwirkungen mit allen anderen Teilchen in seiner Umgebung unterliegt. Aus diesem Grund werden in der Plasmaphysik zur Aufklärung solcher Prozesse drei unterschiedliche Ansätze verfolgt, welche unter Erfüllung gewisser Rahmenbedingungen auch ineinander überführt werden können. Es sei jedoch erwähnt, dass jeder einzelne dieser Ansätze aus den Rahmbedingungen heraus zu einem Informationsverlust und somit zu Ungenauigkeiten führt. [Jan92][Keg98]

Um Prozesse, welche einzelne Ladungsträger betreffen, zu beschreiben, wird die Betrachtung der Einzelteilchenbewegung angewendet, welche den ersten Ansatz darstellt. Diese geht davon aus, dass der Einfluss des Kollektivs bekannt und unveränderlich ist. Des Weiteren wird der Einfluss des betrachteten Teilchens auf das Kollektiv als vernachlässigbar angenommen. So können dann beispielsweise Bewegungsgleichungen aufgestellt werden, welche die Bewegung einzelner Teilchen unter der Beeinflussung durch elektromagnetische Felder beschreiben. Die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem homogenen elektrischen magnetischen Feld ist in Abb. 2 dargestellt. [Keg98]

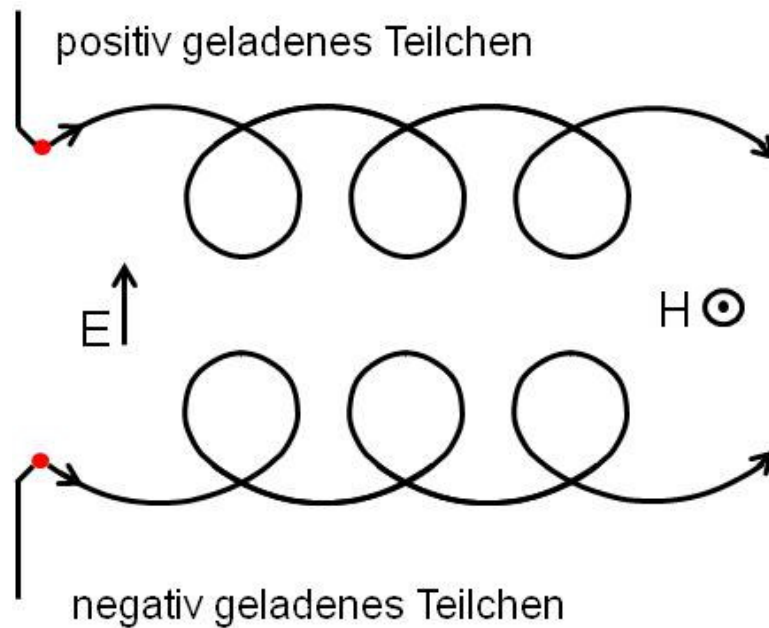


Abb. 2: Bewegung geladener Teilchen [Keg98]

Ein zweiter Ansatz liegt in der mikroskopischen Plasmabeschreibung. Diese zielt auf die Beschreibung aller Teilchen in einem Plasma ab, wobei auch die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander Berücksichtigung finden. Da eine hohe Anzahl von Teilchen beteiligt ist, muss für die mikroskopische Plasmabeschreibung eine statistische Beschreibung gewählt werden, woraus die Tatsache resultiert, dass die Identifikation eines einzelnen Teilchens nicht mehr stattfinden kann. Die mikroskopische Plasmabeschreibung dient dazu, für ein Plasma wichtige Kenngrößen zu ermitteln, worauf die Debye-Länge als auch die Eggert-Saha-Gleichung zur Berechnung des Ionisationsgrades sowie zur Berechnung der Gleichgewichtsverteilung basieren. Die makroskopische Plasmabeschreibung stellt den dritten Ansatz dar. Dabei wird auf Charakterisierung einzelner Teilchen verzichtet. Vielmehr wird eine Ganzheit identischer Teilchen dargestellt, deren Eigenschaften dem Mittelwert der mikroskopischen Beschreibung gleichkommen. Die makroskopische Beschreibung dient beispielsweise der Bestimmung von Transporterscheinungen wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit oder auch der Ausbreitung von Wellen in Plasmen. Als weiteres Anwendungsgebiet der makroskopischen Plasmabeschreibung kann die Magnethydrodynamik verstanden werden. [Jan92][Keg98][Kam95]

3.1.3 Ionisationsgrad (Eggert-Saha-Gleichung)

Um ein Plasma zu erzeugen und stabil zu halten, muss fortlaufend Energie zugeführt werden. Diese Energiezufuhr kann durch verschiedenste Ionisationsmechanismen erfolgen. Ionisation kann beispielsweise auf der kinetischen Energie aufeinander treffender Teilchen beruhen. Andererseits kann Ionisation auf der Überwindung der Bindungsenergie eines Elektrons an ein Atom, welche durch elektrische Felder ausgelöst wird, basieren wohingegen Ionisation auch durch Strahlung verschiedenster Art bewirkt werden kann. Um ein Neutralteilchen zu ionisieren muss ein ganz bestimmter Energiebetrag erbracht werden. Dieser Energiebetrag wird W_{ionis} genannt, wobei diese Energie als die Bindungsenergie eines Elektrons an ein Atom verstanden wird. Unter Mehrfachionisation wird ein Ionisationsprozess verstanden, bei dem mehr als ein Elektron gelöst wird. Der benötigte Energiebetrag für eine einfache Ionisation liegt im ein- bis zweistelligen Elektronenvoltbereich, wobei die erforderliche Energie für eine Mehrfachionisation wesentlich höhere Beträge erreichen kann. Unter der Dissoziationsenergie wird jener Energiebetrag verstanden der benötigt wird, um ein Molekül in seine Neutralteilchen aufzuspalten. Ar liegt in der Natur immer atomar vor, weshalb dafür keine Dissoziationsenergie benötigt wird. In nachfolgender Tab. 1 sind die Dissoziations- und Ionisationsenergien der in dieser Arbeit zur Ausbildung eines Plasmalichtbogens verwendeten Prozessgase Argon und Stickstoff aufgeführt. [Keg98][Jan92]

Molekül/Atom	Kürzel	Ionisierungs- / Dissoziationsenergie	Ionisierungs- / Dissoziationsprozess
Stickstoffmolekül	N ₂	9,8 eV	N ₂ => 2N
Stickstoffatom	N	14,5 eV	N => N ⁺ + e ⁻
einfach ionisiertes Stickstoffatom	N ⁺	29,6 eV	N ⁺ => N ⁺⁺ + e ⁻
zweifach ionisiertes Stickstoffatom	N ⁺⁺	47,4 eV	N ⁺⁺ => N ⁺⁺⁺ + e ⁻
dreifach ionisiertes Stickstoffatom	N ⁺⁺⁺	78,0 eV	N ⁺⁺⁺ => N ⁺⁺⁺⁺ + e ⁻
Argonatom	Ar	15,8 eV	Ar => Ar ⁺ + e ⁻
einfach ionisiertes Argonatom	Ar ⁺	27,6 eV	Ar ⁺ => Ar ⁺⁺ + e ⁻
zweifach ionisiertes Argonatom	Ar ⁺⁺	40,9 eV	Ar ⁺⁺ => Ar ⁺⁺⁺ + e ⁻

Tab. 1: Ionisierungs- und Dissoziationsenergie von Stickstoff und Argon [Keg98]

Der zur Ionisation benötigte Energiebetrag kann beispielsweise durch Strahlung in Form eines Quants mit der Frequenz f erbracht werden. Dies wird als

Photoionisierung bezeichnet und berechnet sich nach folgender Gleichung 1. Das Formelzeichen A beschreibt dabei das Neutralteilchen und das Planck'sche Wirkungsquantum bzw. die Konstante h , das Verhältnis von Energie E und Frequenz f eines Photons. [Keg98][Jan92]

$$A + hf = A^+ + e^- \quad \text{für } hf = W_{\text{ionis}}$$

Gleichung 1: Photoionisierung

Der Umkehrprozess zur Ionisation ist die Rekombination, wobei mindestens zwei oder aber auch mehrere freie Ladungsträger zu mindestens einem Neutralteilchen rekombinieren. Dabei wird Energie freigesetzt. Hierbei existiert genau wie bei der Ionisation eine hohe Anzahl an möglichen Rekombinationsprozessen, die direkt aus der Umkehr der entsprechenden Ionisationsprozesse resultieren. Somit kann die Strahlungsrekombination als Umkehrprozess der Photoionisation verstanden werden. Folgende Gleichung 2 stellt die Strahlungsrekombination dar. Dabei kann A^* als ein Neutralteilchen im angeregten¹ Zustand aufgefasst werden. [Keg98][Jan92]

$$A^+ + e^- \rightarrow A^* + hf$$

Gleichung 2: Strahlungsrekombination

Da die Rekombination in einem Plasma ständig stattfindet, wird eine kontinuierliche Zufuhr von Energie benötigt. Außer der Rekombination verursacht, in Abhängigkeit vom verwendeten Plasma, auch die Diffusion geladener Teilchen einen Zerfall des Plasmas ohne eben diese Energiezufuhr. Für jedes verwendete Plasmagas existiert ein spezifischer Rekombinationskoeffizient α_0 . Die Diffusionszeit t_{diff} steht in Abhängigkeit zu Temperatur und Druck. Der kombinierte Rekombinations-Diffusions-Zerfall kann anhand folgender Gleichung 3 berechnet werden. Dabei wird die Neutralgaskonzentration durch n_0 und die Elektronenkonzentration durch n_e beschrieben. [Keg98][Jan92]

$$n_e(t) = \frac{n_{e(t=0)}}{(1 + n_{e(t=0)}\alpha_0 t)e^{\left(\frac{t}{t_{\text{diff}}}\right)} - n_{e(t=0)}\alpha_0 t_{\text{diff}}}$$

Gleichung 3: Rekombinations-Diffusions-Zerfall

¹ Wenn ein Neutralteilchen Anregungsenergie W_a , also Energie in Form von Außenelektronen auf gehobenem Energieniveau enthält und sich nicht im energetischen Grundniveau ($W=0$) befindet, wird es als angeregt betrachtet. [Jan92]

Durch den Ionisationsgrad eines Plasmas wird die Anzahl der vorhandenen Teilchen beschrieben, welche ionisiert sind. Der Ionisationsgrad wird gemäß Gleichung 4, durch das Formelzeichen χ dargestellt, und berechnet sich aus physikalischen Zustandsgrößen. [Keg98][Jan92]

... "Inwieweit ein Gas als Plasma zu betrachten ist, hängt im Wesentlichen von seinem Ionisationsgrad ab." ... [Keg98]

Die physikalischen Zustandsgrößen in einem Plasma sind jedoch nicht für jedes Teilchen bekannt. Daher gestaltet sich die Frage nach dem Ionisationsgrad allgemein als komplizierte Problematik. Diese Problematik kann lediglich durch die mikroskopische Betrachtung entschlüsselt werden. Insofern gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, kann die Berechnung des Ionisationsgrades jedoch stark vereinfacht werden, sodass diese Berechnung aus Gleichgewichtsüberlagerungen resultieren kann. Sind Rekombinations- und Ionisationsprozesse im Gleichgewicht, stellt sich der Ionisationsgrad ein. Gemäß der Hypothese, dass nur einfach geladene Ionen vorliegen, kann der Ionisationsgrad anhand folgender Gleichung 4 berechnet werden. [Keg98][Jan92]

$$\chi = \frac{n_e}{n_0 + n_e}$$

Gleichung 4: Ionisationsgrad bei einfach geladenen Ionen

Unter der Annahme, dass auch mehrfach ionisierte Ionen vorliegen wird der Ionisationsgrad anhand folgender Formel berechnet werden. Hier ist n_i die Ionenkonzentration. [Jan92][Keg98]

$$\chi = \frac{n_i}{n_0 + n_i}$$

Gleichung 5: Ionisationsgrad bei mehrfach geladenen Ionen

Unter der Annahme, dass in einem betrachteten Gebiet thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, liegt thermische Ionisation vor. In diesem Fall kann der Ionisationsgrad durch Anwendung der Eggert-Saha-Gleichung als Funktion der Temperatur und Druckverhältnisse bzw. über die Zustandssummen u_1 und u_0 der geladenen Teilchen gemäß Gleichung 6 und 7 berechnet werden. [Keg98][Jan92]

$$\frac{x^2}{1-x^2} = 0,32 \cdot \frac{1}{p/Pa} \left(\frac{T}{K} \right)^{5/2} \cdot e^{-\frac{W_{ionis}}{kT}}$$

Gleichung 6: Ionisationsgrad als Funktion der Temperatur

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2u_1 (2\pi m_e kT)^{3/2}}{u_0 h^3} \cdot e^{-\frac{W_{ionis}}{kT}}$$

Gleichung 7: Ionisationsgrad nach den Zustandssummen

Der Ionisationsgrad verschiedener Gase als Funktion der Temperatur ist in Abb. 3 dargestellt.

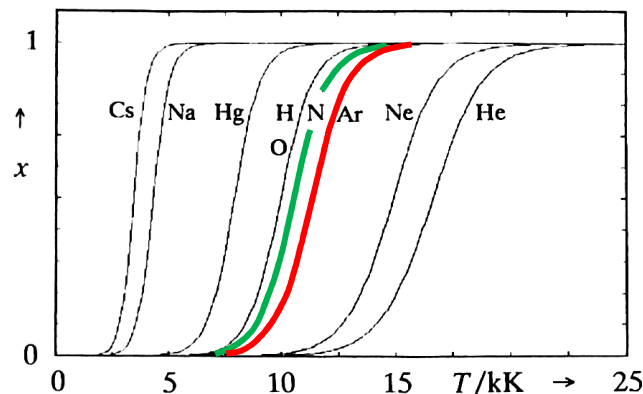


Abb. 3: Ionisationsgrad verschiedener Gase als Funktion von T [Jan92]

Die Zusammensetzung der Plasmen von Argon und Stickstoff als Funktion der Temperatur kann Abb. 4 entnommen werden.

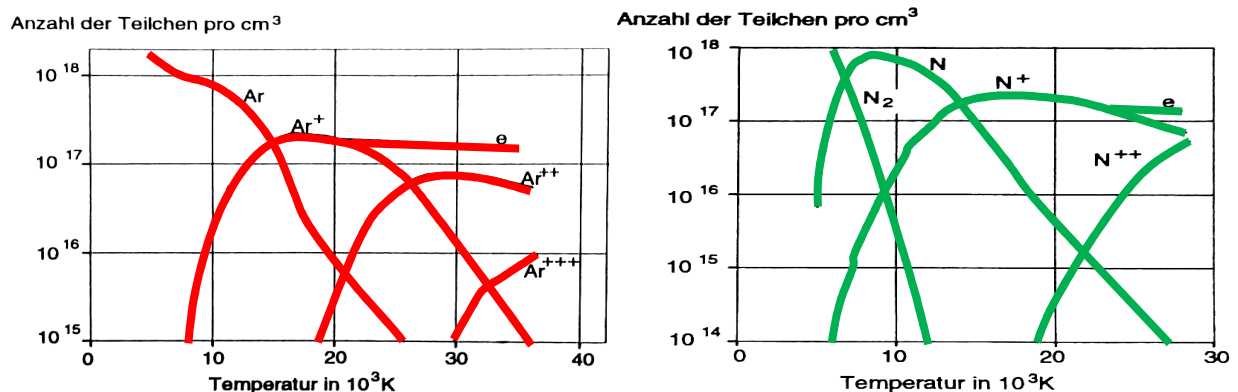


Abb. 6: Zusammensetzung des Argon- und Stickstoffplasmas als Funktion der Temperatur [Mat08]

Anhand des Ionisationsgrades kann zwischen schwach und stark bzw. voll ionisierten Plasmen unterschieden werden. Von schwach ionisierten Plasmen ist die Rede, wenn der Ionisationsgrad weit unter eins liegt. Liegt der Ionisationsgrad hingegen in der Nähe von Eins, spricht man von stark bzw. voll ionisierten Plasmen. [Keg98][Jan92]

3.2 Plasmalichtbogen

Die Entwicklung und fortlaufende Optimierung von Lichtbogenplasmabrennern in der Schweiß-, Schneid-, Löt- oder Beschichtungstechnologie basiert maßgeblich auf Erfahrungswerten bezüglich der zu wählenden Prozessparameter und des zu verarbeitenden Werkstoffes. Diese zielen hauptsächlich auf das gewünschte Prozessergebnis ab. Die Beschaffenheit von Lichtbogenplasmen sowie Wechselwirkungen zwischen Lichtbogenplasmen mit dem Brennersystem, dem Werkstück oder dem umgebenden Medium sind allerdings wenig bekannt. [Sch06] Tiefgehende Forschungen zu Lichtbogenplasmen sind kaum vorhanden. [Par99]

Die wichtigsten phänomenologischen Erscheinungen eines Lichtbogenplasmas werden von *M. Schellhase* in „*Der Schweißlichtbogen – Ein technologisches Werkzeug*“ geliefert. Nach *M. Schellhase* lässt sich Lichtbogenplasma in vier unterschiedliche Gebiete unterteilen: die Kathodenschicht, die kontrahierte Plasmaschicht, die Säule und der Anodenfallraum. In der Lichtbogensäule wird die überwiegende Anzahl der freien Ladungsträger durch thermische Ionisation erzeugt. Für diesen Bereich wird angenommen, dass dort thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Basierend auf der Energiebilanz dieser vier Gebiete sowie der Gesamtenergiebilanz eines Lichtbogenplasmas erfolgt die Modellierung. In Abb. 5 sind die Transportmechanismen zwischen den Gebieten sowie der Druckverlauf am Beispiel eines WIG-Lichtbogens schematisch dargestellt. [Sch85]

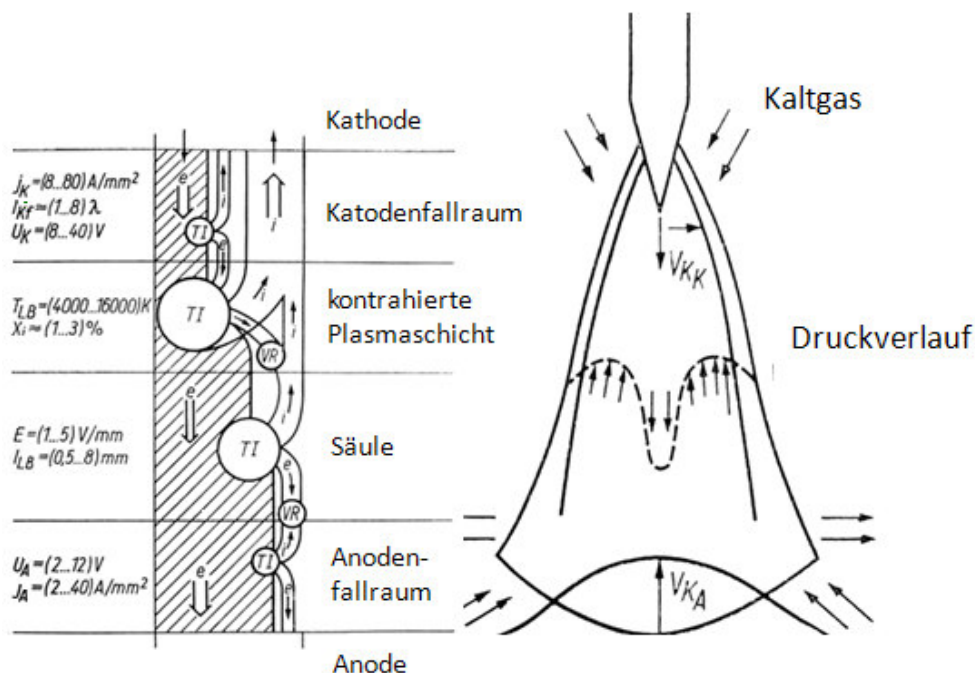


Abb. 5: Vereinfachtes Transportschema der Ladungsträger einer Lichtbogenentladung und Druckverlauf in einem WIG-Lichtbogen [Sch85]

Im Verlauf dieser Arbeit finden unterschiedliche Betriebsarten des Plasmalichtbogens Anwendung. Beim nicht-übertragenem Verfahrensprinzip brennt der Lichtbogen zwischen der minusgepolten Wolframelektrode, die als Elektronendonator dient, und der plusgepolten Düse. Der Lichtbogen erhitzt das vorbeiströmende Gas, das durch die Düsenöffnung nach außen strömt. Daher ist der sichtbare Plasmastrahl nicht stromführend und hat eine relativ geringe Energie. Beim übertragenen Verfahrensprinzip wird der Lichtbogen zwischen Elektrode und Werkstück gezündet. Dem übertragenen Lichtbogen wird durch die kinetische Energie der Ladungsträger zusätzliche Leistung an der Lichtbogenansatzstelle (Anodenfallgebiet) zugesetzt. Dieses Verfahrensprinzip ermöglicht hohe Energiekonzentrationen. [Mat08]

In Abb. 6 ist das Prinzip des übertragenen und nicht-übertragenen Plasmalichtbogens im Schnitt schematisch dargestellt.

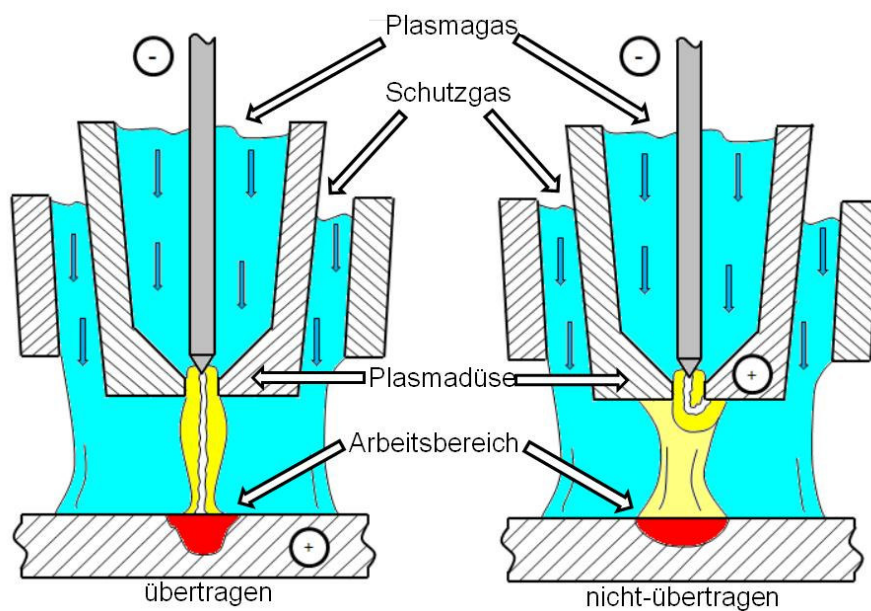


Abb. 6: Übertragener und nichtübertragener Plasmalichtbogen [Car05]

Für die Oberflächenbehandlung in dieser Arbeit wird der übertragene Lichtbogen in zwei verschiedenen Betriebsmodi eingesetzt. Im DC- Betrieb wird der Plasmalichtbogen bei Minuspolung der Brennerlektrode durch einen Plasmastrahl (nicht übertragene Pilotlichtbogen) gezündet, wie in Abb. 7 gezeigt. Dabei zündet der Plasmalichtbogen bei Annäherung des Plasmastrahls an die Oberfläche oder durch das Einschalten des Hauptstromkreises. In diesem Betriebsmodus bewegen sich die negativ geladenen Elektronen im Kern der Lichtbogensäule zur positiv gepolten Oberfläche hin. [Mat08]

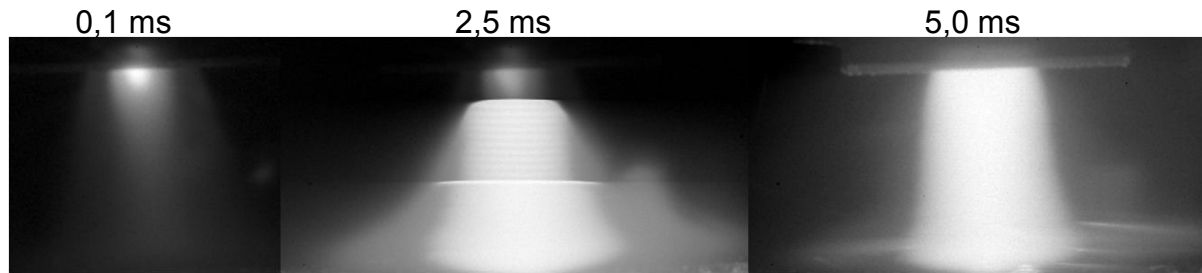


Abb. 7: Zündung des Plasmalichtbogens im DC- Betrieb

Im DC+ Betrieb wird bei Pluspolung des Brenners der Plasmalichtbogen ohne Hilfslichtbogen direkt zwischen den Elektroden per Kontaktzündung gezündet, wie Abb. 8 zu entnehmen ist. In diesem Betriebsmodus bewegen sich die positiv geladenen Ionen im Kern der Plasmasäule zur Oberfläche hin. Die Pluspolung der Elektrode erfordert aufgrund der Kühlprobleme an der Elektrode besondere Brenner und Elektroden. Um eine Überhitzung und damit eine Zerstörung der Wolframelektrode zu vermeiden, die durch den punktförmigen Elektronenbeschuss entstehen würde, muss die Elektrode gekühlt und abgerundet sein. Die Abrundung der Elektrode dient der Aufweitung der Elektronenbeschussfläche. [Mat08]

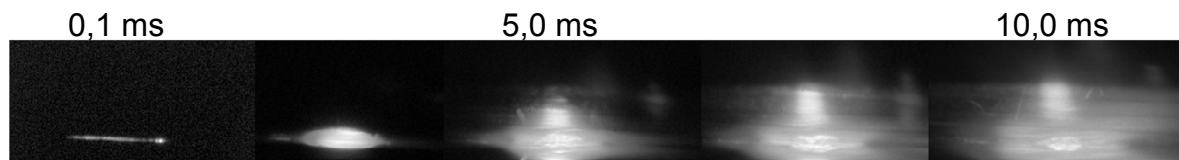


Abb. 8: Zündung des Plasmalichtbogens im DC+ Betrieb

Wird ein Plasmalichtbogen als Werkzeug eingesetzt, ist seine Charakteristik für das Prozessergebnis von entscheidender Bedeutung. Die Ausbildung der Geometrie der Lichtbogensäule ist maßgeblich von den verwendeten Plasmagasen, der Elektrodengeometrie sowie der Plasmatemperatur abhängig. Diese sind jedoch zeitlichen Änderungen unterworfen. Die Einschnürung der Lichtbogensäule ist ein kennzeichnendes Merkmal eines Plasmalichtbogens. Die daraus resultierende Druckwirkung und dem damit einhergehenden Strömungsgeschwindigkeits- und Temperaturanstieg in der Säule werden in der Technik beispielsweise dazu genutzt, beim Plasmaschneiden geschmolzenen oder verdampften Werkstoff aus der Schneidfuge auszutreiben. Diese Einschnürung des Plasmalichtbogens basiert auf der kinetischen Energie der Teilchen am Düsenaustritt sowie dem damit einhergehenden höheren Ionisationsgrad und der somit erhöhten elektrischen

Leitfähigkeit in der Kernsäule. Die Einschnürung wird bei hohen Stromdichten durch den elektromagnetischen Pinch-Effekt, welcher auf der radial wirkenden Lorentz-Kraft beruht, verstärkt und stabilisiert den Lichtbogen zusätzlich. Fast alle Modelle für den Plasmalichtbogen gehen daher von einer Rotationssymmetrie aus. [Sch85] In Abb. 9 ist eine schlierenoptische Aufnahme abseits der optischen Achse eines Plasmalichtbogens dargestellt. Diese berücksichtigt Abweichungen von der Rotationssymmetrie. Es lässt sich aus der Aufnahme jedoch keine Charakteristik herleiten. [Kim10]

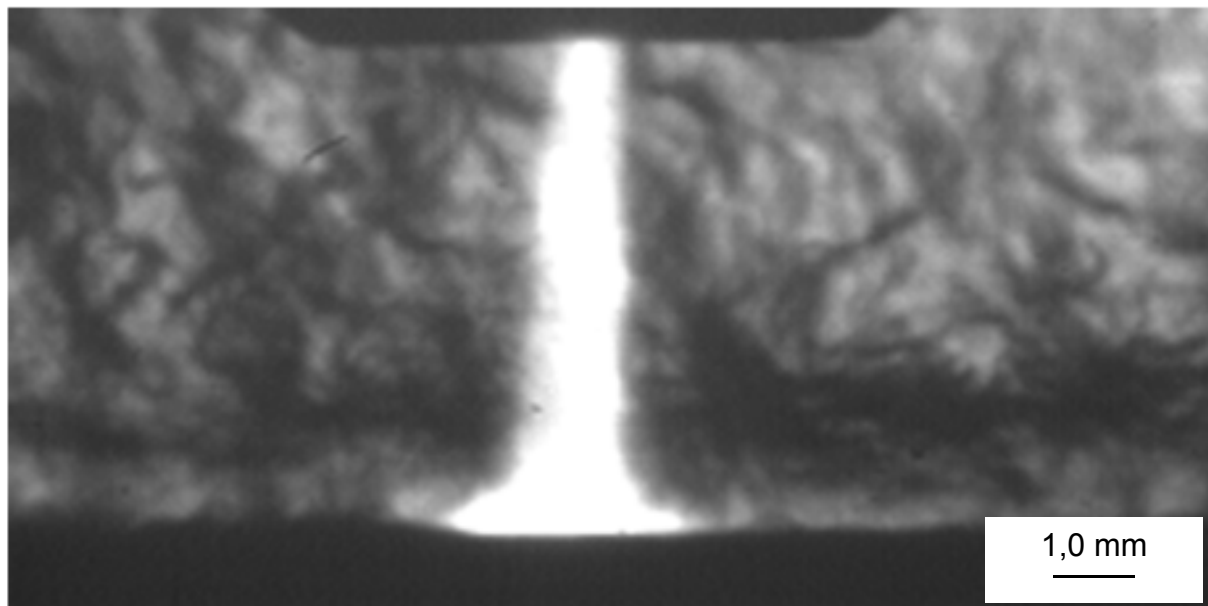


Abb. 9: Schlierenoptische Aufnahme des übertragenen Plasmalichtbogens [Kim10]

Messungen von Plasmaparametern gehen fast immer von lokal thermodynamischem Gleichgewicht (LTG) aus. Unter dieser Voraussetzung können durch Messung der elektromagnetischen Emission makroskopische Größen wie Dichte und Temperatur eines Lichtbogens bestimmt werden. Diese Darstellung basiert auf dem zweidimensionalen rotationssymmetrischen Modell. Teilweise existieren auch, als Funktion des Radius, eindimensionale Darstellungen. Die Intensitätsbestimmung basiert meistens auf der Messung der Linienemission einer Plasmakomponente. Die am Plasmabrenner gemessenen Temperaturen für Lichtbögen aus Stickstoff und Argon liegen bei bis zu 25000K. [Hai93]

Bei nicht vorhandenem lokal thermodynamischem Gleichgewicht (LTG) kann die Temperaturbestimmung mit Messung durch Laserstreuung realisiert werden. Diese Messergebnisse zeigen Temperaturen von bis zu 30000K. [Mur94]

In Abb. 10 ist die radiale Temperatur- und Dichteverteilung um Brenner und Lichtbogensäule des Luftplasmas an einem handelsüblichen Plasmaschneidbrenner dargestellt.

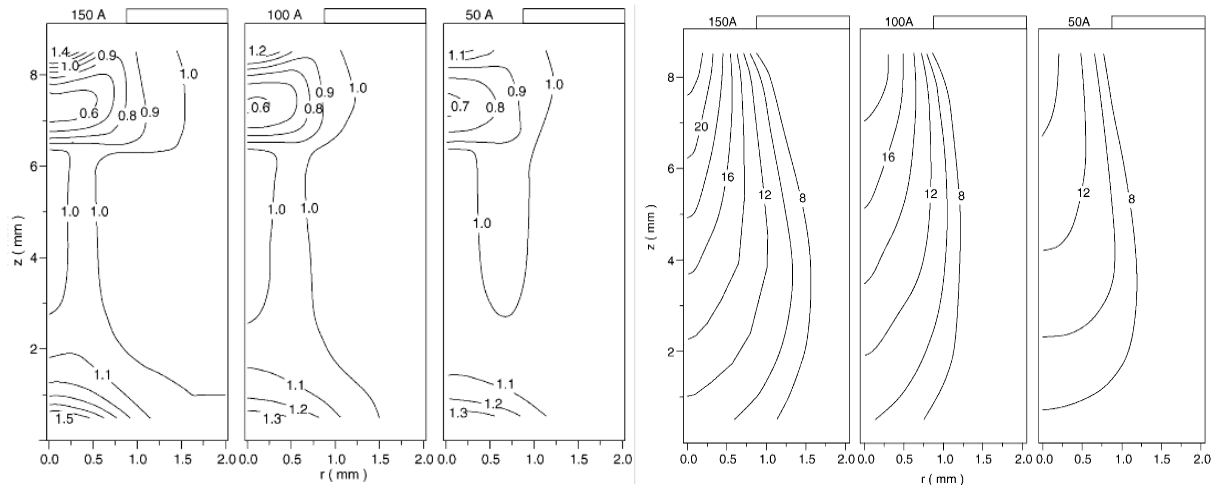


Abb. 10: Radiale Temperatur- und Dichteverteilung um einen Plasmaschneidbrenner [Par99]

Diese Temperatur- und Dichteprofile beruhen auf einer spektroskopischen Analyse. Mit Hilfe eines Spektrometers und einer Photodiode für hohe zeitliche Auflösung wurden durch *C. Pardo et. al.* bestimmte Frequenzbereiche des ausgesendeten Spektrums analysiert. [Par99]

In jüngerer Vergangenheit finden verstärkt Lichtbogensimulationen zur Bestimmung von Lichtbogencharakteristiken Anwendung. Für diese Simulationen werden leistungsfähige Rechnersysteme benötigt. [Sch06][Yin07][Lin09] Zur Darstellung am Beispiel des als stationär zu betrachtenden Schaltlichtbogens bezüglich der Komplexität der Wechselwirkung zwischen den Prozessparametern dient Abb. 11. [Lin09]

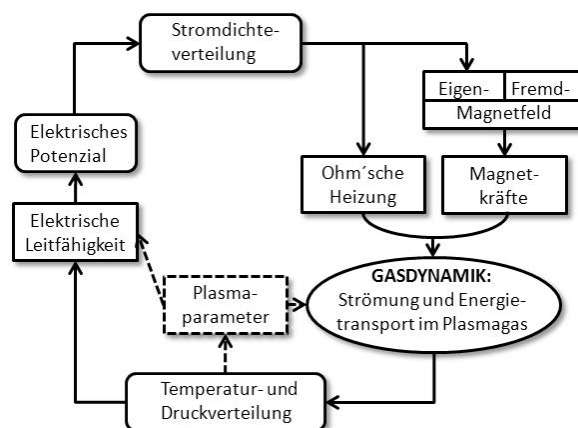


Abb. 11: Gekoppelte Prozesse in der Säule eines Schaltlichtbogens [Lin09]

Einflussfaktoren wie die Relativbewegung zwischen Plasmabrenner und Werkstück sowie die Oberflächenbeschaffenheit des Werkstücks erhöhen den Aufwand bei der Simulation eines Plasmabrenners zusätzlich. Des Weiteren bleiben Änderungen in der Plasmagaszusammensetzung unberücksichtigt, da der Schaltvorgang an Atmosphäre und ohne zusätzliches Arbeitsgas simuliert wird. Die durch *M. Lindemayer* dargelegten Simulationsansätze vernachlässigen allerdings die Relativbewegung, sodass die in Abb. 11 gezeigten Beziehungen weitestgehend übertragbar sind. [Lin09]

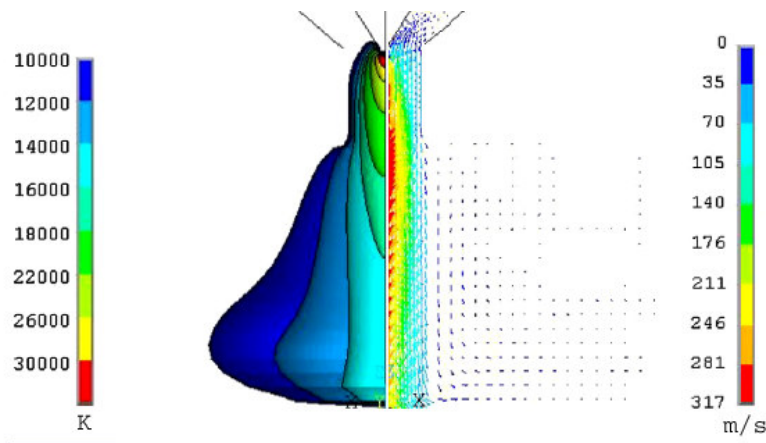


Abb. 12: Simuliertes Temperatur- und Strömungsfeld eines Plasmabrenners [Yin07]

In Abb. 12 ist ein durch *F. Yin et. al.* simuliertes Temperatur- und Strömungsfeld am Beispiel des übertragenen Argon-Lichtbogens an einem Plasmabrenner dargestellt. Das Modell auf dem diese Simulation basiert, geht von folgenden Annahmen aus:

- „Der Lichtbogen besteht nur aus Argon welches sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTG) befindet.“
- Eine zweidimensionale Modellierung ist auf Grund des stationären und radialsymmetrischen Lichtbogens möglich.
- (Eigen-) Absorption und elektromagnetische Emission können vernachlässigt werden, da das Plasma optisch dünn ist.
- Der Einfluss der Gravitation kann vernachlässigt werden.“ [Yin07]

Das Werkstück befindet sich im Abstand von 10 mm zum Brenner. Der Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Werten zeigt weitestgehende Übereinstimmung, wie in Abb. 13 dargestellt. [Yin07]

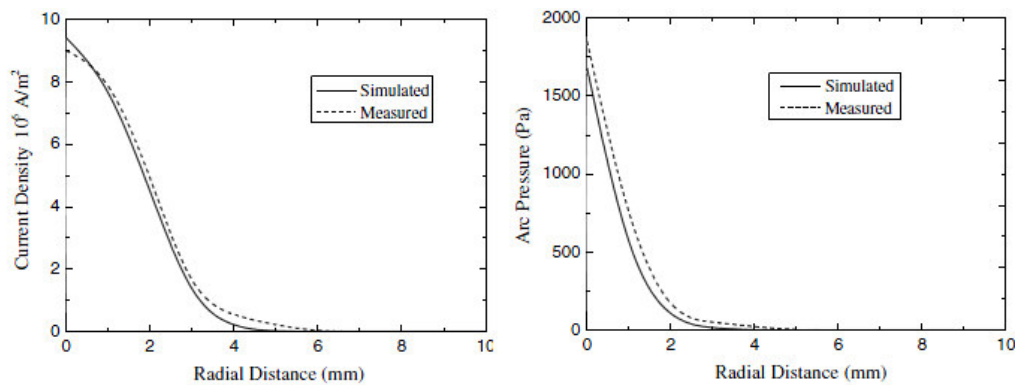


Abb. 13: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Werten [Yin07]

Ein weiterer Ansatz wird durch *M. Schnick* gebracht, der sich bei seinem Modell auf die Simulation der Lichtbogensäule beschränkt. Dabei geht er ebenfalls von lokal thermodynamischem Gleichgewicht aus. In Abb. 14 sind das von *M. Schnick* verwendete magnethydrodynamische Modell sowie die drei Segmente Kathodenfall, Lichtbogensäule und Anodenfall schematisch dargestellt.

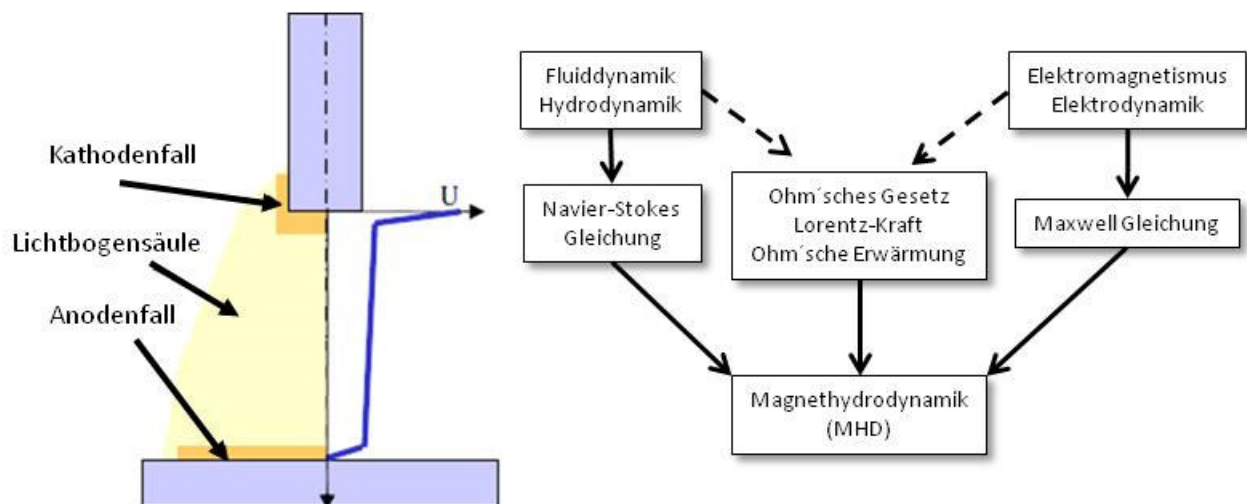


Abb. 14: Lichtbogensegmente und magnethydrodynamisches Modell [Sch06]

Der Abstand zwischen dem Plasmabrenner und dem als Anode geschalteten Werkstück beträgt hier ebenfalls 10 mm. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Lichtbogencharakteristik zu verbessern. Dabei werden Änderungen der Brennergeometrie und der Schutzgasströmung zusätzlich zu variierenden Gasgemischen berücksichtigt. [Sch06]

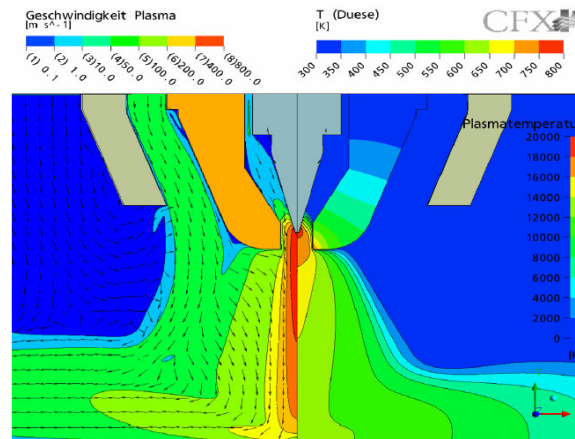


Abb. 15: Simulierte Strömungs- und Temperaturverhältnisse einem Plasmabrenner [Sch06]

Die gewonnenen Simulationsergebnisse werden von *M. Schnick* anhand optischer Aufnahmen bestimmter Linien des emittierten Spektrums validiert, wie in Abb. 15 dargestellt. [Sch06] Die Energie die durch den Plasmalichtbogen in den Werkstoff eingebracht wird, ist neben seiner Stickstoffbeladung von entscheidender Bedeutung für diese Arbeit. Durch sie soll die Stickstoffdiffusion in die Oberfläche von Fe-Basiswerkstoffen aktiviert werden. Die Wärmeeinbringung Q ist ein Maß dafür, wie viel elektrische Arbeit auf der Fläche des Anoden- bzw. Kathodenfußpunktes eingebracht wird. Die Wärmeeinbringung Q kann gemäß SEW 088 anhand folgender Gleichung 8 berechnet werden. [SEW 088]

$$Q = E \cdot \eta_{LB}$$

Gleichung 8: Wärmeeinbringung Q

Dabei sind E die Streckenenergie und η_{LB} der Lichtbogenwirkungsgrad. Durch den Lichtbogenwirkungsgrad η_{LB} werden Wärmeverluste durch Konvektion, Leitung oder Strahlung berücksichtigt. [Reu01][SEW 088] Der Lichtbogenwirkungsgrad eines WIG-Plasmalichtbogens wurde durch *A. Katsaounis* für Drücke bis 6MPa untersucht. Der Lichtbogenwirkungsgrad bei Atmosphärendruck wurde allerdings nicht eindeutig geklärt, weshalb an dieser Stelle für Lichtbogenwirkungsgrad ein $\eta_{LB} = 0,9$ angenommen wird. [Kat90] Die Streckenenergie E berechnet sich durch die Lichtbogenspannung U , den Lichtbogenstrom I und die Relativbewegung zwischen Brenner und Substratoberfläche v anhand folgender Gleichung 9. [Reu01][SEW 088]

$$E = \frac{U \cdot I}{v}$$

Gleichung 9: Streckenenergie

3.3 Mechanismus des technischen Nitrierprozesses

Unter Nitrieren, Nitrierhärtung oder Aufsticken wird ein chemisch- thermisches Oberflächenbehandlungsverfahren verstanden, bei dem durch isothermes Glühen in stickstoffabgebenden Gasen, Plasmen oder Salzbadern bei Temperaturen unterhalb des A_{C1} -Punktes die Oberfläche von Fe-Basiswerkstoff mit Stickstoff angereichert und übersättigt wird. [Jos67]

Aufgrund der hohen Vielfalt der bis zum heutigen Zeitpunkt genutzten Verfahren und Verfahrensbezeichnungen, ist es aus werkstofftechnischer Sicht zweckmäßig, die DIN EN 10 052 „Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen“ anzuwenden [DIN EN 10 052]. Verfahren bei denen Eisenbasiswerkstoffe mit Stickstoff angereichert werden, werden dort als Nitrieren, und in Analogie zum Anreichern mit Stickstoff und Kohlenstoff als Nitrocarburieren definiert. Die Bildung von Nitrierschichten beruht auf der Diffusion von Stickstoff in den Grundwerkstoff. [Lie07a]

Stickstoff in Fe-Basiswerkstoffen diffundiert entlang der Korngrenzen sowie durch das Korn hindurch. Stickstoffatome sind mit 0,071 nm in etwa halb so groß wie Eisenatome. Dieses ermöglicht eine Einlagerung von Stickstoff auf Zwischengitterplätzen. Aufgrund energetischer Gesetzmäßigkeiten lagert sich der Stickstoff hauptsächlich in den Oktaederlücken der Matrix an. Die Anteile des interstitiell lösaren Stickstoffs sind abhängig von der Temperatur sowie den vorliegenden Gefügebestandteilen. So sind im Ferrit bei 590°C maximal 0,4 und im Austenit bei 650°C maximal 10,3 Atomprozent Stickstoff lösbar. Das Lösungsvermögen wird zusätzlich durch die Anwesenheit von Nitridbildnern wie Al, Ti, V etc. positiv beeinflusst. Des Weiteren kann Stickstoff aber auch mit dem Eisen Einlagerungsmischkristalle, die sogenannten Nitride, bilden. Bei den Eisennitriden ist zwischen den stabilen γ' - und ϵ -Nitriden, den metastabilen α'' - Nitriden sowie bei einem Anteil oberhalb von 33 Atomprozent Stickstoff, den ξ -Nitriden zu unterscheiden. [Lie07a] Entsprechende Anteile von Stickstoff und vorliegende Temperaturen können in den folgenden Zustandsschaubildern Eisen-Stickstoff abgelesen werden (vgl. Kap. 4). Darüber hinaus kann Stickstoff mit verschiedensten Elementen Mischkristalle bilden, wovon Cr, Ni, V, Mo, Mn, W, Al und Ti als Legierungselemente für Fe-Basiswerkstoffe in Frage kommen. Diese Mischkristalle werden im Folgenden als Sondernitride bezeichnet. [Lie07a]

3.4 Stickstoffdiffusion

Bei der Diffusion handelt es sich um einen thermisch aktivierten Platzwechselvorgang für den eine Aktivierungsenergie Q nötig ist, welche vom Werkstoff abhängig ist. Bei Betrachtung der Stickstoffdiffusion durch ein Korn hindurch, sind die Zwischengitterdiffusion und die Diffusion über Leerstellen die zentralen Diffusionsmechanismen. Eine durch *D. Heyden* erbrachte Betrachtung der Stickstoffdiffusion in Aluminium beschreibt unterschiedliche Bindungs- (Potenzial-) zustände die sich in der notwendigen Aktivierungsenergien für die Diffusion unterscheiden. Die "diffusion sites" beschreiben die Diffusion über Leerstellen und Zwischengitterplätze für die eine Aktivierungsenergie von 1 eV denkbar ist. Als "trapsites" werden hier Al-Atome angesehen die den Stickstoff zu Aluminiumnitrid binden und mit einer Aktivierungsenergie von 3 eV, was der Dissoziationsenergie der Al-N Bindung entspricht, eine entsprechend höhere Aktivierungsenergie benötigen, wie in Abb. 16 gezeigt. [Hey01]

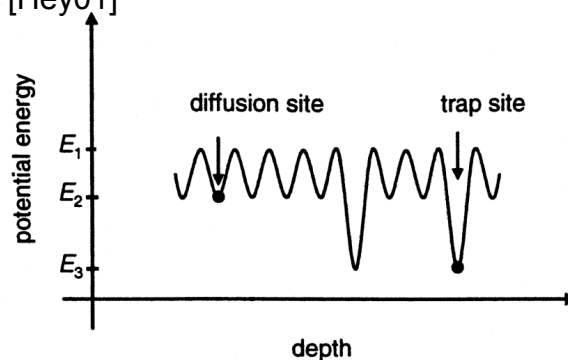


Abb. 16: Schematische Darstellung der "diffusion site" und der "trap site" [Hey01]

Grundsätzlich kann zwischen Eigen-, Fremd- und chemischer Diffusion unterschieden werden. Die Diffusion ist entscheidend für den Massentransport in festen kristallinen Werkstoffen für die allerdings ein ausreichendes Maß an Gitterdefekten vorausgesetzt wird. Genauer betrachtet, handelt es sich bei der Diffusion um eine temperaturinduzierte Bewegung von Atomen, Ionen als auch anderer Teilchen und kann als statistischer Vorgang angesehen werden. Von technischer Bedeutung sind lediglich Diffusionsvorgänge in inhomogenen Stoffen. In solchen inhomogenen Stoffen ist ein örtlicher Konzentrationsgradient vorhanden, welcher unter Annahme einer virtuellen Kraft zu einem Teilchenfluss führt, der den Konzentrationsunterschied ausgleicht. Diese phänomenologische Beziehung kann quantitativ gemäß Gleichung 10 durch das 1. Fick'sche Gesetz für feste Körper beschrieben werden. [Bar08][Hey01]

$$dm_A = -D * \frac{dc_A}{dx}$$

Gleichung 10: 1. Fick'sches Gesetz

Dabei beschreibt dm_A die Stoffmenge A welche in Diffusionsrichtung wandert. Die Beziehung $\frac{dc_A}{dx}$ beschreibt das Konzentrationsgefälle des inhomogenen Körpers. Der Diffusionskoeffizient D ist das Maß für die Diffusionsfähigkeit der Atomart A und somit ein für dieses Atom charakteristischer Wert. Der Diffusionskoeffizient D kann anhand Gleichung 11 ermittelt werden.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Gleichung 11: Diffusionskoeffizient

Die Diffusionskonstante D_0 kann als ein Maß für die Schwingungsfrequenz des betrachteten Atoms welches sich durch ein Gitter bewegt, also als Frequenzfaktor verstanden werden. Je schneller ein Atom schwingt, desto häufiger kann es den Platz wechseln. Die werkstoffspezifische Aktivierungsenergie Q ist jene Energie, welche aufgebracht werden muss, um ein metastabiles System in einen Gleichgewichtszustand zu überführen. So werden Platzwechselvorgänge von Atomen im Gitter überhaupt erst möglich. Handelt es sich bei der Aktivierungsenergie Q um thermische Energie, wird von einem thermisch aktivierten Vorgang gesprochen. Je kleiner die Aktivierungsenergie Q ist, desto höher ist die Diffusionsgeschwindigkeit. In einem festen Gitterverband ist Q sehr groß, an Korngrenzen wesentlich kleiner und an freien Oberflächen sehr klein. Des Weiteren haben die allgemeine Gaskonstante R und die absolute Temperatur in K wesentlichen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten. [Bar08] Der Diffusionskoeffizient D_0 kann nur empirisch ermittelt werden. In der Literatur sind für den Diffusionskoeffizienten D_0 von Stickstoff für verschiedene Werkstoffe unterschiedliche Werte zu finden. [Rec94][Kue91] Ein von A. A. *Rechensteiner* bzw. X. *Zheng* vorgestellter Wert für den Diffusionskoeffizienten D_0 von Stickstoff in einem 1.4922 (X20CrMoV12-1), der in seiner chemischen Zusammensetzung von den untersuchten Werkstoffen denen in dieser Arbeit verwendeten 1.2379 (X155CrMoV12) und 1.3343 (HS6-5-2C) am ehesten ähnelt, beträgt: [Rec94][Zhe91]

$$D_0(T) = 4,5405 \frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} * 10^3 \exp\left(\frac{-3,2819 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} * 1128,85 \text{K}}\right) = 2,96 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}\right)$$

Gleichung 12: Diffusionskoeffizient für N₂ in einem 1.4922 bei einem Temperaturbereich von 900 - 1400°C

Des Weiteren kommen Forschungen von A. A. *Rechensteiner* und A. *Kühl et. al.* zum Einfluss von Legierungselementen zu dem Ergebnis, dass Cr, Mo und Mn die Stickstoffaktivität verringern, Ni, Co, Si und C die Stickstoffaktivität erhöhen. [Rec94][Kue91]

Durch das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz, welches anhand Gleichung 13 berechnet wird, kann die zeitliche Änderung von Konzentrationen beschrieben werden, insofern verschiedene Konzentrationen vorliegen. [Sch07]

Aus der Beziehung zwischen den unterschiedlichen Konzentrationen und der Zeiteinheit kann aus dem 1. Fick'schen Diffusionsgesetz das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz abgeleitet werden. Unter der Annahme einer konzentrationsunabhängigen Diffusionskonstante kann eine vereinfachte Gleichung für den eindimensionalen Fall ermittelt werden. [Sch07]

$$\frac{dc_A}{dt} = D \left(\frac{d^2 c_A}{dx_A^2} \right)$$

c = Konzentration
x = Strecke
A = Fläche
t = Zeit

Gleichung 13: 2. Fick'sches Gesetz

Beim 2. Fick'schen Diffusionsgesetz handelt es sich um eine Differenzialgleichung 1. Ordnung in Bezug zur Zeit und 2. Ordnung in Bezug zum Ort, welche im allg. nicht lösbar ist. Um die Diffusionsgleichung zu lösen müssen eine räumliche Variable (A) eine Anfangsbedingung für die Zeit (t=0) definiert werden. Als Beispiel sei eine Fläche A in der yz-Ebene und bei x=0 genannt, auf der sich n Stickstoffatome zum Zeitpunkt t=0 befinden, worunter eine "momentan ebene Quelle" verstanden wird. Aus der Lösung dieser Differenzialgleichung ergibt sich für die Konzentration c folgende Gleichungen 14 für den eindimensionalen Fall, aus der ein Konzentrationsprofil einer Diffusion erstellt werden kann, welches in Abb. 17 dargestellt ist. [Sch07]

$$c = \frac{n}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

Gleichung 14: Konzentration c im eindimensionalen Fall

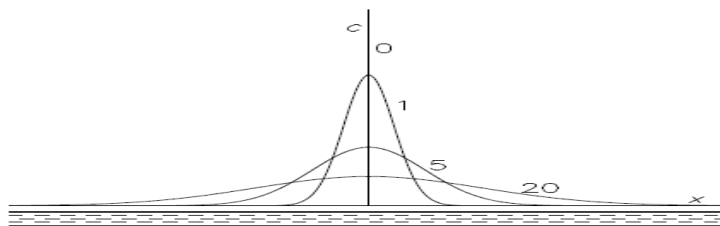


Abb. 17: Konzentrationsprofil der Diffusion [Sch07]

Die Darstellung zeigt den Exponentialtherm als Funktion unterschiedlicher Zeiten. Zum Zeitpunkt $t=0$ ist die Funktion unendlich schmal und hoch. Der Einfluss der Zeit bewirkt ein Auseinanderfließen der Gauß'schen Glockenkurve und somit eine Steigerung von x . Diese Darstellung ist dahin gehend von Bedeutung, dass nun die Frage danach gestellt werden kann, welchen Abstand x ein Stickstoffmolekül in einer Zeit t zurückgelegt hat. Zu diesem Zweck kann das mittlere Abstandsquadrat nach Gleichung 15 ermittelt werden.

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Gleichung 15: mittleres Abstandsquadrat

Hier kann nicht einfach x verwendet werden, da eine Bewegung in positiver und negativer Richtung gleich ist. Ein anschauliches Beispiel aus der statistischen Mechanik wird durch *F. Schneider* gegeben. [Sch07]

" ... Die Teilchen bewegen sich wie ein betrunkenen Seemann mit eindimensionaler Fortbewegung: seine Schritte erfolgen mit statistischer Verteilung in positiver und negativer x-Richtung. Da er ab und zu wieder bei $x=0$ vorbeikommt, geht es nicht proportional zu t voran ..." [Sch07]

Mit der Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D_0 eines bestimmten Systems sowie der Zeit t , kann nun ermittelt werden welchen wahrscheinlichen Weg x ein Stickstoffmolekül in einer Zeit t zurückgelegt hat. Als Beispiel sei hier die Diffusion eines Stickstoffmoleküls in einem 1.4922 (X20CrMoV12-1) bei einer Zeit von 60 Stunden und einem Temperaturbereich von 1400°C gegeben.

$$\langle x^2 \rangle = 2 * 2,96 * 10^{-11} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} \right) * 216000 \text{ sek} = 0,0000128 \text{ cm}^2$$

$$\langle x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0,0035758 \text{ cm} = 35,8 \mu\text{m}$$

Gleichung 16: Stickstoffdiffusion in die Tiefe x

In einem Zeitraum von 60 Stunden hat das Stickstoffteilchen wahrscheinlich einen Weg von knapp $36 \mu\text{m}$ zurückgelegt. Dies verdeutlicht, dass es sich bei der Diffusion um einen extrem langsam ablaufenden Prozess handelt.

3.5 Wachstum einer Nitrierschicht

Eine Nitrierschicht besteht aus einer Diffusionsschicht sowie einer darüber liegenden Verbindungsschicht und ist durch die Nitrierhärte, im Folgenden mit Nht bezeichnet, definiert, wie in Abb. 18 gezeigt. Die Nht ist die Dicke der Nitrierschicht welche über eine Mikrohärtemessung bestimmt wird. Sie reicht bis zu einer Tiefe, bei der ein Härtewert von 50 HV oberhalb der Festigkeit des Grundwerkstoffes erreicht wird. [Lie07b]

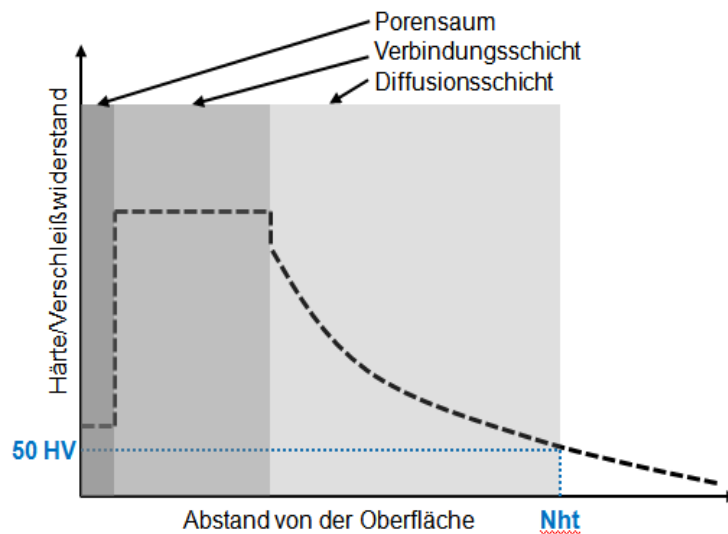


Abb. 18: Aufbau einer Nitrierschicht [Hof97]

Die Bildung einer Nitrierschicht beginnt, sobald an der Werkstückoberfläche ein Anteil von diffusionsfähigem Stickstoff von ca. 6 Massenprozent vorliegt. Ausgehend von Keimpunkten wie Korngrenzen und Knotenpunkten an denen mehrere Körner zusammenstoßen, bilden sich erste γ' -Nitride. Diese Nitridkristalle wachsen chemisch massiv, werden im weiteren Verlauf, wie in Abb. 19 dargestellt, von ϵ -Nitriden bedeckt und breiten sich lateral und in der Tiefe aus, bis eine geschlossene Schicht aus intermediären Phasen entstanden ist. Ab einem Anteil von 7,7 Massenprozent Stickstoff bilden sich auch ϵ -Nitride in der Schicht. [Lie07b]

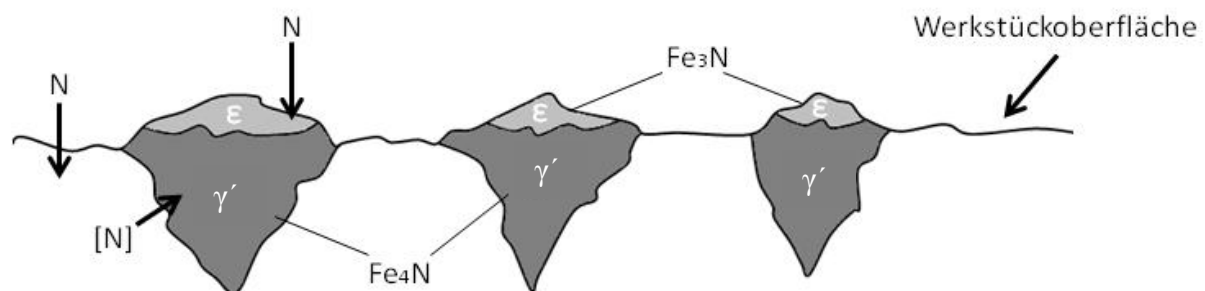


Abb. 19: Wachstum der Verbindungsschicht [Som92]

Diese geschlossene Schicht wird im Folgenden als Verbindungsschicht bezeichnet und erreicht eine Dicke von wenigen μm . Mit steigendem Wachstum der Verbindungsschicht sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit des atomaren Stickstoffs, da dieser durch die Schicht behindert wird. Dem hinzuzufügen sei, dass die Verbindungsschicht nicht durch das Abscheiden von Nitriden, wie bei einem Beschichtungsprozess, sondern durch die Veränderung des in die Randschicht eindiffundierten Stickstoffs entsteht. Die Porosität der Verbindungsschicht ist unvermeidbar und wahrscheinlich auf die Metastabilität von entstehenden Carbonitridphasen Fe-N(-C-) zurückzuführen. [Som87][Som97a][Hof96][Pie96a][Pie96b] Daraus resultiert ein Ausscheiden von Stickstoff der zu Molekülen rekombiniert. Diese sammeln sich an energetisch günstigen Stellen, wie z.B. Korngrenzen, bilden dort Poren, welche zu Kanälen zusammenwachsen und bis zur Oberfläche reichen können, wie in Abb. 20 gezeigt. [Lie07b]

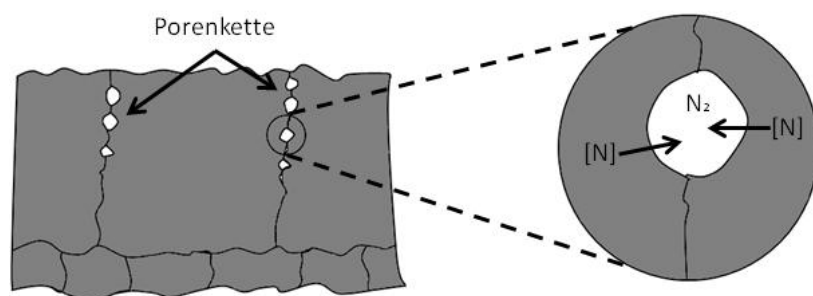


Abb. 20: Porenkanäle [Hon94]

Das häufigste Auftreten von Poren ist jedoch an der Oberfläche der Verbindungsschicht zu finden. Hier säumen sich die Poren, so dass von einem Porensaum die Rede ist. [Lie07b] Dieser Porensaum kann diese Porenanhäufung durch Zerfall das Einlaufverhalten von Werkzeugen verbessern, andererseits können die Poren durch Aufnahme von Kühlschmierstoff als Schmiertaschen dienen. [Lie96]

Die Schicht unterhalb der Verbindungsschicht wird als Diffusionsschicht bezeichnet was allerdings irreführend ist, da auch die Verbindungsschicht durch Diffusion entstanden ist. Daher wird diese Schicht auch als Ausscheidungs- oder Mischkristallschicht bezeichnet. Stickstoffatome befinden sich bei unlegierten Stählen in den Oktaederlücken des Eisengitters. Bei Raumtemperatur übersteigt die Menge des aufgenommenen Stickstoffes das Lösungsvermögen des Ferrits. Durch langsames Abkühlen werden γ' -Nitride mit einer Länge bis zum Durchmesser des Korns ausgeschieden. Wird jedoch in Wasser rasch abgekühlt bzw. abgeschreckt,

wird der übersättigte Zustand eingefroren, so dass ein übersättigter Ferrit-(Mischkristall) vorliegt. Innerhalb von 8 – 10 Tagen scheiden sich metastabilen α' -Nitride in der Eisenmatrix aus. Diese Ausscheidungsbildung lässt sich durch Warmauslagern oberhalb von 100°C beschleunigen. Hierbei bilden sich jedoch wieder die wesentlich größeren und stabileren γ' -Nitride. In zweidimensionaler Betrachtung unter dem Lichtmikroskop lassen sich nadelförmige Ausscheidungen erkennen, welche im REM mit einer wesentlich höheren Tiefenschärfe und Schatteneffekten eher ein plättchenförmiges Aussehen annehmen. [Lie07b]

Bei hochlegierten Stählen nimmt die Nht mit steigendem Legierungsanteil ab. Dieses ist darauf zurück zu führen, dass die Nitridbildner Stickstoff binden. Die Nht ist jedoch davon abhängig wie viel atomarer Stickstoff für die Diffusion in der Werkstofftiefe zur Verfügung steht. Die Nht nimmt linear mit der Quadratwurzel der Nitrierdauer zu, wodurch dieser Nachteil wieder ausgeglichen wird, sodass eine ausreichende Nht erreicht werden kann. Aufgrund des Aufbaus der Diffusionsschicht hat sie eine dämpfende Wirkung, was für die Stabilität der harten Verbindungsschicht von Vorteil ist. Nach dem Prinzip des „Eierschaleneffektes“, harte Schicht und ein weicher Kern, kann ein Abplatzen der Verbindungsschicht durch eine entsprechende Modifikation der Diffusionsschicht verhindert werden. Dieses Prinzip kann auch für übergeordnete Oberflächenbeschichtungsverfahren genutzt werden, um die entsprechend immer härter werdenden Auftragsschichten zu stabilisieren. [Lie07b][Buß00]

3.6 Nitrier- und Nitrocarburierungsverfahren in industrieller Anwendung

3.6.1 Plasmanitrieren im Niedervakuumofen (Glimmnitrieren, Ionitrieren)

Das Reaktionsmedium beim Plasmanitrieren ist ein elektrisch leitfähiges Gas, das Plasma, welches als der vierte Aggregatzustand angesehen wird. Um in einem Gas die Leitfähigkeit zu erreichen, müssen freie Ladungsträger erzeugt werden. Damit diese Ladungsträger erzeugt werden können, sind Drücke oberhalb 0,1 bar und Temperaturen von 8000 Kelvin notwendig. Werden die Drücke auf 1 mbar reduziert ist die Erzeugung eines Plasma hingegen schon bei wesentlich geringeren Temperaturen möglich. Dieser Effekt wird in der Technik zum Nitrieren ausgenutzt und als Niedertemperaturplasma bezeichnet. Ein Plasma wird erzeugt, indem zwischen dem Bauteil (Kathode) und der Behälterwand (Anode) eine Spannung von mehreren hundert Volt angelegt wird. Je nach elektrischer Leitfähigkeit des

verwendeten Gases und der angelegten Spannung, ergibt sich eine bestimmte Stromdichte aus der eine Glimmentladung wie in Abb. 21 gezeigt, resultiert. [Huc07]

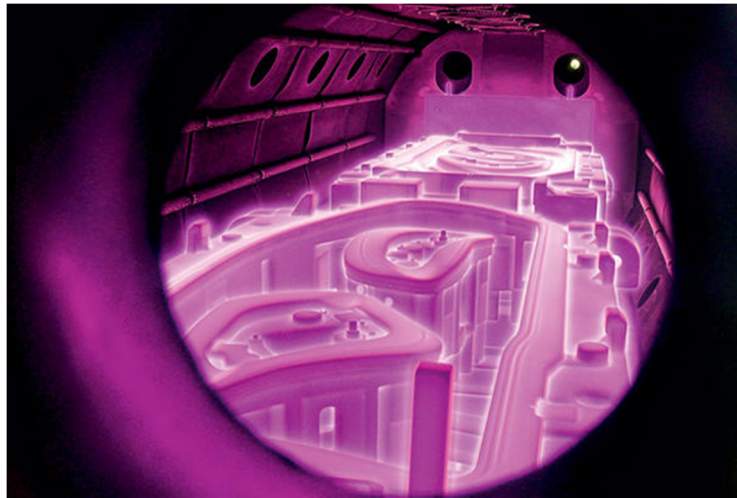


Abb. 21: Plasmanitrieren im Niedervakuum [IND15]

Bis zum Beginn der 80er Jahre wurde in wassergekühlten Anlagen nitriert, wobei die Glimmentladung durch eine Gleichspannung hervorgerufen wurde (Kaltwandtechnik). [Koe65] Bei diesem Verfahren waren große Temperaturdifferenzen und somit hohe Streuungen im Behandlungsergebnis die Folge. Diese Nachteile konnten durch den Einsatz einer gepulsten Entladung minimiert werden. Das Pulsen, wie in Abb. 22 dargestellt, reduziert den Energieeintrag in der Anlage und den Bauteilen, was starke Temperaturdifferenzen minimiert und somit auch das Prozessergebnis deutlich verbessert. Die Pulsdauer liegt zwischen Werten von 50 bis 100 μs und einer Pulswiederholzeit von 100 bis 300 μs . Da die Überhitzung formkomplizierter Bauteile verhindert werden muss, wird das Verhältnis Pulsdauer zu Pulspause groß gewählt (z.B. 10:1). [Huc07]

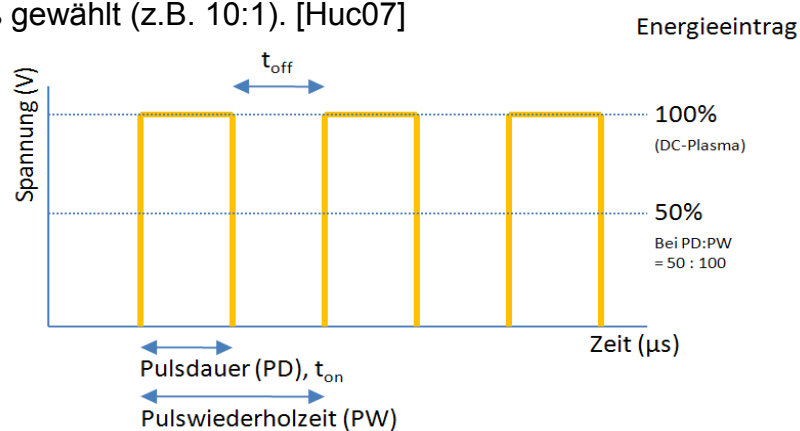


Abb. 22: Plasmapulsung [Huc07]

Bei diesem Verfahren ist allerdings zu beachten, dass nitrieraktiver Stickstoff nur während des Pulses erzeugt wird, was sich nachteilig auf die Behandlungsdauer auswirkt.

In der Literatur wird der Mechanismus des Stoffübergangs aus dem Plasma in den Festkörper widersprüchlich beschrieben. [Huc07] Der Prozess des Nitrierens wird durch G. Böhme wie folgt dargestellt. Durch Anlegen einer Spannung von 700V -1500V wird das Plasma gezündet. Wenige Millimeter vor der Oberfläche werden die Ionen stark beschleunigt und treffen mit hoher Energie auf die Oberfläche. Durch die hohe Stoßenergie werden Elektronen und Atome aus der Oberfläche herausgelöst und treten mit den Plasmateilchen in Reaktion. Infolge der Absorption schlagen sich die so entstandenen Nitride auf der Oberfläche nieder. [Koe65] Unter starkem Zerfall der aufgedampften Nitride wird diffusionsfähiger Stickstoff an der Oberfläche erzeugt welcher in die Oberfläche eindringt. [Boe84]

Zum Nitrocarburieren werden geringe Anteile Kohlenstoffdioxid dem Plasmagas hinzugefügt, so dass auch Kohlenstoff für die Diffusion zur Verfügung steht. Die Vorteile dieses Nitrier- bzw. Nitrocarburierverfahrens liegen in den guten Optimierungsmöglichkeiten des Schichtaufbaus (z.B. dünne Verbindungsschichten, hohe Nitrierhärte etc.). Es kann auch bei Temperaturen unterhalb von 400°C nitriert werden. [Huc07]

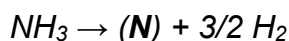
Dieses Verfahren hat einen geringen Medienverbrauch und ist daher sehr umweltverträglich. Beim Plasmanitrieren gibt es keine Einschränkungen bei der Behandlung nitrierbarer Werkstoffe. Weiterhin resultieren geringere Oberflächenrauigkeiten im Vergleich zur Behandlung im Salzbad oder an Gasatmosphäre. Allerdings müssen auch bei diesem Verfahren die Bereiche des Bauteils, die nicht nitriert werden sollen, durch spezielle Abdeckschichten vor dem Einfluss des Plasmas geschützt werden. Ein weiterer Nachteil dieses Plasmaverfahrens liegt darin, dass das Plasma nicht in Spaltmaße kleiner 0,6 mm bis 0,8 mm eindringen kann und somit die Behandlung komplexer Geometrien oder auch die Behandlung von Schüttgut nicht möglich ist. [Huc07]

Untersuchungen durch I. Lee haben gezeigt, dass ein Nachoxidieren der Verbindungsschicht eines plasmanitrocarburierten Stahls bei 400°C, einen signifikanten Anstieg der Korrosionsbeständigkeit zur Folge hat. Dabei hat er die Oxidschicht als Magnetit (Fe_3O_4) identifiziert, dessen Schichtdicke mit der Oxidationstemperatur steigt. [Lee04]

3.6.2 Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren

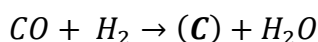
Das Verfahren des Gasnitrierens basiert maßgeblich auf dem Nitrierverfahren im Ammoniakstrom welches im Jahr 1923 durch *A. Fry* vorgeschlagen wurde. [Fry23][Böh84] Beim Gasnitrieren wird für den Prozess Ammoniak (NH_3) als Basismedium eingesetzt. Je nach Größe der Lagereinheiten kann Ammoniak im gasförmigen Zustand entnommen und dem Prozess zur Verfügung gestellt werden, oder es wird in flüssiger Form entnommen und muss anschließend durch eine separate Verdampfung in einem beheizten Aggregat bereitgestellt werden. [Ler07]

Beim Gasnitrocarburieren werden dem Ammoniak Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffe als Zusatzgas und Stickstoff als Verdünnungsgas zugeführt. Als Zusatzgase können auch Luft für das Gasoxinitrieren oder schwefelhaltige Gase für das Gassulfonitrieren Verwendung finden. Grundlage für die Bereitstellung von diffusionsfähigem Stickstoff beim Gasnitrieren ist die Ammoniakzerfallsreaktion. Der Nitrier/Nitrocarburierprozess findet in üblichen Temperaturbereichen von 450°C bis 590°C statt. Die Zerfallsreaktion wird durch die katalytische Wirkung der Ofenauskleidung, des Chargiergestells sowie der zu behandelnden Bauteiloberfläche unterstützt und ist in Gleichung 17 dargestellt. [Ler07]



Gleichung 17: Ammoniakzerfallsreaktion

Werden dem Ammoniak zusätzlich kohlenstoffspendende Gase hinzugegeben, muss das Reaktionsgeschehen in der Nitrieratmosphäre durch die heterogene Wasserreaktion ergänzt werden, bei dem diffusionsfähiger Kohlenstoff entsteht, was anhand Gleichung 18 beschrieben wird. [Ler07]



Gleichung 18: Heterogene Wassergasreaktion

Durch die Kenntnis der Nitrierkennzahl K_N ist die Voraussetzung für die Beschreibung der Vorgänge beim Nitrieren. Darüber hinaus kann mit der Nitrierkennzahl K_N und dem durch *E. Lehrer* im Jahre 1930 vorgestellten Diagramm, welches auch nach ihm benannt wurde, eine Aussage über die Vorgänge bei der Bildung des γ' -Nitrides sowie des ϵ -Nitrides in der Verbindungsschicht gemacht werden. [Leh30][Ler07] Aus dem Lehrer-Diagramm lassen sich Sollwerte für die

Wasserstoff- und Ammoniakanteile in der Nitrieratmosphäre ablesen. Weiterhin kann durch diese Sollwerte die Ausbildung der Verbindungsschicht vollständig unterdrückt werden. [Ler07] Bei der Nutzung des Lehrer- Diagramms ist allerdings darauf zu achten, dass es unter Laborbedingungen erzeugt wurde, die nicht mit den Bedingungen des technischen Nitrierprozesses identisch sind. [Hof96][Han02]

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der verfahrenstechnischen Vielfalt (carbo-, sulfo-, oxinitrieren etc.) zur Erzeugung eines beanspruchungsgerechten Nitridschichtaufbaus und in der Gestaltungsmöglichkeit für spezielle Verfahrensabläufe, beispielsweise Oxicarbonitrieren. Des Weiteren bietet dieses Verfahren Vorteile bei der Behandlung von Schüttgut. Zusätzlich ist durch thermische Verbrennung des Prozessgases eine umweltgerechte Medienentsorgung gewährleistet. Darüber hinaus erhöht sich die Oberflächenrauheit nur geringfügig. [Ler07]

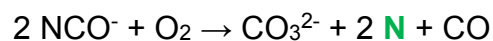
Ein Nachteil dieses Verfahrens ergibt sich durch lokale Randzonenmodifikation, die nur durch das teilweise Aufbringen von Abdeckmitteln, beispielsweise Kupferpasten, erreicht werden kann. Aus wirtschaftlicher Betrachtungsweise ist der erforderliche Medienverbrauch ein wichtiges Kriterium, da der benötigte Gasdurchsatz, je nach Ofenvolumen, sehr hoch sein kann. [Ler07]

3.6.3 Salzbadnitrocarburieren

Das Basismedium beim Salzbadnitrocarburieren ist eine ionische Flüssigkeit, welche sich aus frei beweglichen Kationen und Anionen zusammensetzt. Um ein geschmolzenes Salz und somit eine ionische Flüssigkeit zu erzeugen, muss eine gewisse Schmelzenthalpie aufgebracht werden, um die elektrostatischen Bindungskräfte des Kristallgitters zu überwinden. Die Matrix verliert daraufhin seine Ordnung und setzt Ionen frei, welche sich anschließend in der Salzschnmelze frei bewegen können. [Bau07]

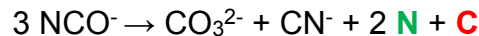
...„Um in einer Salzschnmelze nitrocarburieren zu können, benötigt man ein stickstoffhaltiges Salz, das den Stickstoff durch eine kontrollierbare chemische Umsetzung bei den zum Nitrocarburieren üblichen Temperaturen von 570°C bis 590 °C an die Bauteiloberfläche abgibt.“... [Bau07]

Des Weiteren wird an eine Salzschnelze die Anforderung gestellt, möglichst dünnflüssig zu sein, um den Salzaustrag durch die zu behandelnden Bauteile minimal zu halten. Zusätzliche Anforderungen an eine Salzschnelze werden an die Gesundheitsgefährdung sowie an die Umweltverträglichkeit gestellt. Die Salze Natriumcyanat sowie Kaliumcyanat erfüllen alle diese Anforderungen in ausreichender Weise. Cyanat steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit Cyanit und Sauerstoff. Diffusionsfähiger atomarer Stickstoff kann, wie durch Gleichung 19 berechenbar, aus einer Oxidationsreaktion heraus entstehen. [Bau07]



Gleichung 19: Oxidationsreaktion beim Salzbadnitrocarburieren

Diffusionsfähiger Kohlenstoff entsteht nach dem Boudouard- Gleichgewicht aus dem entstanden Kohlenstoffmonoxid heraus. Eine weitere chemische Reaktion aus der nitrieraktiver Stickstoff heraus erzeugt wird, ist eine Zerfallsreaktion des Cyanations, welche anhand Gleichung 20 berechnet wird. [Bau07]



Gleichung 20: Zerfallsreaktion des Cyanations

Beide Reaktionen laufen parallel ab. Untersuchungen von *U. Baudis* haben jedoch gezeigt, dass die Zerfallsreaktion in einem höheren Maße zur Bildung diffusionsfähigen Stickstoffs beiträgt als die Oxidationsreaktion. [Bau03] Durch Legierungselemente des Bauteilwerkstoffs und auf Grund der Passivität von Oxidschichten oder Rückständen, beeinflusst die Bauteiloberfläche selbst die Zerfallsbereitschaft der Cyanationen. Hierbei wird von „Aktivierung“ der Salzschnelze gesprochen. [Bau07] Die Konzentration der Cyanationen und die Konzentration der Kationen Lithium, Natrium und Kalium üben, konstante Temperaturen und Normaldruck vorausgesetzt, den größten Einfluss auf die Aktivierung der Salzschnelze und somit die Nitrieraktivität aus. Durch die Variation von Lithium-, Natrium- und Kaliumanteilen sowie der Konzentration von Cyanationen kann die Aktivität der Nitrocarburierschnelze gesteuert werden. Hierbei wird von der CLIN-Technologie (Controlled Liquid Ionic Nitriding) gesprochen. [Bau07]

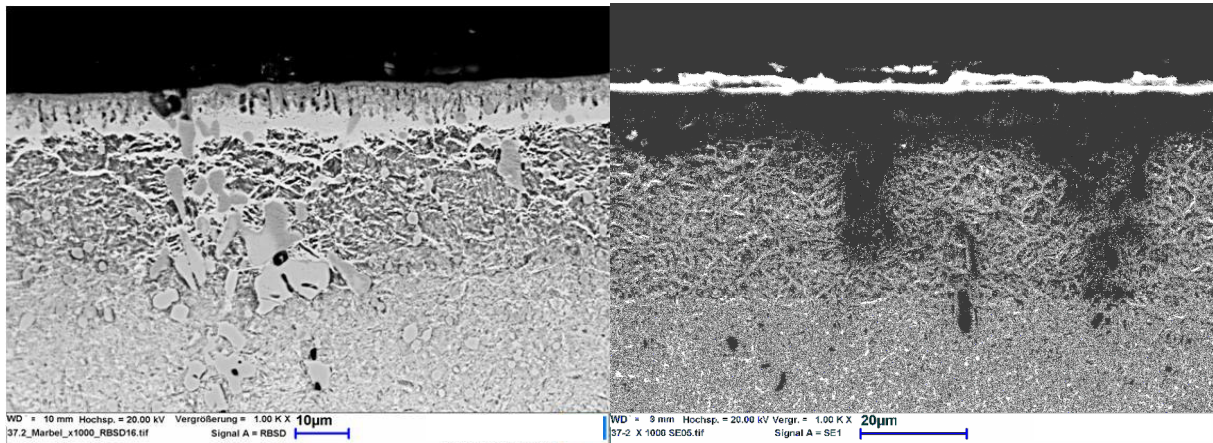


Abb. 23: Primärelektronenbild (links) und Sekundärelektronenbild (rechts) eines salzbadnitrocarburierten 1.2379 geätzt nach Marble

Im Vergleich zu anderen Nitrierverfahren haben Salzschnmelzen ein außergewöhnlich hohes Stickstoffangebot. Bereits 10 Minuten nach Eintauchen des Bauteils in die Salzschnmelze ist eine geschlossene Verbindungsschicht nachweisbar, wie in Abb. 23 gezeigt. Die Behandlungsdauer liegt allerdings im Bereich von 30 bis 120 Minuten. Neuere Untersuchungen zeigen, dass der Verschleißwiderstand von Schichten verschiedener Badvarianten nicht auf die dicke oder Porösität der erzeugten Verbindungsschicht beruht. [Die10] Durch oxidierende Nachbehandlung werden die Poren der Verbindungsschicht mit Oxiden aufgefüllt. Dies hat eine signifikante Erhöhung der Beständigkeit gegen Schwingungsrissskorrosion zur Folge, woraus eine weitere Steigerung der Dauerschwingfestigkeit resultiert. [Kha96]

Die Vorteile des Salzbadnitrocarburiens liegen maßgeblich in der hohen Reproduzierbarkeit und der geringen Streuung im Behandlungsergebnis sowie in der schnellen und gleichmäßigen Wärmeübertragung. Ein weiterer Vorteil liegt im hohen ϵ -Nitrid-Anteil in der Verbindungsschicht und in einem verbesserten Korrosionsschutz nach dem oxidierenden Abkühlen der Bauteile. Das Salzbadnitrocarburiere ist ein robuster und wenig stör anfälliger Prozess, bei dem nur wenige Prozessparameter zu beachten sind. Es können bei einer kurzen Behandlungszeit (1 bis 2 Std.) bzw. Durchlaufdauer (3 bis 4 Std.) alle Stähle und Gusseisen carbonitriert werden. [Bau07]

Die Nachteile des Verfahrens liegen auch hier in der lokalen Aufstickung von Bauteilen. Hierbei ist eine partielle Aufstickung nur sehr begrenzt möglich, da keine Abdeckmittel in der Salzschnmelze einsetzbar sind. Somit müssen Zonen in denen eine Aufstickung unerwünscht ist spanend nachgearbeitet werden. Ein reines Nitrieren ist mit diesem Verfahren nicht möglich da beim Salzbadnitrocarburiere eine Kohlenstoffdiffusion nicht verhindert werden kann. [Bau07]

3.7 Nitrierverfahren im F&E Stadium

3.7.1 Lasernitrieren

Das Lasernitrieren ist ein neues Nitrierverfahren welches erst seit Beginn des 21. Jahrhunderts Gegenstand aktueller Forschungen ist. Bei diesem Verfahren wird in einer Stickstoffatmosphäre die Oberfläche eines metallischen Werkstoffs durch gepulste Laserstrahlung behandelt. Dabei entstehen Schichten im Mikrometerbereich. Maßgebliche Faktoren sind der Stickstoffdruck und die Pulsdauer des Lasers. Die Effizienz des Verfahrens steigt nach Untersuchungen durch *M. Han* in einem Bereich von 0,05 bar und 2 bar schnell an und bleibt bis 10 bar konstant. Er beschreibt ein optimales Prozessfenster bei einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich und einem Stickstoffpartialdruck von zwei bis drei bar. Eine hohe Stickstoffdiffusion in die Metallschmelze zeichnet ein effizientes Lasernitrieren aus. Vergleichsversuche bezüglich der thermischen Stabilität lasernitrierter Proben durch *M. Han* zeigen, dass oberhalb von 973K der Stickstoff aus der Substratoberfläche entweicht. Da Titanitride im Vergleich mit Eisennitriden stabiler sind, sind sie für ein effizientes Lasernitrieren eher geeignet. [Han01]

Das temperaturgesteuerte Lasernitrieren wurde durch *K. Lindemann* untersucht, wobei die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Lasernitrieren in flüssiger und fester Phase Gegenstand der Forschungen waren. Die beiden untersuchten Verfahren werden durch den Prozesstemperaturbereich begrenzt. Beim Nitrieren in fester Phase wird die Soliduslinie nicht überschritten, wodurch ein Aufschmelzen verhindert wird. Das Nitrieren in fester Phase findet oberhalb der Liquiduslinie statt, um gezielt aufzuschmelzen. [Lin04]

Die wesentlichen Prozessparameter beim Lasernitrieren werden durch *A. Eltze* beschrieben, wobei das Augenmerk auf dem Nitrieren von Aluminiumwerkstoffen liegt. Die folgende Tabelle 2 liefert eine Zusammenfassung der wesentlichen Einflussgrößen. Beim Lasernitrieren von Aluminiumwerkstoffen konnten Schichtdicken von 13µm erreicht werden. [Elt01]

Bearbeitungsparameter	Schichteigenschaft			
	Schichtdicke	Stickstoff- gehalt	Nitridkonzentration an der Oberfläche	Rauheit
Pulsenergie, Energiedichte	↑	↑	↑	↑
Räumliche Strahlhomogenität	↑	↑	↓	↑
Vorwärmtemperatur	↑	↑	↓	↑
Si-Gehalt	↑	↑	-	-
Strahldurchmesser	↑	↑	↑	↓
Pulsdauer	-	↑	-	↓
Wellenlänge	-	↑	↑	↑
N ₂ -Druck	-	↑	↑	↓
Pulszahl	-	↑	↑	↑

Tab. 2: Einflußgrößen auf das Nitrierergebnis nach [Elt01]

3.7.2 Atmosphärisches Plasmanitrieren

Zur Entwicklung eines Verfahrens welches ein Nitrieren unter atmosphärischen Bedingungen mittels eines Plasmalichtbogens realisiert, wurden in den vergangenen Jahren verschiedenste Ansätze verfolgt.

Einen ersten Ansatz lieferte *D. Linse* im Jahr 1993. Dabei behandelte sie unter Zuhilfenahme eines übertragenen Plasmalichtbogens im DC- Betrieb die Gravurbereiche von Gesenkschmiedewerkzeugen. Das Plasmagas bestand aus einem Gemisch von Argon und Stickstoff. Stickstoff konnte bei diesem Verfahren nur in dem umgeschmolzenen Bereich nachgewiesen werden. Durch dieses Plasmaoberflächenbehandlungsverfahren konnte eine stickstoffangereicherte Schicht mit bis zu 1,5 Massen% Stickstoff an der Oberfläche erzeugt werden. Die erreichten Härtewerte betrugen dabei 1030 HV_{0,05}. Nach einer anschließenden Glühbehandlung bei 600 °C an dem Warmarbeitsstahl X40CrMoV5 konnte durch die Ausscheidung von Chromcarbonitriden und Vanadiumnitriden die Härte bis auf einen Wert von 1150 HV_{0,05} weiter gesteigert werden. [Lin93][Doe95][Haf95]

Ein weiterer Ansatz wurde im Jahr 2002 durch *S.C. Mishra et. al.* vorgestellt. Dabei wurde im Hochtemperaturbereich von 1000 °C – 1100 °C durch eine indirekte Lichtbogenbehandlung mit den Gasen Ar, N₂ und H₂ in verschiedenen Konzentrationen für 15min nitriert. Zu diesem Zweck wurde ein spezieller vertikaler „pot type d.c.- extended arc“ Ofen entwickelt. Eine hohle Graphitelektrode wird von oben vertikal in den Ofen eingeführt. Durch die zentral axiale Bohrung der Elektrode wird das Gasgemisch in die Brennkammer geleitet. Die polierten Proben aus kohlenstoffarmen Stahl werden an der Ofenwand parallel zur Achse des Lichtbogens in einem Abstand von 3cm positioniert. Basierend auf XRD Untersuchungen konnten nach der Behandlung mit Ar/N₂-Plasmen sowie Ar/N₂/H₂-Plasmen die Phasen Fe₃N, Fe₂N sowie Mischphasen Fe₂₋₃N und Fe₂N_{1-x} identifiziert werden. [Mis01]

Eine weitere aus der Literatur bekannten Methode wurde im Jahr 2002 durch *L.L. Pranvicius et. al.* vorgestellt. Dabei wurde mittels eines speziell entwickelten Brennersystems die Oberfläche eines austenitischen rostfreien Stahls mit einem heißen nicht-übertragenem Lichtbogen an Atmosphäre behandelt. Die polierten Proben wurden bei einer Bauteiltemperatur zwischen 450 °C und 600 °C behandelt. Dabei konnten bei 30 minütiger Behandlung eine 175 µm dicke Schicht erzeugt werden. [Pra02]

3.8 Eigenschaften, Struktur und Bildung weißer Schichten

Sogenannte "weiße Schichten" oder auch "white etching areas" entstehen durch thermische, thermochemische oder thermomechanische Kurzzeitaustenitisierung von Stahloberflächen. Solch eine Randzonenmodifikation der Oberfläche lässt sich gar nicht bzw. nur sehr schwer durch konventionelle chemische Ätzverfahren präparieren und erscheinen unter dem Lichtmikroskop strukturlos weiß. Die Tatsache, dass solche Schichten unter dem Lichtmikroskop weiß erscheinen ist darin begründet, dass der feinkristalline Aufbau mit Korngrößen im Nanometerbereich lichtmikroskopisch nicht aufgelöst werden kann. Auf Grund des strukturellen Aufbaus weißer Schichten sind sie in den meisten Fällen gegenüber dem Ausgangsgefüge sehr hart und haben somit einen sehr hohen Verschleißwiderstand. [Pfa10][Xu95]

Die hohe Härte resultiert aus der extrem hohen Abkühlgeschwindigkeit durch Wärmeentzug in den Werkstoff hinein, wodurch ein inneres Anlassen verhindert wird. Entsteht die weiße Schicht aus Abschreckung eines stark plastisch verformten Austenits heraus, kann die Steigerung der Härte auf eine Verfeinerung des Gefüges, auf die erhöhte Gitterfehlerdichte sowie die Ausscheidung fein dispers verteilter Karbide zurückgeführt werden. Dabei entstehen Bereiche aus Druckspannungen denen Bereiche mit extremen Zugspannungen folgen. [Stä76]

Die Verfeinerung des Gefüges resultiert ebenfalls aus der sehr hohen Abkühlgeschwindigkeit. Durch das schnelle Abschrecken aus hohen Temperaturen, welche teilweise oberhalb A_{c3} liegen heraus, entsteht ein Umwandlungs- und Ungleichgewichtsgefüge welches hohen Formänderungen bei hohen Formänderungsgeschwindigkeiten unterliegt. Die daraus resultierende plastische Verformung bewirkt, dass das Gefüge zerbrochen bzw. zerrieben wird und in eine sehr feinkörnige Struktur übergeht. Darüber hinaus bewirken die herrschenden Drücke eine Absenkung der Austenitisierungstemperatur wodurch die Phasenumwandlung noch begünstigt wird. [Pfa10]

Die Struktur des entstandenen Gefüges wurde von *R. Bulpett* transmissionselektronenmikroskopisch am Beispiel eines verschlissenen Baggerzahns charakterisiert. Er beschreibt die Struktur des nach der thermomechanisch Deformation plastisch verformten Materials als extrem feinkörnige, chemisch und strukturell mikrohomog und äquiaxiale Form des Martensit mit einer gemessenen Korngröße von 200nm im Durchmesser. Des Weiteren beschreibt er eine

gleichmäßige Verteilung kleiner Karbidpartikel in der Schicht. Die Orientierung der Körner in der plastisch verformten Schicht entspricht der Richtung der Verformung. [Bul93]

Unterhalb der weißen Schicht bildet sich eine Übergangszone, bei der es sich um ein angelassenes oder plastisch verformtes Gefüge handelt, die eine geringere Härte als die des vergüteten Ausgangsgefüges aufweist. Die Schichtdicke steigt mit Zunahme des Energieeintrags. [Pfa10][Bra96]

Hauptsächlich sind drei Faktoren entweder einzeln oder in Kombination für die Bildung weißer Schichten relevant. Dieses wären ein schnelles Aufheizen und Abschrecken woraus eine metallurgische Transformation resultiert, mechanische Deformation sowie thermochemische Reaktionen an der Oberfläche. Je nach Relevanz der einzelnen Faktoren variiert auch der Restaustenitgehalt. [Bul93]

Als Beispiele für eine rein thermische Kurzzeitaustenitisierung wären die Erwärmung durch Elektronen- oder Laserstrahlen oder Strom-Impulse zu nennen.

Rein mechanische Erwärmung entsteht beispielsweise beim Metallkontakt von aufeinander gleitenden Oberflächen wie z.B. bei Zahnrädern, Wälzlagern oder dem System Schiene - Rad.

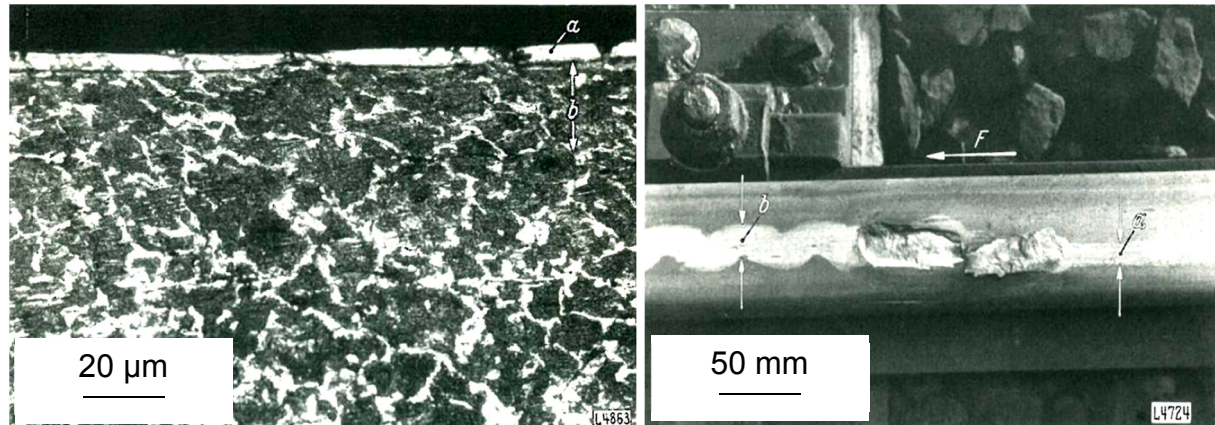


Abb. 24: Reibmartensit (α) und verquetschtes Gefüge (β) – links, ausgewählter Schadensfall auf der Lauffläche einer Schiene – rechts [DB14]

Durch Roll- und Gleitreibung entstehende Wärme wird durch die im Verhältnis große und kühle Stahlmasse einer Schiene schnell abgeleitet. Somit wird das perlitische Gefüge oberhalb der G-O-S Linie in das austenitische Gebiet erwärmt und der somit entstandene Austenit rasch auf den Martensitstartpunkt unterkühlt. Das bis dahin gültige Spannungssystem wird durch die Bildung dieses Reibmartensites (α) erheblich gestört, was durch Bildung von Dauerbrüchen zum Abplatzen der Fahrfläche der Schiene führen kann, wie in Abb. 24 gezeigt. [DB14]

Ein Beispiel für eine thermomechanische Kurzzeitaustenitisierung ist das Erwärmen durch Reib-Impulse. [Stä76] Durch Reibung kann eine Struktur mit Korngrößen von 30nm erzeugt werden, welche dann ebenfalls als "Reibmartensit" bezeichnet wird. [Pfa10][Liu90][Tur75]

Ein weiteres Beispiel, für die Bildung weißer Schichten durch plastische Verformung, ist bereits durch den Baggerzahn in Kombination mit Kies als Kontaktpartner dargestellt worden, wobei eine Schicht mit Korngrößen von 300nm erzeugt wurde. [Bul93]

Ein thermochemisches Beispiel zur Bildung weißer Schichten ist durch Kanonenrohre oder Turbinenschaufeln gegeben, bei der die Oberfläche während des Betriebes durch heiße Gase erwärmt wird und mit diesen reagieren. Dabei ändert sich auch die chemische Zusammensetzung der weißen Schicht, was bei den vorherigen Beispielen nicht der Fall ist. [Pfa10][Bot91]

Der Kohlenstoffgehalt des Werkstoffs hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Eigenschaften weißer Schichten. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt der Anteil an Karbiden und Kohlenstoff im Martensit woraus ein Anstieg der Härte resultiert. [Gol72]

4. Das Zweistoffsystem Eisen/Stickstoff

Das System Eisen/Stickstoff war in den letzten 150 Jahren und ist bis zum heutigen Zeitpunkt Gegenstand intensiver Untersuchungen. Die Aufnahme von Stickstoff durch Eisen in einem Ammoniakgasstrom wurde zum ersten Mal im Jahr 1828 von *Savart* beobachtet. [Sav28] Die Struktur der erzeugten Nitride wurde erstmals durch *G. Hägg* analysiert. [Hae28][Sch02] Erste systematische Untersuchungen zum System Fe/N wurden in 30er Jahren durch *A. Fry*, *E. Lehrer* sowie *O. Eisenhut* & *E. Kaupp* durchgeführt und in den 50er Jahren durch *V. G. Paranjpe et. al.* in einem Phasendiagramm dargestellt. [Par50][Leh30][Eis30][Fry23][Jac51b] Eine überarbeitete Darstellung wird durch *K.H. Jack* vorgeschlagen, welche sich jedoch nur in einigen Phasenbegrenzungslinien von *V. G. Paranjpe*'s Darstellung unterscheidet. Die Darstellungen, in Abb. 25, basieren auf Untersuchungen durch *L. J. Dijkstra* zu den α -Phasengrenzen, auf den Arbeiten von *A. Lehrer* für die γ - , γ' - und ϵ -Phasen sowie auf Beobachtungen durch *K.H. Jack* für die ξ -Phasengrenzen. [Dij49][Leh30][Jac51b][Jac52] Auf Grundlage weiterer Untersuchungen durch *K.H. Jack* wurden Martensit und Austenit als Stickstoff-

Lösungsphasen identifiziert. So wurden die Verbindungen α'' -Fe₁₆N, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{3-x}N ($0 \leq x \leq 1$) sowie ξ -Fe₂N definiert. [Jac50][Jac51a]

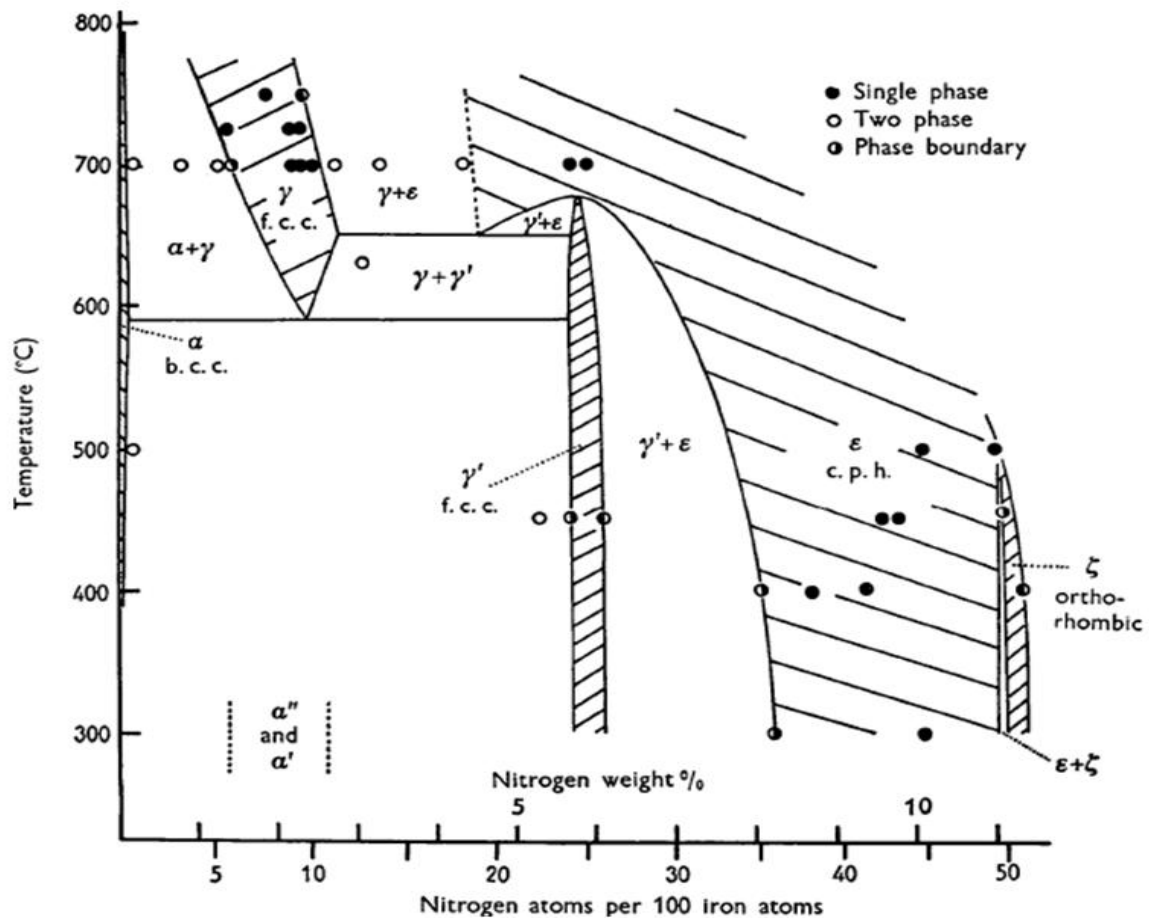


Abb. 25: Phasendiagramm Fe/N nach [Jac51]

Diese Strukturen basieren auf einem flächenzentrierten Gittertypen (γ' -Fe₄N) bzw. einer hexagonal dichtesten Packung (ϵ -Fe_{3-x}N; ξ -Fe₂N) von Eisen mit Stickstoff in Oktaederlücken. Das so generierte Phasendiagramm Fe/N sowie die Beschreibung von Phasen und Verbindungen haben bis heute Bestand. [Rec95]

Basierend auf neueren Daten wurde durch *H.A. Wriedt et. al.* eine neue bis heute anerkannte Darstellung des Phasendiagramm Fe/N erbracht, wie in Abb. 26 dargestellt. [Wri87]. Beide Darstellungen zeigen kaum Unterschiede. Lediglich die weit auseinander liegenden Phasenbegrenzungen von γ' -Fe₄N und ξ -Fe₂N sind auf schmalere Existenzlinie zusammengefallen. [Rec95]

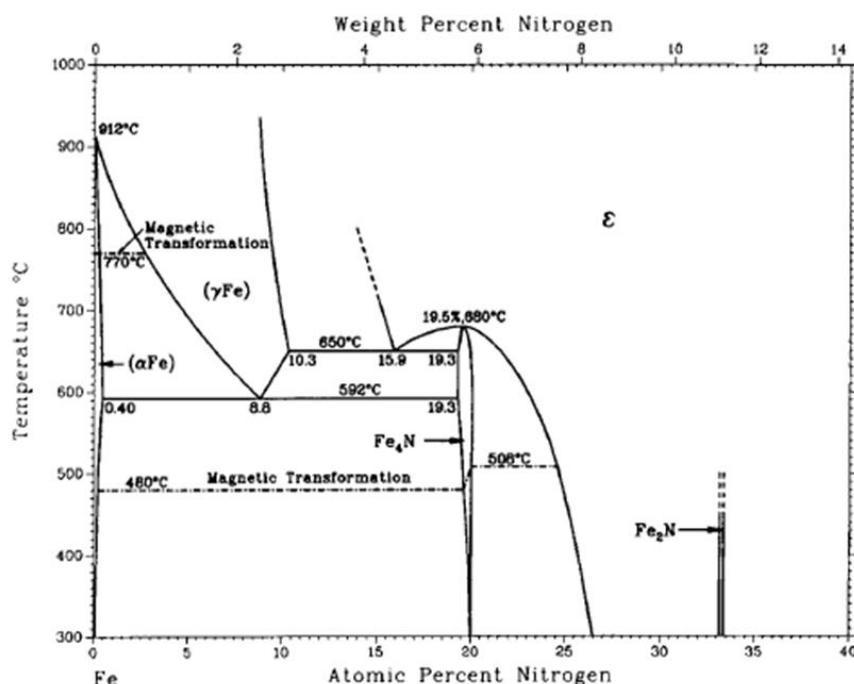


Abb. 26: Phasendiagramm Fe/N nach [Wri87]

Neueste Erkenntnisse weisen auf eine weitere Verbindung, der Struktur FeN, hin. Die Phase kann durch sehr energiereiche Verfahren wie sputtern, Lasernitrieren oder ggf. auch atmosphärischen Plasmanitrieren erzeugt werden. [Nak91][Suz93][Ris98] [Sch02]

Neueste Arbeiten zu dieser Thematik wurden von *D. Rechenbach* durchgeführt. Durch Umsetzung von Eisenpulvern in technischen Nitrieröfen mit strömendem Ammoniakgas konnten im Verlauf seiner Arbeit homogene, phasenreine γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N und ϵ -Fe₃N_{1.25} in Form von Pulvern erzeugt werden. Mikrokristalline ξ -Fe₂N Phasen wurde in einer Strömungsapparatur aus Glas synthetisiert. Anhand von Neutronenbeugung (ϵ -Fe₃N_{1.25}, ξ -Fe₂N, ϵ -Fe₃N) und Synchrotronbeugung (ϵ -Fe₃N_{1.25}, ξ -Fe₂N) konnten die Strukturen dieser Verbindungen durch *D. Rechenbach* detailliert aufgeklärt werden. [Rec95]

Auf Grundlage dieser Untersuchungen konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob ϵ -Fe₃N_{1.25}, welches grundlegende Strukturmerkmale des ϵ -Fe₃N enthält, als eigenständige Verbindung verstanden werden kann und ob eine weit ausgedehnte ϵ -Phase generell falsch ist. Anhand dieser Erkenntnisse wird von *D. Rechenbach* ein modifiziertes Phasendiagramm Fe/N vorgeschlagen, welches in Abb. 27 dargestellt ist. In Analogie zum γ' -Fe₄N wird hier das ϵ -Fe₃N als ϵ' -Fe₃N dargestellt, um eine Abgrenzung zur ϵ -Phase zu gewährleisten. [Rec95]

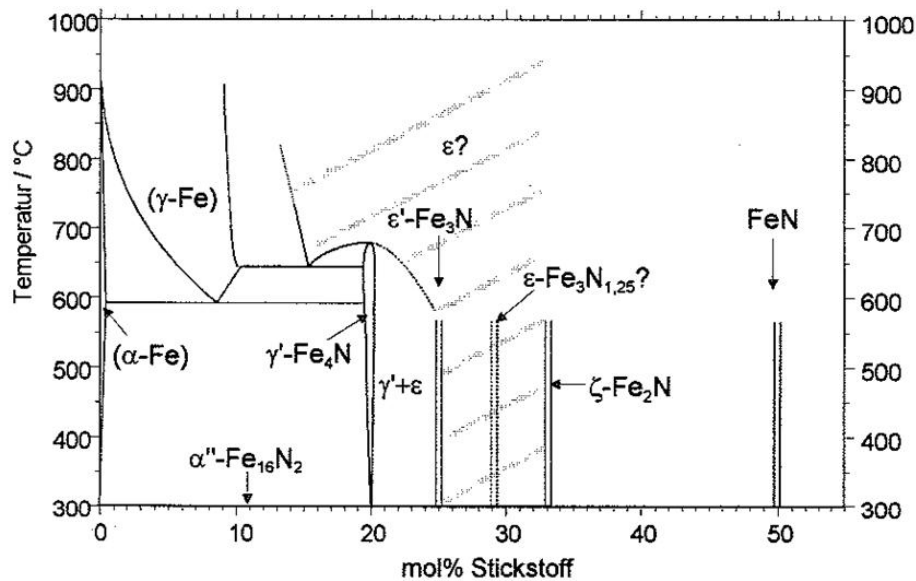


Abb. 27: Phasendiagramm Fe/N nach [Rec95]

Mit Ausnahme des FeN besetzt der Stickstoff Oktaederlücken in einer kubisch flächenzentrierten bzw. hexagonal dichtest gepackten Elementarzelle in der Art, dass ein möglichst großer Abstand der Stickstoffatome untereinander erreicht wird. Bei der Besetzung der Oktaederlücken ist eine Bevorzugung von Eckenverknüpfungen vor Kantenverknüpfungen zu erkennen. Flächenverknüpfungen, von durch Stickstoff besetzten Oktaederlücken, konnten durch *D. Rechenbach* nicht erwiesen werden. [Rec95]

Ein weiterer, auf Berechnungen basierender Vorschlag des Phasendiagramms Fe/N wird durch *P. Schaaf* gemacht, bei dem die Hochtemperaturbereiche oberhalb von 1200 Kelvin dargestellt die, für die keine experimentellen Daten existieren. [Sch02] Die Berechnung basiert auf dem bekannten CALPHAD Formalismus von Gibbs freien Energien. Anhand einer theoretischen Methode, welche durch *A.F. Guillermet* vorgestellt wird, werden die Phasengrenzen speziell im Hochtemperaturbereich weiter spezifiziert, und so der weite Bereich zwischen theoretischen Modellen und experimentellen Daten eingegrenzt. [Gui94] [Kau70][Fri91]

Weitere neuere Berechnungen für den Niedrigtemperaturbereich werden durch *B. J. Kooi et. al.* vorgestellt und verfeinern einige Phasengrenzen und Phasenstrukturen, bestätigen jedoch den prinzipiellen Aufbau des bisher diskutierten Phasendiagramms. [Koo96] Die Frage nach der tatsächlichen Anordnung der Stickstoffatome in dem weitreichenden ϵ -Gebiet bleibt allerdings weiterhin

unbeantwortet. [Sch04] Durch *M.A.J. Somers* und *E.J. Mittemaeijer et. al.* werden die Grenzen des ε -Gebietes eingehend diskutiert und im Verlauf dieser Untersuchungen mit $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ betitelt. Des Weiteren wird in diesen Untersuchungen eine mögliche Koexistenz der Fe/N Anordnungen $\alpha\text{-Fe}$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ diskutiert. [Som97b][Koo96]

Basierend auf Mößbauer Untersuchungen durch *H. Nakagawa et. al.* und TEM Untersuchungen durch *L. Rissanen et. al.* wurde versucht die Struktur des FeN – Nitrides detailliert aufzuklären, welches um die 50at% existiert, wie in Abb. 28 gezeigt (vgl. Kap. 4.8). Demnach kann das FeN vermutlich in zwei Strukturen unterteilt werden. [Nak91][Ris98]

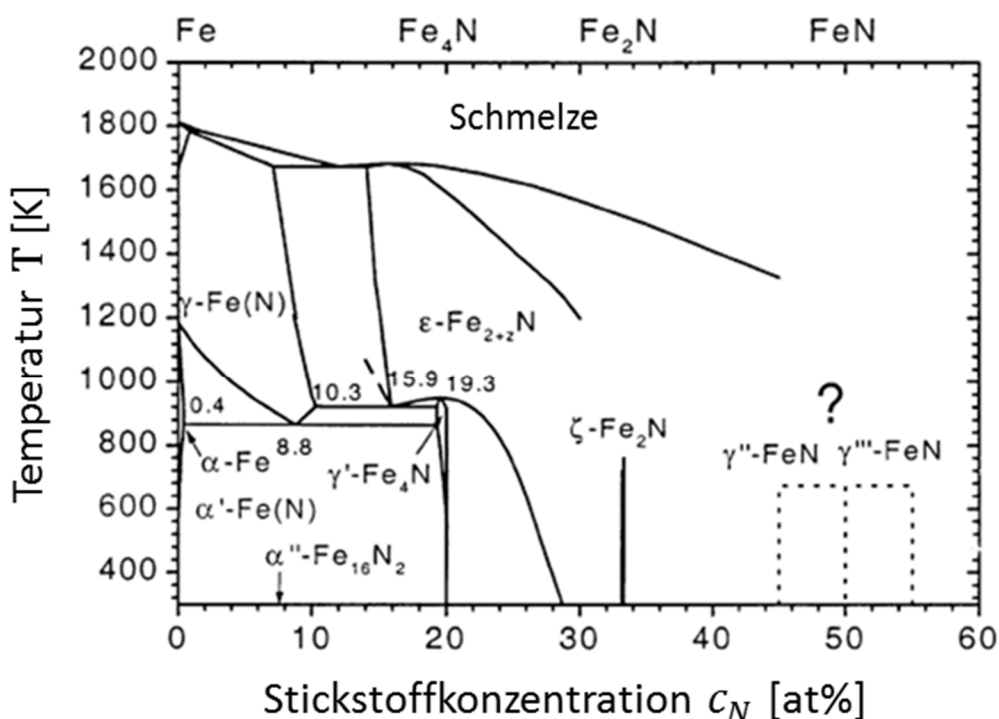


Abb. 28: Phasendiagramm Fe/N nach [Sch02]

Im Rahmen dieser Arbeit wird basierend auf dem allgemein anerkannten Phasendiagramm von *H.A. Wriedt et. al.* sowie dem vorgeschlagenen Phasendiagrammen durch *D. Rechenbach* und *P. Schaaf*, als auch auf Grundlage der Berechnungen durch *B.J. Kooj et. al.*, *A.F. Guillermet* etc., werden die diskutierten Untersuchungen und Änderungen zusammengeführt. Daraus resultiert ein neuer Vorschlag des Phasendiagrammes Fe/N, welches in Abb. 29 dargestellt ist.

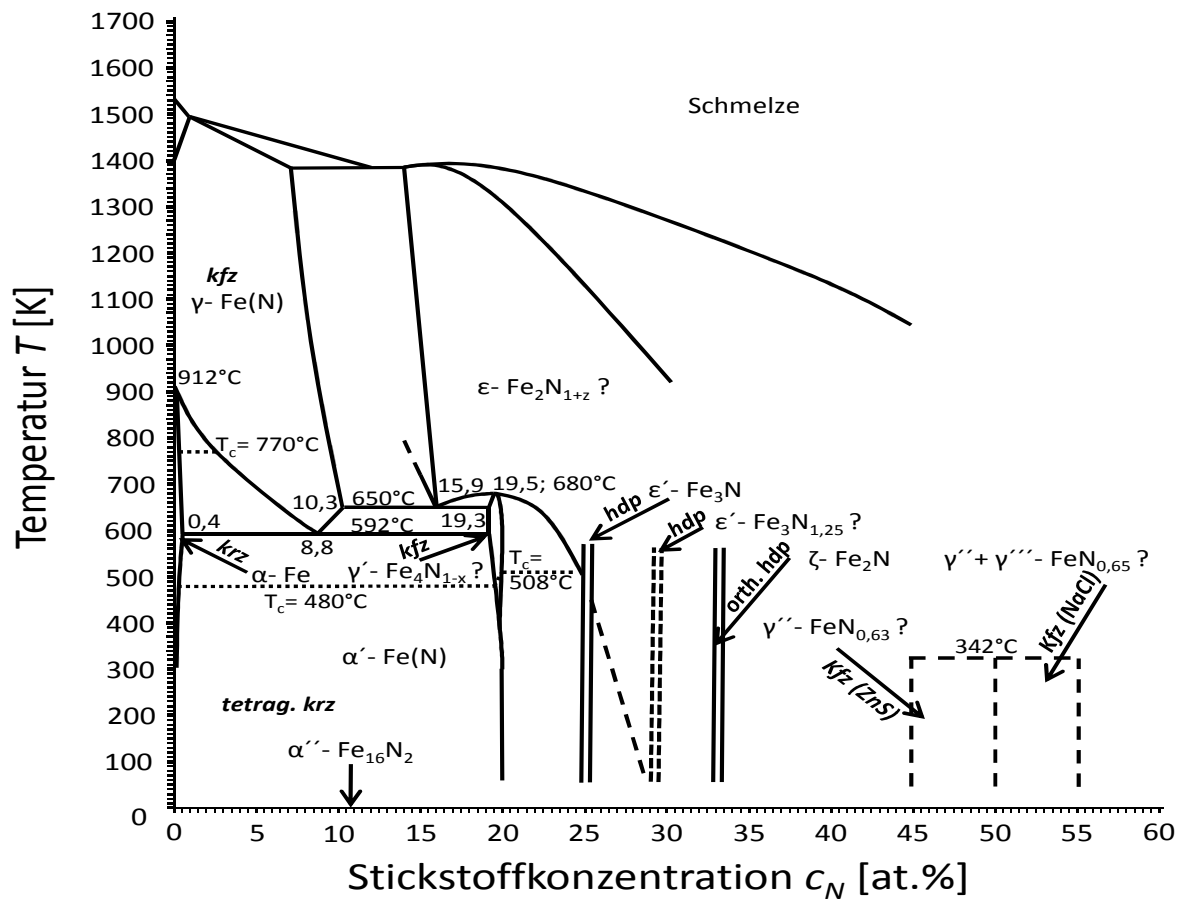


Abb. 29: Vorgeschlagenes Phasendiagramm Fe/N

In den folgenden Unterkapiteln werden die Strukturen und Gitterkonstanten der einzelnen Phasen im System Fe/N diskutiert, welche im Vorfeld in Tab. 3 dargestellt sind. [Rec95][Sch02]

Phase	Alias	Struktur	Gitterkonstanten			c_N (at.%)
			a (Angström)	b (Angström)	c (Angström)	
α -Fe	Ferrit	krz	2,8664			0,4
α' -Fe(N)	Martensit	tetrag. Krz	2,861		2,936	2,8
		tetrag. Krz	2,848		3,12	9,5
		tetrag. Krz	5,72		6,29	11,1
γ -Fe(N)	Austenit	kfz	3,572			10,3
γ' -Fe ₄ N	γ'	kfz	3,798			20
ϵ' -Fe ₃ N	ϵ'	hdp	4,6982		4,3789	25
ϵ -Fe ₃ N _{1,25}	$\epsilon_{1,25}$	hdp	4,76		4,415	29,5
ζ -Fe ₂ N	ζ	orth. hdp	4,8429	5,5413	4,4373	33,3
γ'' -FeN _{0,63}	γ''	kfz (ZnS)	4,3			?
γ''' -FeN _{0,65}	γ'''	kfz (NaCl)	4,5			?

Tab. 3: Struktur und Gitterkonstanten der Phasen im System Fe/N [Rec95]

4.1 Stickstoff-Austenit (γ) und Stickstoff-Martensit (α')

Das Verhalten von Stickstoff bei der Bildung interstitieller Legierungen ist mit dem von Kohlenstoff gleichzusetzen. Die γ -Phase ist oberhalb der Eutektoidtemperatur von 590°C stabil. Die Eisenatome bilden eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle. Die interstitiellen Atomkonzentrationsgrenzen entsprechen der γ -Phase im System Fe/C, weshalb die γ -Eisen/Stickstoffphase auch als Stickstoff-Austenit bezeichnet wird. Nach *K.H. Jack* gilt es als erwiesen, dass die Stickstoffatome Oktaederlücken in statistisch zufälliger Anordnung besetzen. Die Besetzungsmöglichkeiten für den Stickstoff liegen im Zentrum als auch auf den Kanten der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle. Maximal eine von zehn dieser Plätze können durch Stickstoff besetzt werden. [Jac51b]

Die Umwandlung des kubisch flächenzentrierten Stickstoff-Austenits in kubisch raumzentrierten Stickstoff-Martensit erfolgt genau wie im System Fe/C nicht durch Diffusion, sondern durch Schervorgänge, sobald die kritische Abkühlgeschwindigkeit überschritten wird [Bar08][Kur30][Gre41].

In einer unverzerrten kubisch-raumzentrierten Anordnung von Eisenatomen existieren sechs Oktaederlücken auf den Flächen dieses Aufbaus. Im Martensit ist die Symmetrie dieser interstitiellen Positionen tetragonal und nicht kubisch. Zwei Eisenatome befinden sich näher aneinander als die anderen vier. Die Linie welche diese nahen Nachbarn durchläuft ist die tetragonale Achse der interstitiellen Position. Die Besetzung dieser interstitiellen Position resultiert in einer relativ weiten Auslenkung der Eisenatome entlang der tetragonalen Achse. Die interstitiellen Achsen verlaufen parallel zueinander und zu den drei prinzipiellen Achsen in einem kubischen Gitter. Die strukturellen Komponenten des Stickstoff-Martensit nahe seiner oberen Konzentrationsgrenze ist in Abb. 30 dargestellt. Das Gitter kann als Anordnung kantenverknüpfter Oktaeder aus Eisenatomen betrachtet werden. Lediglich einer von zehn dieser Oktaeder beinhaltet ein Stickstoffatom in seinem Zentrum, woraufhin es verzerrt wird. Die Verzerrung basiert auf einer Expansion entlang der Tetraachsen des Oktaeders und auf einer Kontraktion rechtwinklig zu dieser Achse. In der Martensitstruktur besetzen die Stickstoffatome die Zentren der Oktaeder lediglich auf die Weise, dass ihre Tetradachsen alle parallel zu einer der drei prinzipiellen Achsen im kubischen Gitter verlaufen, welche als die c-Achse im kubisch raumzentrierten Gitter erachtet werden. [Jac51a][Jac51b]

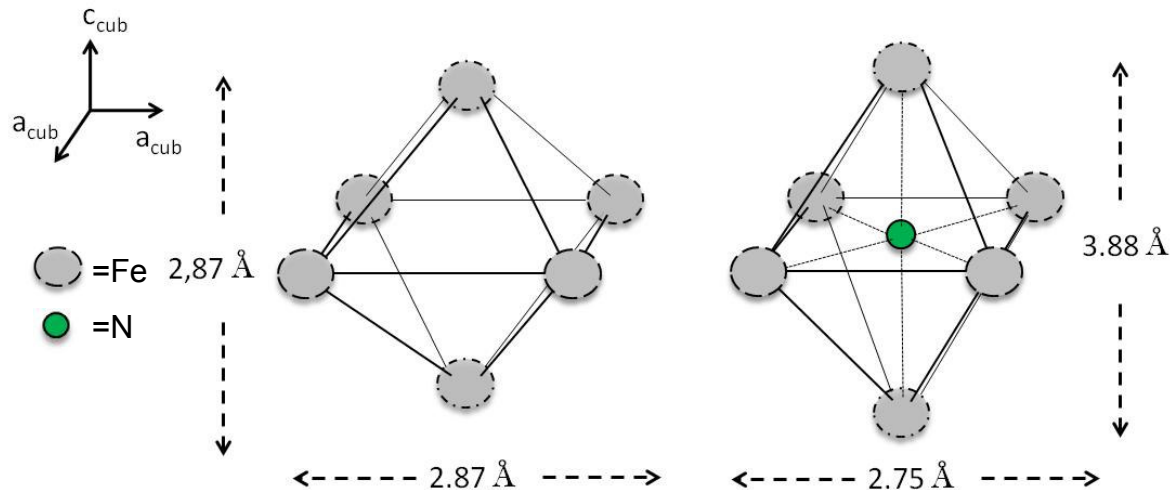


Abb. 30: Strukturelle Komponenten des Stickstoff-Martensit [Jac50]

4.2 α'' -Fe₁₆N₂

Das Verhalten von Stickstoff-Martensit unterscheidet sich beim Vergüten von dem einer vergleichbaren Kohlenstofflegierung. Bei Temperaturen unterhalb von 250 °C bildet sich eine neue Phase, die als Zerfallszwischenprodukt beschrieben werden können. [Jac50] Das α'' -Fe₁₆N₂ wurde von *K. H. Jack* entdeckt und erstmals beschrieben. Er schildert die Existenz des α'' -Fe₁₆N₂ als Übergangsphase beim Zerfall von Stickstoff-Martensit in Ferrit und γ' -Fe₄N. [Jac51a] Des Weiteren beschreibt er das α'' -Fe₁₆N₂ als einen Martensit, bei dem die Zwischengitteratome in vollständiger Anordnung vorliegen und somit den höchst möglichen Abstand untereinander einhalten. Die vorgeschlagene Struktur in Abb. 31, besteht aus 8 gedehnten, kubisch raumzentrierten (krz) "pseudo" Elementarzellen. Die größere "wahre" Elementarzelle entspricht in ihrer Symmetrie ebenfalls einer tetragonal kubisch raumzentrierten Zelle. Die Umwandlung des α'' -Fe₁₆N₂ zu γ' -Fe₄N basiert hauptsächlich auf Diffusionsprozessen, sodass eine regelmäßige Anordnung von eckverknüpften Oktaederlücken entsteht. Die Anordnung von Stickstoffatomen in alle drei Metallatomanordnungen, sogar bei solch geringen interstitiellen Atomkonzentrationen wie Fe₁₆N₂ ist das „predomain feature“ von Eisennitridstrukturen. [Jac72]

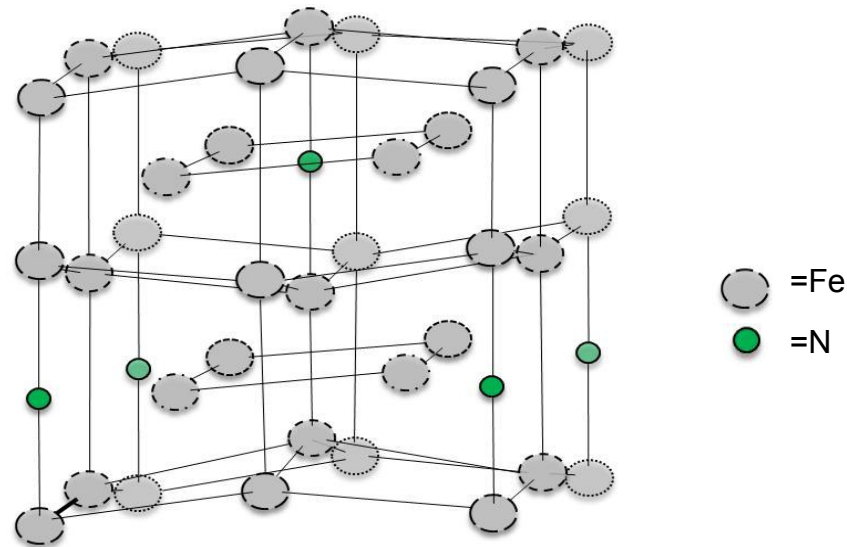


Abb. 31: Struktur eines vergüteten Stickstoff-Martensite (α'' -Fe₁₆N₂) [Jac72]

4.3 γ' -Fe₄N

Das γ' -Fe₄N kann als geordnete, symmetrische Struktur aufgefasst werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Struktur wird durch *H. Jacobs et. al.* gegeben und ist in Abb. 32 dargestellt [Jac95]. Diese Struktur basiert auf einer kubisch dichten Packung (kfz) von Eisenatomen wobei Stickstoff ausschließlich in eckenverknüpften Oktaederlücken vorliegt. Die Packungsabfolge der γ' -Fe₄N Verbindung ist $|A(\text{Fe})_{\alpha(N)}B(\text{Fe})_{\beta(N)}C(\text{Fe})_{\gamma(N)}| \dots$ und die einzige Möglichkeit, eine A₄B Stöchiometrie für eine kubisch dichte Packung (kfz) zu verwirklichen. [Rec95]

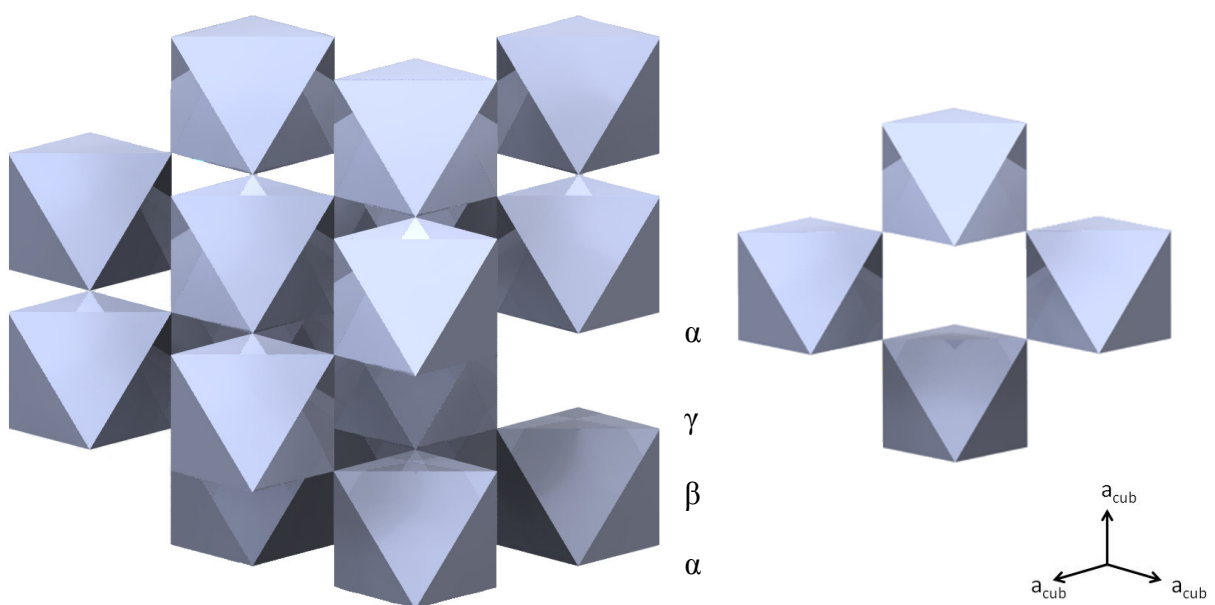


Abb. 32: Ausschnitte aus der Struktur von γ' -Fe₄N [Rec95]

Das γ' -Fe₄N hat lediglich einen begrenzten Existenzbereich unterhalb von 680 °C, in dem es homogen vorliegt und stabil ist. Die Phase hat eine Curietemperatur von 490 °C. Die Metallatomanordnung ist wie das Stickstoffaustenit (kfz), jedoch besetzen die Stickstoffatome ein Viertel der Oktaederlücken in vollständig geordneter Art, wie in Abb. 33 gezeigt, so dass eine Reduktion der Verzerrungsenergie und der beidseitigen Abstoßung resultiert. Der Zellparameter a_{cub} hat einen Wert von 3,79 Å und ein Zellvolumen von 54,4 Å³ [Jac72] [Jac95].

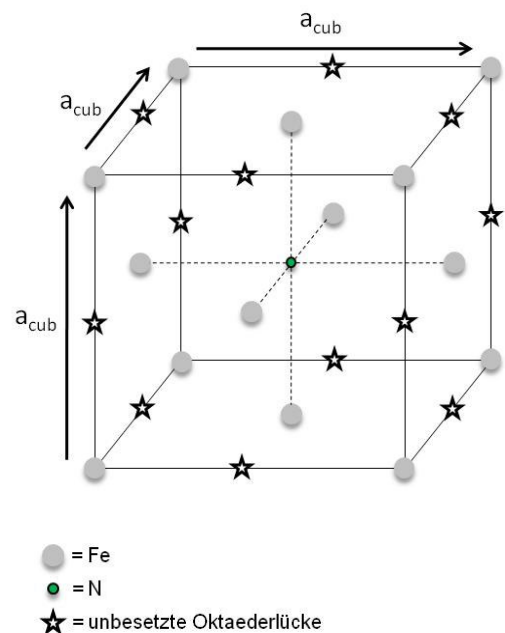


Abb. 33: Oktaederlücken in einer kfz-Elementarzelle [Rec95]

4.4 ϵ' -Fe₃N

Die ϵ' -Fe₃N Struktur ist die dem γ' -Fe₄N benachbarte, stickstoffreichere Verbindung im System Fe/N. Das ϵ' -Fe₃N kann ebenfalls als geordnete, symmetrische Struktur aufgefasst werden, wie in Abb. 34 gezeigt. Diese Struktur basiert auf einer gering verzerrten hexagonal dichten Packung (hdp) von Eisenatomen wobei Stickstoff wie bei der γ' -Fe₄N Verbindung ausschließlich in eckenverknüpften Oktaederlücken vorliegt. Diese Anordnung entspricht der maximalen Besetzungsmöglichkeit von eckenverknüpften Oktaederlücken in einer hexagonal dichtesten Packung. Die Packungsabfolge ist $|A(\text{Fe})_{\alpha(\text{N})}B(\text{Fe})_{\beta(\text{N})}| \dots$ und entspricht somit der einfachsten Lösung für die kürzeste Periodizität in c-Richtung. [Rec95]

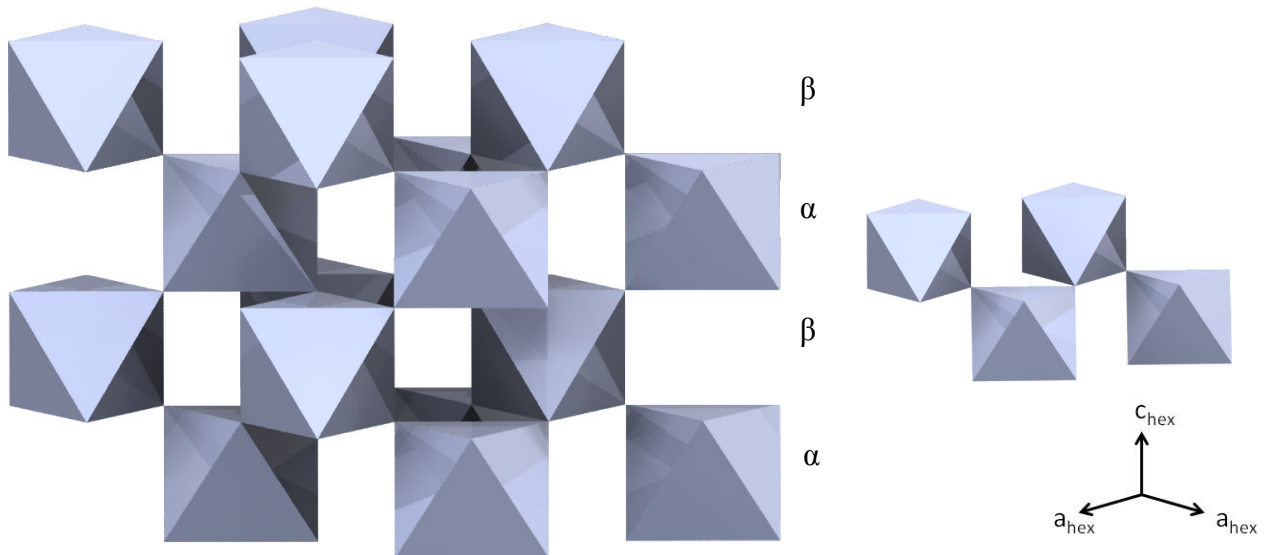
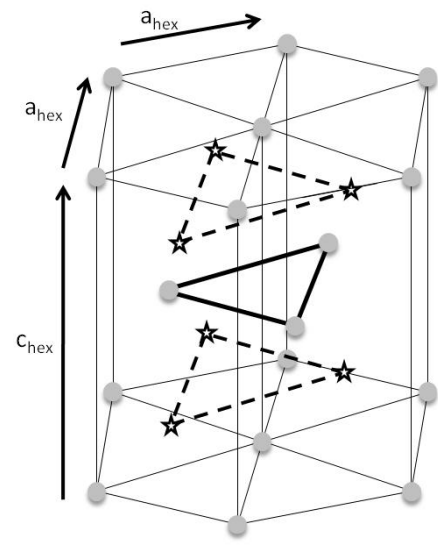


Abb. 34: Ausschnitte aus der Struktur von ϵ' -Fe₃N [Rec95]

Jedes Eisenatom hat zwei Stickstoffatome als Nachbar. Die hexagonal dichte Packung von Eisenatomen ist nur gering verzerrt, wie in Abb. 35 dargestellt. Bei Raumtemperatur liegt das $\sqrt{3} \times c/a$ - Verhältnis mit 1,614 nahe dem Idealwert von 1,633 ($=\sqrt{8/3}$).

D. Rechenbach schlägt vor, ϵ' -Fe₃N als eine thermodynamisch begünstigte, eigenständige Verbindung anzusehen, welche somit einen eigenständigen Existenzbereich im System Fe/N einnimmt [Rec95][Jac52].



● = Fe

★ = unbesetzte Oktaederlücke

Abb. 35: Oktaederlücken in einer hdp- Elementarzelle [Rec95]

4.5 ϵ -Fe₃N_{1,25}

Die ϵ -Fe₃N_{1,25} Struktur, in Abb. 36 gezeigt, bezieht sich auf die benachbarte, stickstoffärmere ϵ' -Fe₃N Struktur im System Fe/N. Diese Struktur basiert wie das ϵ' -Fe₃N auf einer gering verzerrten hexagonal dichten Packung (hdp) von Eisenatomen, wobei Stickstoff sowohl in eckenverknüpften als auch in kantenverknüpften Oktaederlücken vorliegt. Nach *D. Rechenbachs* Interpretation ist ϵ -Fe₃N_{1,25} einphasig und die durch den Stickstoff besetzten Oktaederlücken sind statistisch fehlgeordnet. Die Stickstoffanordnung ist so unterbesetzt, dass die beiden

Plätze, welche auch im ϵ' -Fe₃N belegt sind, zu 0,89 besetzt sind, Die dazu kantenverknüpften Oktaeder sind zu 0,4 besetzt. Dieser letztere niedrige Wert ist verständlich, da beide Lücken untereinander flächenverknüpft sind und sich die Stickstoffatome ab einem Besetzungsgrad von 0,5 somit sehr nahe kommen würden. Die kantenverknüpften Oktaederlücken bilden eindimensional unendlich flächenverknüpfte Stränge. Diese Stränge verlaufen parallel und sind untereinander nicht verknüpft. Da die Stränge nur zu 40% durch Stickstoff besetzt sind, erfolgt die Anordnung statistisch so, dass keine Flächenverknüpfung stickstoffbesetzter Oktaederlücken auftritt. Die Packungsabfolge ist $[A(Fe)_{\alpha(N)}B(Fe)_{\beta(N)}] \dots$ und entspricht somit der Packungsabfolge des ϵ' -Fe₃N. [Rec95]

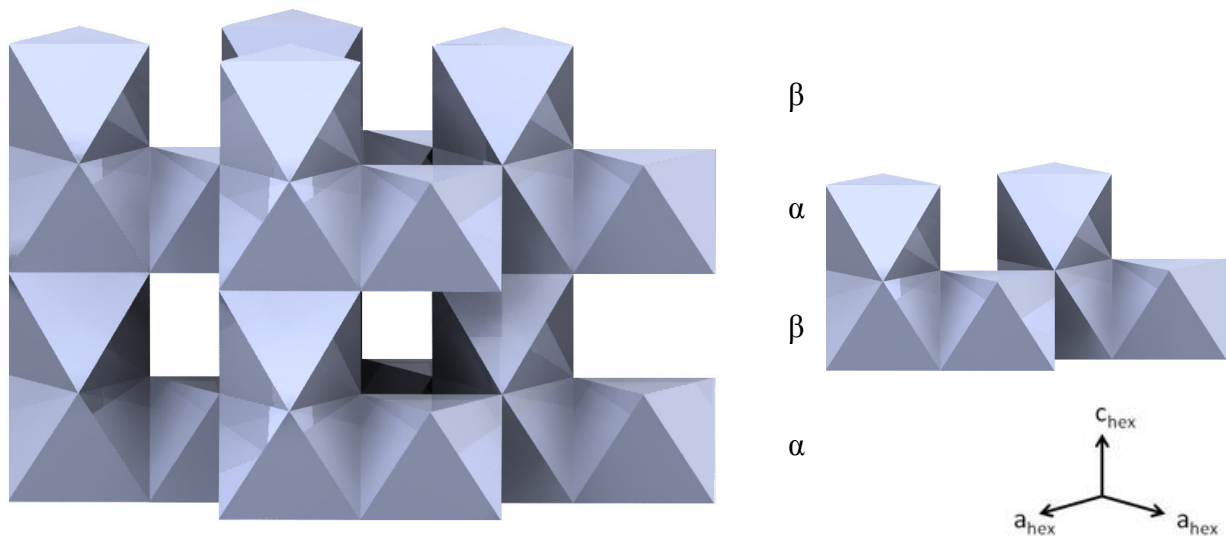


Abb. 36: Ausschnitte aus der Struktur von ϵ' -Fe₃N_{1.25} [Rec95]

Die hexagonal dichte Packung von Eisenatomen ist nur gering verzerrt. Für die ϵ' -Fe₃N_{1.25} Struktur liegt im Vergleich mit der ϵ' -Fe₃N Struktur ein um 0,006 verringertes $\sqrt{3} \times c/a$ - Verhältnis vor, welches mit 1,608 aber immernoch nahe dem Idealwert von 1,633 ($=\sqrt{8/3}$) liegt. Die Verringerung des $\sqrt{3} \times c/a$ - Verhältnisses ist ein Beleg dafür, dass tatsächlich keine Flächenverknüpfungen von stickstoffbesetzten Oktaederlücken vorliegen. Eine Flächenverknüpfung stickstoffbesetzter Oktaederlücken würde auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der Stickstoffatome zu einer Elongation von c führen, woraus eine Vergrößerung des c/a - Verhältnisses resultieren würde. Nach Aussage von *D. Rechenbach* muss dem ϵ' -Fe₃N_{1.25} eine erhöhte thermodynamische Stabilität zugesprochen werden, jedoch kann nicht abschließend geklärt werden, ob ϵ' -Fe₃N_{1.25} eine eigenständige Verbindung darstellt. [Rec95]

4.6 ξ -Fe₂N

Die Strukturaufklärung des ξ -Fe₂N wird von *K. H. Jack* als orthorhombisch verzerrte Verbindung auf Basis einer gering verzerrten, hexagonal dichten Packung von Eisen mit Stickstoff in ausgewählten Oktaederlücken beschrieben, welche in Abb. 37 gezeigt ist [Jac47][Hae28]. Eisenatome bilden wie im ϵ -Fe₃N eine schwach verzerrte hexagonale Packung mit der Packungsabfolge $|A(\text{Fe})_{\alpha(N)}B(\text{Fe})_{\beta(N)}| \dots$ Stickstoff besetzt sowohl kantenverknüpfte als auch eckenverknüpfte Oktaederlücken. Aus dieser Anordnung resultieren eindimensional, unendlich kantenverknüpfte Zickzack- Ketten, welche zu den Ketten der Nachbarschicht parallel verlaufen und mit diesen in hexagonal dichter Abfolge eckenverknüpft sind. Bei der ξ -Fe₂N Verbindung sind 50% der Oktaederlücken durch Stickstoff besetzt. [Jac47]

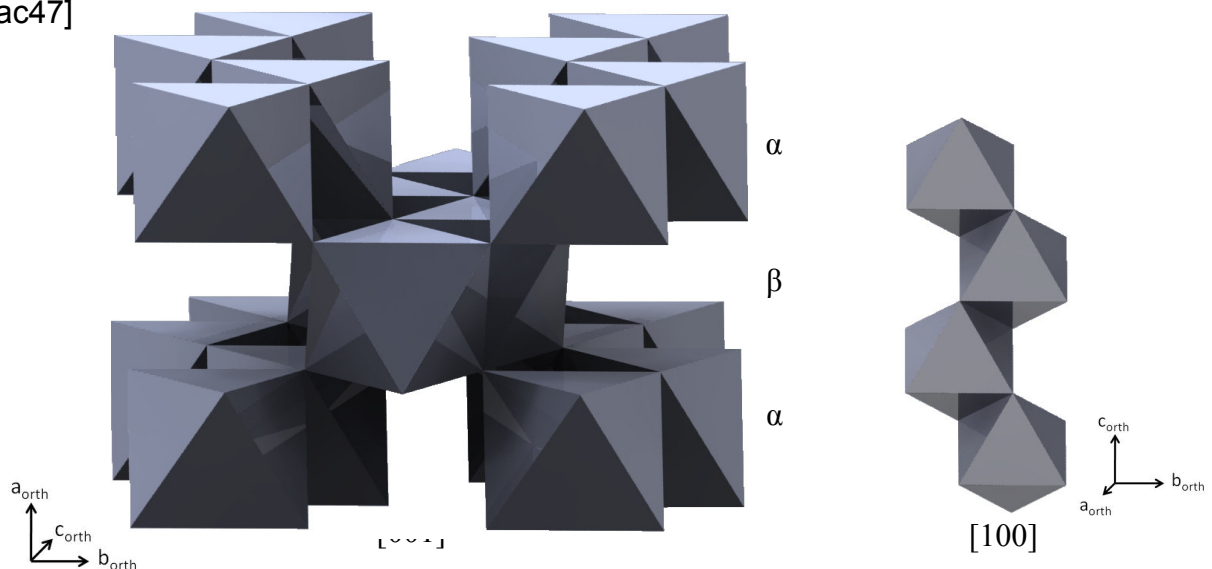


Abb. 37: Ausschnitte aus der Struktur von ξ -Fe₂N [Rec95]

Um den Grund für die orthorhombische Aufspaltung aufzuklären, sollen im Folgenden die hexagonalen Zellparameter des ϵ -Fe₃N und die orthorhombischen Zellparameter des ξ -Fe₂N mit einander verglichen werden. In ihrer Orientierung sind hierbei die orthorhombische Zellparameter a_{orth} und der hexagonalen Zellparameter c_{hex} gleichgerichtet. Der in einer hdp dichtest gepackte Zellparameter a_{hex} wird in die Zellparameter b_{orth} und c_{orth} aufgespalten, wobei a_{hex} und c_{orth} geometrisch übereinstimmen. Nach *D. Rechenbach* lässt sich aus den Winkelbeziehungen der unterschiedlichen Basisvektoren der Elementarzellen sowie den um den Faktor $4/3$ größeren Zellinhalt des ξ -Fe₂N folgender Zusammenhang gemäß Gleichung 21, zwischen b_{orth} und a_{hex} herleiten. [Rec95]

$$b_{\text{orth}} \approx \frac{2}{\sqrt{3} \cdot a_{\text{hex}}}$$

Gleichung 21: Zusammenhang der Zellparameter b_{orth} und a_{hex}

Die Elongation der orthorhombischen Zellparameter ist unterschiedlich. In hexagonal dichter Stapelrichtung (a_{orth}) ist sie mit +1,3% am geringsten und in Richtung von c_{orth} mit +3,1% am höchsten.

Das $\sqrt{3} \times c/a$ - Verhältnis liegt für b_{orth} bei 1,602 und für c_{orth} bei 1,587 und ist somit immernoch nahe dem Idealwert von 1,633.

Da die Elongation von b_{orth} und c_{orth} unterschiedlich ist, wird die hexagonale Symmetrie des $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ zur orthorhombischen Symmetrie des $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ hin erniedrigt.

Die unendlich kantenverknüpften Oktaederlücken in Abb. 38 verlaufen parallel zum mit +3,1%, am stärksten aufgeweiteten Zellparameter c_{orth} .

Nach *D. Rechenbach* beruht die orthorhombische Verzerrung auf der Abstoßung der sich in Richtung c_{orth} am nächsten kommenden Stickstoffatome untereinander. [Rec95]

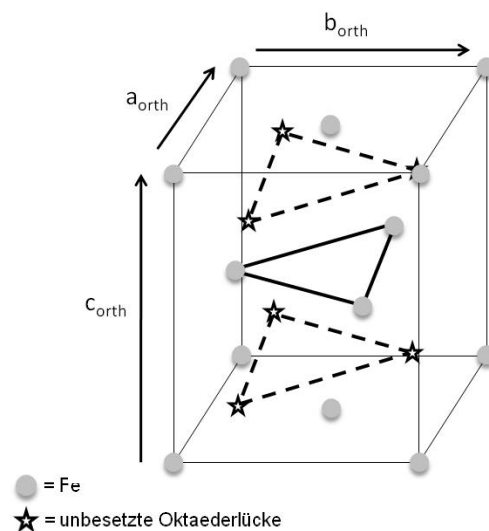


Abb. 38: Oktaederlücken in einer orthorhombisch verzerrten Elementarzelle [Rec95]

4.7 Carbonitrid $\text{Fe}_3(\text{N,C})_{1,35}$

Beim Nitrocarburieren wird neben dem stickstoffspendenden Medium zusätzlich ein kohlenstoffspendendes Medium wie z.B. Methanol oder CO_2 zugeführt. Aus Sicht des Stickstoffs weisen das ϵ - und γ' -Nitrid eine deutliche Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff auf. In einer hexagonal dichtesten Packung des Eisens werden Kohlenstoff und Stickstoff gleichzeitig eingebaut. Eine Besetzung flächenverknüpfter Oktaederlücken tritt hierbei ebenso wenig auf, wie bei binären Eisennitriden. Der Zellparameter a_{hex} bewegt sich in der Größenordnung des ϵ' - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,25}$. Der Zellparameter c_{hex} hingegen zeigt nach Untersuchungen durch *D. Rechenbach* eine steigende Tendenz mit steigendem Kohlenstoffgehalt, wobei mit zunehmender Nitrierdauer der relative Kohlenstoffgehalt steigt. Auf Grundlage dieser Untersuchungen liegt die Vermutung nahe, dass im Vergleich mit ϵ' - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,25}$ die Stöchiometrie $\text{Fe}_3\text{N}_{1,35}$ im ternären System Fe/N/C thermodynamisch begünstigt sein könnte. [Rec95]

4.8 γ'' - $\text{FeN}_{0,63}$ und γ''' - $\text{FeN}_{0,65}$

Neuere Erkenntnisse weisen auf eine kubisch flächenzentrierte FeN-Verbindung hin, welche durch sehr energiereiche Verfahren wie Sputtern, Lasernitrieren oder ggf. auch atmosphärischen Plasmanitrieren erzeugt werden kann.

Eine Strukturbestimmung auf Grundlage von Röntgenpulverdaten, wurde von *Suzuki et. al.* vorgenommen. [Suz93] Er folgte, dass die FeN Verbindung im ZnS - Strukturtyp d.h. durch Besetzung von Tetraederlücken durch Stickstoff, wie in Abb. 39 gezeigt, kristallisiert [Rec95]. Im System Fe/N nimmt diese Verbindung einen Existenzbereich von 47,5 - 52,5 at% N ein und ist bis 615 Kelvin stabil. Allerdings ist diese Verbindung gegenüber Korrosion instabil. An Atmosphäre oberhalb von 673 Kelvin wird die Verbindung FeN vollständig oxidiert. [Ris98]

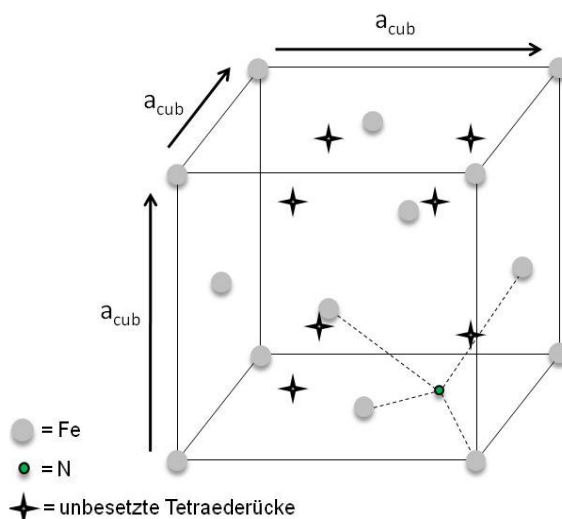


Abb. 39: Tetraederlücken in einer kfz-Elementarzelle [Rec95]

Auf Grundlage von Mössbaueruntersuchungen durch *H. Nakagawa et. al.* konnte das FeN in zwei unterschiedliche Strukturtypen unterteilt werden, welche daraufhin mit γ'' -FeN_{0,63} und γ''' -FeN_{0,65} betitelt wurden. [Nak91]

Basierend auf XRD und TEM Untersuchungen durch *L. Rissanen et. al.* wurden die Strukturen des γ'' -FeN_{0,63} und des γ''' -FeN_{0,65} detaillierter beschrieben. [Ris98]

Das γ'' -FeN_{0,63} kristallisiert als ZnS-Strukturtyp d.h. eine Verbindung über Ecken mit zwölf benachbarten Tetraedern (Abb. 40 (links)). Der Zellparameter a_{cub} hat einen Wert von 0,435nm. Von dem γ''' -FeN_{0,65} wird vermutet, dass es als NaCl - Strukturtyp kristallisiert (Abb. 40 (rechts)). Der Stickstoff besetzt wieder Oktaederlücken, wobei jedes Oktaeder über Kanten von zwölf Nachbaroktaedern umgeben ist. Der Zellparameter a_{cub} entspricht einem Wert von 0,452 nm.

Im System Fe/N nimmt das γ'' -FeN_{0,63} einen Existenzbereich von 47,5 - 50at%N ein. Oberhalb der 50at%N bis 52,5at%N liegen γ'' -FeN_{0,63} und γ''' -FeN_{0,65} nebeneinander vor. [Sch02] [Bir57]

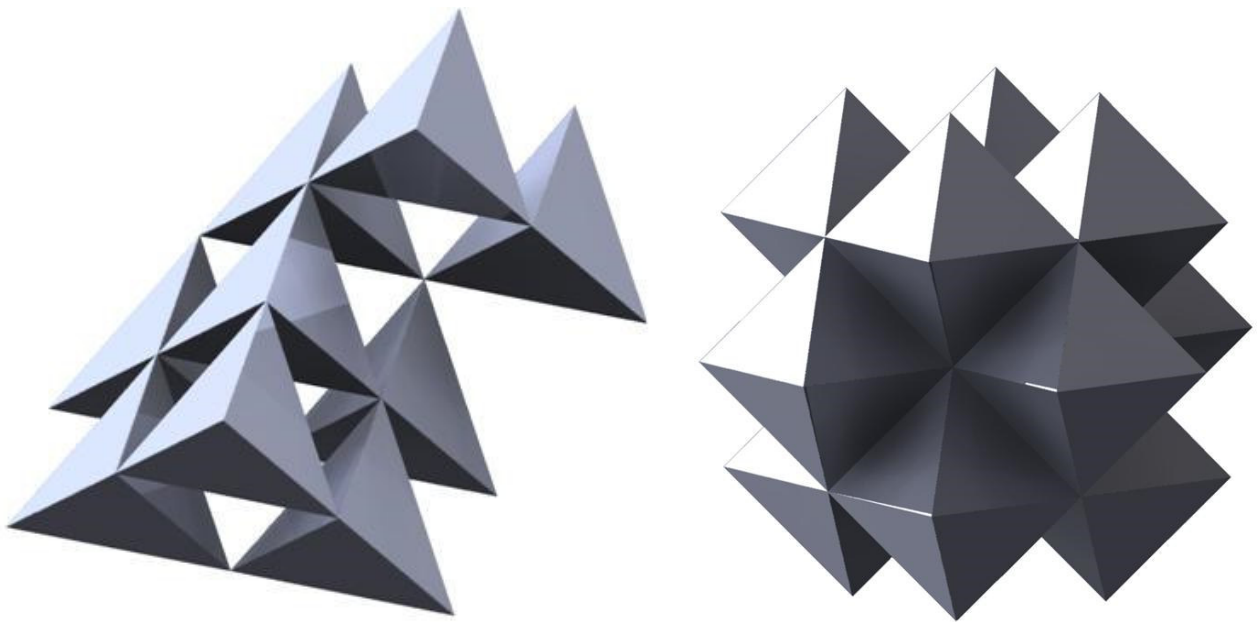


Abb. 40: ZnS-Strukturtyp (links) und NaCl-Strukturtyp (rechts) [Rec95]

5. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Nitrierschichten können genutzt, werden um übergeordnete Hartstoffsysteme wie beispielsweise PVD- Beschichtungen abzustützen. Ist der Grundwerkstoff zu weich, kann es zu einem sog. „Eierschaleneffekt – harte Schicht / weicher Kern“ bei mechanischer Belastung des Hartstoffsystems kommen, was zu einer Beschädigung führen kann. Die Diffusionsschicht einer Nitrierschicht kann auf Grund ihrer dämpfenden Wirkung, sowie dem kontinuierlichen Härtegradienten zum Grundwerkstoff, ein solches Hartstoffsystem in ausreichender Weise abstützen. Problematisch gestaltet sich die Ausbildung der Verbindungsschicht oberhalb der Diffusionsschicht, da es sehr schwierig ist, ein Hartstoffsystem mit einer ausreichenden Haftfestigkeit auf ihr abzuscheiden [Buß00].

Im Verlauf dieser Arbeit soll ein Verfahren erforscht werden, mit dem eine örtlich begrenzte thermochemische bzw. thermomechanische Behandlung von lokalen Flächen ermöglicht werden soll.

Zur Steigerung der Härte und Verschleißbeständigkeit, sowie der Korrosionsbeständigkeit, haben sich in der industriellen Praxis das Gasnitrieren, das Plasmanitrieren im Niedervakuum sowie das Salzbadnitrocarburieren im Cyanatbad etabliert. Die Verfahren haben gemeinsam, dass eine aufwändige Anlagentechnik erforderlich ist, um das entsprechende Reaktionsmedium an der Oberfläche des zu behandelnden Bauteils bereit zu stellen. Daraus resultiert die erste Aufgabenstellung dieser Arbeit. Das zu erforschende Verfahren soll unter atmosphärischen Bedingungen arbeiten d.h. ohne aufwändige Anlagentechnik und unter Atmosphärendruck!

Des Weiteren arbeiten industriell eingesetzte Verfahren nach dem Prinzip der globalen Aufstickung, was einen enormen Mehraufwand bedeutet, da Bauteilregionen, welche nicht nitriert werden sollen, vor dem Reaktionsmedium geschützt werden müssen. Dafür kommen Abdeckpasten aus Cu oder auch galvanische Beschichtungen aus Cu, Ni oder Zn in Frage. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Bauteil konstruktiv so auszulegen, dass die Nitrierschicht an unerwünschten Stellen spanend entfernt werden kann, was allerdings einen hohen Nacharbeitsaufwand bedeutet. Daraus resultiert die zweite Aufgabenstellung dieser Arbeit. Das zu erforschende Verfahren soll partiell und nicht global einsetzbar sein!

Ein weiterer Nachteil industriell eingesetzter Verfahren ist die Tatsache, dass teilweise hoch toxische d.h. umweltunverträgliche bzw. gesundheitsschädliche Reaktionsprodukte wie z.B. Cyanid entstehen, welche gesondert behandelt oder entsorgt werden müssen. Das zu erforschende Verfahren soll keine toxischen Reaktionsprodukte erzeugen, woraus die dritte Aufgabenstellung dieser Arbeit resultiert!

Die vierte und wichtigste Aufgabenstellung liegt darin, dass die Einlagerung von atomarem Stickstoff nicht, wie in der Arbeit von Fr. Dr. Linse, auf einem Umlegieren der Randzone mit Stickstoff beruht. Das zu erforschende Verfahren soll die Einlagerung von Stickstoff durch Diffusion realisieren ohne die Oberfläche im Arbeitsbereich aufzuschmelzen!

Diese Arbeit beschäftigt sich somit damit, ob das Ziel des örtlich begrenzten Nitrierens unter atmosphärischen Bedingungen mit einem Plasmabrenner realisiert werden kann, und in wie fern die themomechanische Ausbildung sog. weißer Schichten die Härtesteigerung bzw. die Steigerung der Verschleißbeständigkeit beeinflusst. In dieser Arbeit kommen zwei Verfahrensvarianten, ein übertragener sowie ein „kalter“ nicht übertragener Plasmalichtbogen bestehend aus nicht toxischen stickstoffhaltigen Plasmagasgemischen, zum Einsatz.

Es wird untersucht, in wie weit der „kalte“ nicht übertragene Lichtbogen zur Randzonenmodifikation von Fe-Basiswerkstoffen verwendet werden kann.

Bei den Untersuchungen mit übertragenem Lichtbogen liegt das Hauptaugenmerk auf der Lichtbogenstabilität, da ein instabiler Lichtbogen ein punktuell Aufschmelzen der Behandlungszone zur Folge hat. Daraus resultiert eine Parameterstudie, bei der der Einfluss des Brennerabstandes, der Stromstärke, der Gasdurchflussmenge, der Relativgeschwindigkeit zwischen Brenner und Substratoberfläche, des Düsendurchmessers, der Behandlungsdauer sowie Oberflächenrauheit des Substrates untersucht wird. Dabei wird ebenfalls untersucht, inwieweit die Polung des Plasmalichtbogens Einfluss das Behandlungsergebnis nimmt. Nach der Lichtbogenbehandlung werden die erzeugten Schichten einer erarbeiteten Analysenmethodik unterzogen. Dabei werden Oberflächenänderungen wie die Ausbildung weißer Schichten oder aber auch Risse, Härteverläufe, Verteilung des Stickstoffs in der Schicht untersucht. Zu diesem Zweck werden Lichtmikroskopie, Mikrohärtemessung nach Vickers, Elektronenstrahlmikroanalyse, Röntgendiffraktometrie sowie tribologische Verschleißmessungen eingesetzt.

6. Versuchsaufbau

Der Versuchsstand zum atmosphärischen Plasmanitrieren besteht aus einem Roboterhandhabungssystem, der Gasversorgung mit entsprechenden Gasmischeinrichtungen, einem externen Kühlsystem zur Brennerkühlung sowie zwei Stromquellen mit dazugehörigen Brennersystemen und ist in Abb. 41 dargestellt.

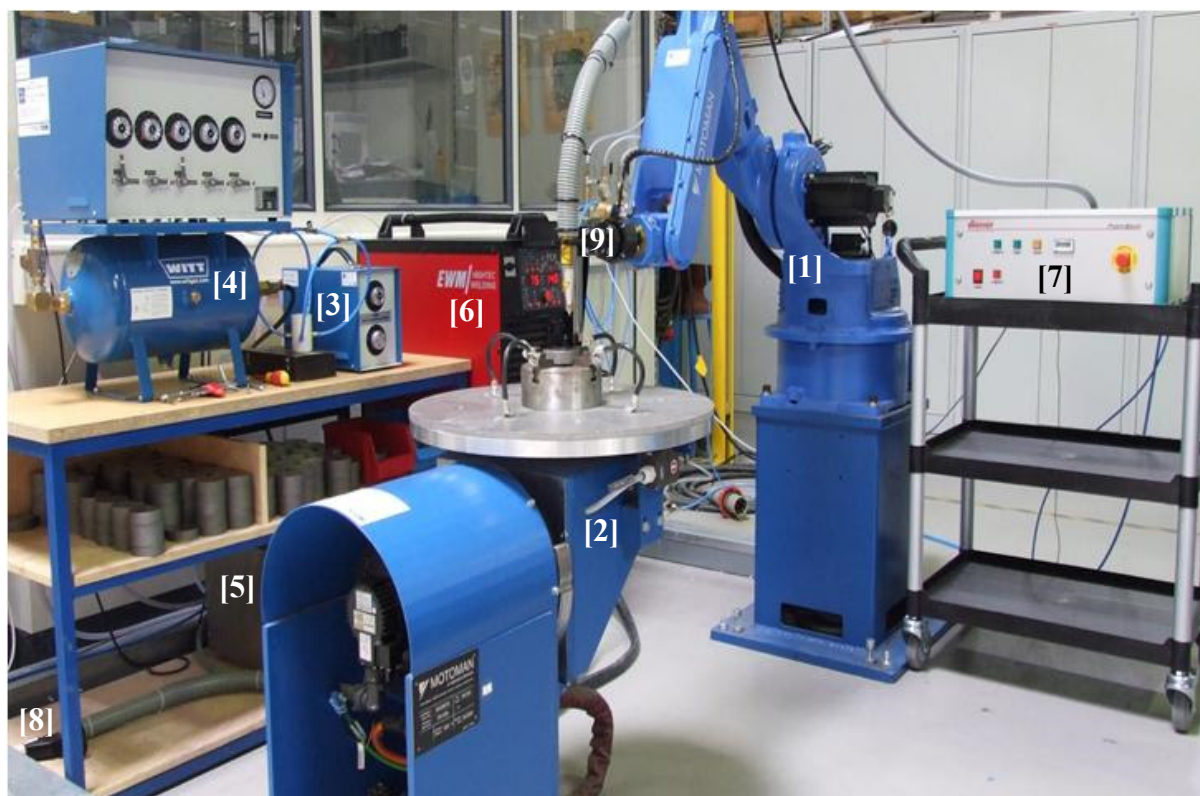


Abb. 41: APN-Versuchsstand

Das Handhabungssystem zur Positionierung der Plasmabrenner besteht aus einer NX100® Steuerung, einem HP20® 6-Achs-Einarmroboter [1] mit einer max. Traglast von 20 kg, einem DK250® Dreh- /Kipppositionier [2] mit einer Traglast von 250kg und einem endlos verfahrbarem Drehtisch der Firma Yaskawa/Motoman.

Das Ar/N₂ - Schutzgasgemisch wird von einem KM60 -2® [3], mit einem jeweiligem Mischbereich von 0-100%, der Firma Wittgas bereitgestellt. Das Plasmagasgemisch wird in einem KM60 - 5ME® [4] der Firma Wittgas erzeugt. Diese Gasmischeinheit kann Gemische aus Ar, N₂, CO₂ (Mischbereich 0-100%) und He, O₂ (Mischbereich 0-25%) bereitstellen.

Für die Versuchsreihen mit dem **übertragenen Plasmalichtbogen** wird der Strom von einer Tetrix 500 AC/DC Plasma® [6] der Firma EWM HIGHTEC WELDING geliefert. Bei der Tetrix 500® handelt es sich um eine Inverter AC/DC Stromquelle,

welche industriell zum Plasmaschweißen und -löten eingesetzt wird. Mit der Tetrax 500® kann ein präziser, hochstabiler Plasmalichtbogen für eine gezielte und konzentrierte Wärmeeinbringung erreicht werden. Der Arbeitsbereich der Tetrax 500® liegt zwischen 20A und 500A bei einer Netzspannung von 400V. Mit der Tetrax 500® können mit einem entsprechenden Brennersystem sowohl Gleichstromlichtbögen (DC+/DC-) als auch Wechselstromlichtbögen (AC) realisiert werden.

Zur Kühlung der Tetrax 500 AC/DC Plasma® [6] und des LPB 100/220® Plasmabrenners [8] wird eine externe Cooling Gab® [5] der Firma EWM HIGHTEC WELDING verwendet.

Für die Versuchsreihen mit dem **nicht-übertragenen Plasmalichtbogen** wird ein Plasmabeam-Erzeuger® [7] der Firma Diener Electronics verwendet. Die Atmosphärischen Plasma Prozessoren der Firma Diener Electronics werden industriell in der Textilverarbeitung oder zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen vor dem Kleben verwendet. Der PlasmaBeam-Erzeuger® liefert eine Leistung für den nicht-übertragenen Plasmalichtbogen von 300W bei einer Netzspannung von 230V, welche im Verlauf dieser Arbeit noch erheblich gesteigert wird. Auf Abb. 42 ist der schematische Aufbau des APN-Versuchsstandes dargestellt.

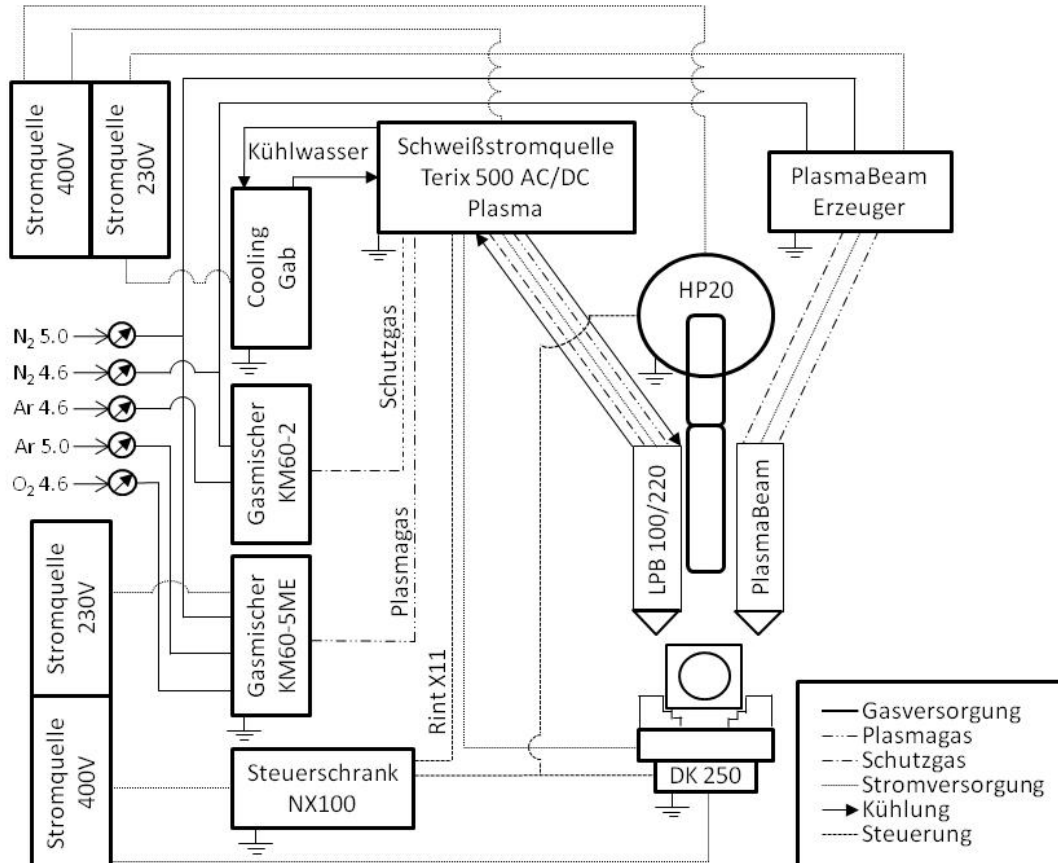


Abb. 42: APN-Versuchsstand (schematisch)

Die Versuchsreihen mit dem übertragenen Plasmalichtbogen werden mit einem LPB 100/220® Plasmamaschinenbrenner [8] der Firma Messer (Abb. 44) in Kombination mit der Tetrix 500 AC/DC Plasma® durchgeführt. Unter Verwendung eines Cooling Gabs® [5] und einer max. Vorlauftemperatur von 20 °C erreicht dieser Brenner Belastungsgrenzen von 190-200 A im DC- Betrieb und 80-90 A im DC+ Betrieb. Im DC- Betrieb wird die Spitze der Wolframelektrode kegelförmig angeschliffen, um den Austritt der Elektronen zu erleichtern. Die Zündung des übertragenen Plasmalichtbogens erfolgt über eine Pilotzündung. Im DC+ Betrieb wird die Elektrode kugelförmig geschliffen, da eine spitze Elektrode durch den hohen Energieeintrag der Elektronen, welche zur Elektrode hin beschleunigt werden, schmelzen bzw. verdampfen würde. Somit wäre ein hoher Verschleiß des Brennersystems die Folge. Die Zündung des Plasmalichtbogens erfolgt über eine Kontaktzündung, wobei der Brenner auf der Substratoberfläche aufsetzt und nach Zündung des Lichtbogens auf den entsprechenden Arbeitsabstand gefahren wird.

Die Versuchsreihen mit dem nicht-übertragenen Plasmalichtbogen werden mit dem PlasmaBeam® [9] durchgeführt (Abb. 43). Dabei brennt der Lichtbogen zwischen Wolframelektrode und Kupferdüse, ähnlich dem Pilotlichtbogen, in einer Messingbrennkammer. Durch den Massenstrom des nachströmenden Plasmagases wird der Lichtbogen aus der Düse hinaus getrieben. Es findet kein direkter Kontakt zwischen Lichtbogen und Substratoberfläche statt.



Abb. 43: PlasmaBeam® [9]



Abb. 44: LPB 100/220® [8]

7. Analytisch methodische Vorgehensweise

7.1 Metallographische und mechanische Schichtanalyse

7.1.1 Ätztechniken und Lichtmikroskopie

In der Erforschung und Charakterisierung nitrierter Oberflächen spielt die Lichtmikroskopie eine wichtige Rolle. Mit diesem Verfahren kann der Gefügebautbau von Grundwerkstoff und Nitridschicht beurteilt werden. [Klu07][Bod94]

Vor der Lichtmikroskopie steht die Probenpräparation, wobei darauf geachtet werden muss, dass harte Randschichten bei der Präparation nicht Abplatzen. Die kann beispielsweise durch Cu- oder Al-Folien gewährleistet werden. In einem ersten Schritt wird die zu untersuchende Probe aus dem Substrat entnommen, wobei darauf zu achten ist, dass der Gefügezustand der Probe nicht beeinflusst wird. Aus diesem Grund sind Wärmeeinwirkung oder Verformungen zu vermeiden. Daher werden zur Entnahme der Probe häufig wassergekühlte Trennschleifprozesse verwendet. [Wei06] In dieser Arbeit werden die Proben mittels Wasserabrasivstrahl bzw. mittels Drahterodieren aus dem Substrat heraus getrennt, mit denen sich sehr genaue Schnitte erzielen lassen, ohne die Probe thermisch zu stark zu belasten. Darüber hinaus ist auf die Lage der Schliffebene zu achten, da bei nicht rechtwinkligen Schnitten die Schichtdicke nichtmehr korrekt vermessen werden kann [Klu07]. Um Schmutz und Schleifrückstände zu entfernen, werden die Proben vor dem Einbetten mit Ethanol gereinigt. Zum Einbetten können kalt oder warm aushärtende, elektrisch leitfähige Kunstharzmasse verwendet werden. [Klu07] Durch das Einbetten wird die Probenhandhabung erleichtert. Des Weiteren wird so ein Abplatzen der spröden Verbindungsschicht während des Schleifens verhindert [Klu07]. Eine aufgeklebte Kupferfolie dient dazu, den Porensaum zu schützen und ihn gegenüber der Einbettmasse zu unterscheiden. Anschließend wird die Probe geschliffen und poliert. Geschliffen wird, unter Anwendung von SiC-Papier und Wasser, in mehreren Stufen. Danach wird die Probe mittels Diamanten in einer Wasser-Öl-Suspension und harten Tüchern poliert. [Klu07] Zur Beurteilung des Porensaumes einer Nitrierschicht muss eine Untersuchung vor dem Ätzen stattfinden, da die Ätzung die Poren verändert. Nitrierschichten werden am häufigsten mit den Ätzlösungen Marble und Nital behandelt [Klu07]. Die chemische Zusammensetzung von Marble und Nital sowie einiger weiterer Ätzlösungen sind in Tab. 4 dargestellt. Die Diffusions- und Verbindungsschicht lassen sich am einfachsten durch die Nital-Ätzlösung sichtbar machen, bei der es sich um eine 1 - 3%ige HNO_3 -Lösung handelt, welche mit

Ethanol aufgefüllt wird. Nitride welche in der Diffusionsschicht in ausgeschiedener Form vorliegen, werden durch Nital angeätzt und erscheinen im Lichtmikroskop dunkel wie in Abb. 45 (rechts) gezeigt. Die ungeätzte Verbindungsschicht erscheint daraufhin weiß, weshalb sie auch white layer genannt wird. Die untere Grenze der dunklen Diffusionsschicht kann zur Schätzung der Nitrierhärte (Nht) genutzt werden. Zu diesem Zweck wird mit 500 - 1000facher Vergrößerung gearbeitet. [Klu07] Anhand der Nital-Ätzung kann nicht zwischen der ϵ - und der γ' -Phase unterschieden werden [Wei06]. Eine solche Unterscheidung kann mit der Marble- oder auch mit der Oberhoffer-Ätzung erbracht werden. Durch die Marble-Ätzung wird die γ' -Fe₂₋₃N Phase dunkel eingefärbt. Die ϵ -Fe₄N Phase und der Grundwerkstoff werden nicht angegriffen und bleiben hell wie in Abb. 45 (links) dargestellt.

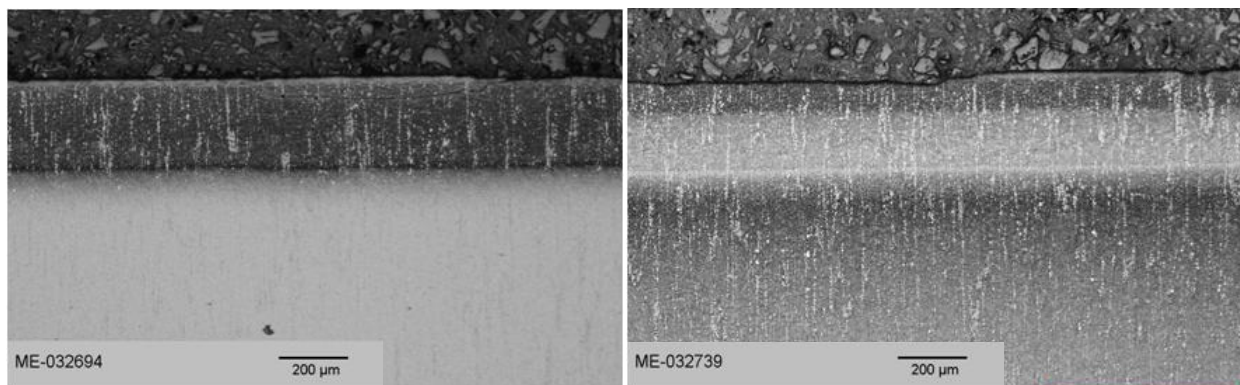


Abb. 45: Charakteristische Aufnahme eines 1.3343SM gasnitriert und geätzt nach Marble (links) und nach Nital (rechts)

Bezeichnung	Zusammensetzung	Ätzdauer	Anwendung
Nital	1-3% alkoholische Salpetersäurelösung	5-20 sek	Verbindungsschicht bleibt weiss, erst nach langer Zeit wird die ϵ -Phase angegriffen
Marble	1,25 CuSO ₄ , 2,5g CuCl ₂ , 10g MgCl ₂ , auflösen in 100ml dest. H ₂ O und 2ml HCL, auf 1l mit Ethylalkohol auffüllen	ca. 1-3min RT	färbt nur ϵ -Phase dunkel, Unterscheidung von Fe ₂₋₃ N und Fe ₄ N

Tab. 4: verwendete Ätzlösungen für Nitrierschichten [Klu07]

7.1.2 Mikrohärteprüfung nach Vickers

Die Härte einer Nitridschicht kann als überprüfbares Erfolgskriterium für einen Nitrierprozess zu Grunde gelegt werden. Nach der DIN EN ISO 6506 ist die Härte als ein Widerstand eines festen Körpers gegen das Eindringen eines härteren Werkstoff definiert [DIN EN ISO 6506].

Im Jahre 1925 wurde in den englischen Vickerswerken ein neues Prüfverfahren entwickelt. Bei diesem Verfahren wird eine vierseitige regelmäßige Diamantpyramide mit einem Spitzenwinkel von 136° verwendet. Diese wird mit einer definierten Kraft F in die Oberfläche des zu prüfenden Metalls eingedrückt. Zur Bestimmung der Härtewerte wird der Mittelwert aus den beiden Diagonalen d des Abdrucks gemessen und nach Gleichung 22 berechnet. [Hei03]

$$HV = \frac{0,102 \cdot F \cdot 2 \cdot \cos 22^\circ}{d^2}$$

Gleichung 22: Vickershärte

Die Ermittlung der Härteverläufe einer Nitrierschicht erfolgt mittels Mikrohärtemessung. [Klu07] Die Prüfkraft liegt bei der Mikrohärtemessung unterhalb von 2 Newton. Aufgrund der Auflösung im μ -Meter-Bereich kann die Mikrohärtemessung dazu verwendet werden, die Härteverläufe von chemisch-thermisch oberflächenbehandelten Eisenbasiswerkstoffen zu ermitteln. [Oet11]

Für die Mikrohärteprüfung konventionell als auch atmosphärisch plasmanitrierter Fe-Basiswerkstoffe wird die Mikrohärteprüfmaschine Duramin II® der Fa. Streurs genutzt, welche die Intenderteinheit mit einem Auflichtmikroskop und einer Steuer- und Auswerteeinheit vereint, wie in Abb. 46 dargestellt.

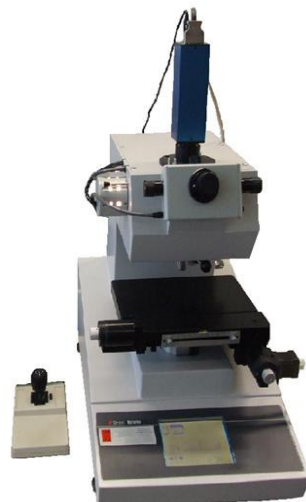


Abb. 46: Mikrohärteprüfmaschine Duramin II® (Fa. Streurs)

Die Nitrierhärte tiefe ist nach *H.-J. Spies* als der Abstand von der Bauteiloberfläche bis in eine Tiefe definiert, bei der die Härte 50HV oberhalb der Grundhärte des Werkstoffes erreicht, wie in Abb. 47 gezeigt. [Spi07]

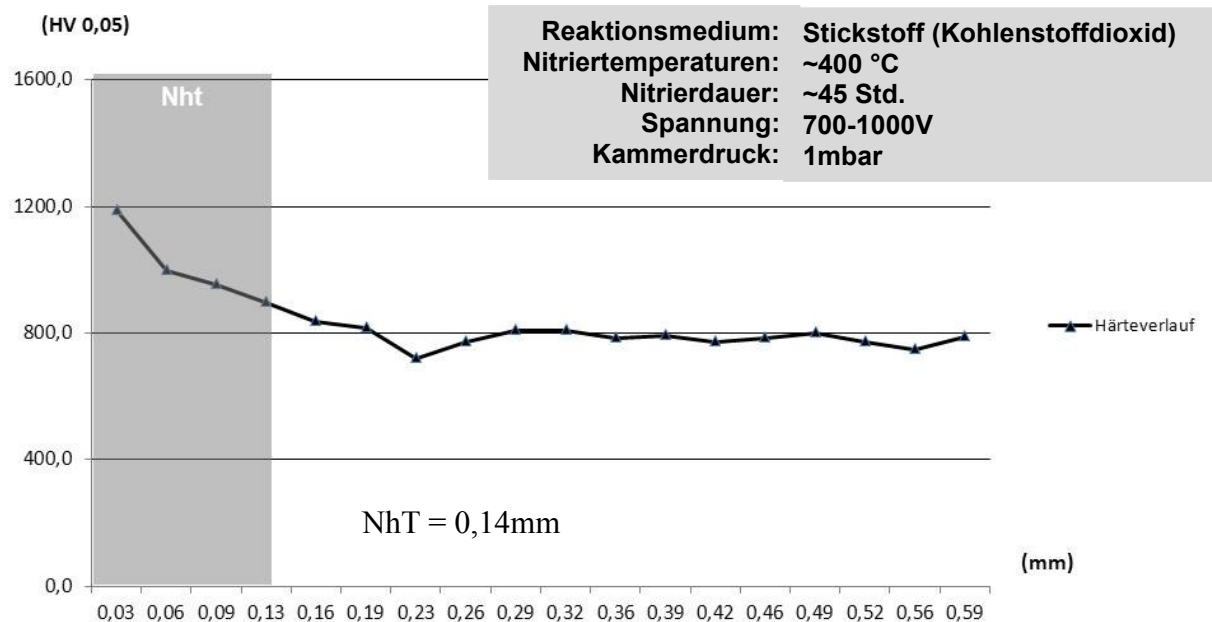


Abb. 47: Härteverlauf eines plasmanitrierten 1.3343SM

Hinsichtlich der Prüfbedingungen ist darauf zu achten, dass die Rauhtiefe der Probenoberfläche im Vergleich zur Schichtdicke der zu vermessenden Nitrierschicht möglichst gering ist. Diese sollte einen Wert von 20% der Schichtdicke nicht überschreiten. [Oet11] Deshalb eignen sich polierte Oberflächen am besten. Bei der Behandlung der Oberfläche muss allerdings darauf geachtet werden, dass die thermische Beeinflussung der Nitrierschicht minimal gehalten wird. [Oet11]

7.2 Analysentechnik

7.2.1 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

Zur qualitativen chemischen Analyse des Stickstoffgehaltes in konventionell bzw. plasmalichtbogenoberflächenbehandelten Schichten findet der Elektronenstrahlmikroanalysator (kurz: Mikrosonde) JXA-8900R® der Fa. JEOL in Abb. 48, Anwendung. Die zu analysierende Probe wird dabei durch einen Elektronenstrahl abgerastert. Die Primärelektronen-Strahlerzeugung gleicht derer, wie sie im Rasterelektronenmikroskop stattfindet.



Abb. 48: Elektronenstrahlmikroanalysator JXA-8900R® (Fa. JEOL)

Dabei werden allerdings keine RE oder SE detektiert. Die Bilderzeugung basiert auf einer wellenlängendispersiven Analyse (WDX). Die Messung beruht auf einer, für jedes Element spezifischen charakteristischen Röntgenstrahlung, wobei für diese Arbeit hauptsächlich die Stickstoffmessungen relevant sind. Diese charakteristische Röntgenstrahlung entsteht bei der Entstehung von Sekundärelektronen. Wird das SE aus der Elektronenhülle heraus geschlagen, entsteht im jeweiligen Atom eine Leerstelle. Wenn diese Leerstelle sich nicht auf der äußeren Schale der Elektronenhülle befindet, wird diese Leerstelle durch ein schwächer gebundenes Elektron aus der darüber liegenden Schale aufgefüllt. Bei diesem Wechsel wird die

Differenz zwischen den beiden Bindungsniveaus, in Form eines elektromagnetischen Strahlungsquants, vom Elektron abgegeben. [Hei03]

Neben den Energieniveaus der beiden Elektronen, ist die Wellenlänge der entstehenden Strahlung auch von der Ordnungszahl des Atoms abhängig, woraus beim Beschuss eines Elementes ein, für dieses Element charakteristisches Strahlungsspektrum, resultiert. [Oet11]

Die Messung in einem wellenlängendispersivem Spektrometer (WDX) basiert auf einem sog. Rowland-Kreis, auf dem die zu untersuchende Probe, ein Spektrometerkristall mit bekanntem Gitterebenenabstand und ein Röntgendetektor angeordnet sind. [Hun95]. Um Aufschluß darüber zu erlangen, welche Elemente vorhanden sind, wird der Radius des Rowland-Kreises kontinuierlich verändert und dabei die Intensität I in Abhängigkeit des Winkels δ gemessen. [Hei03] Abb. 49 zeigt das Stickstoffmapping eines gasnitrierten 1.2379.

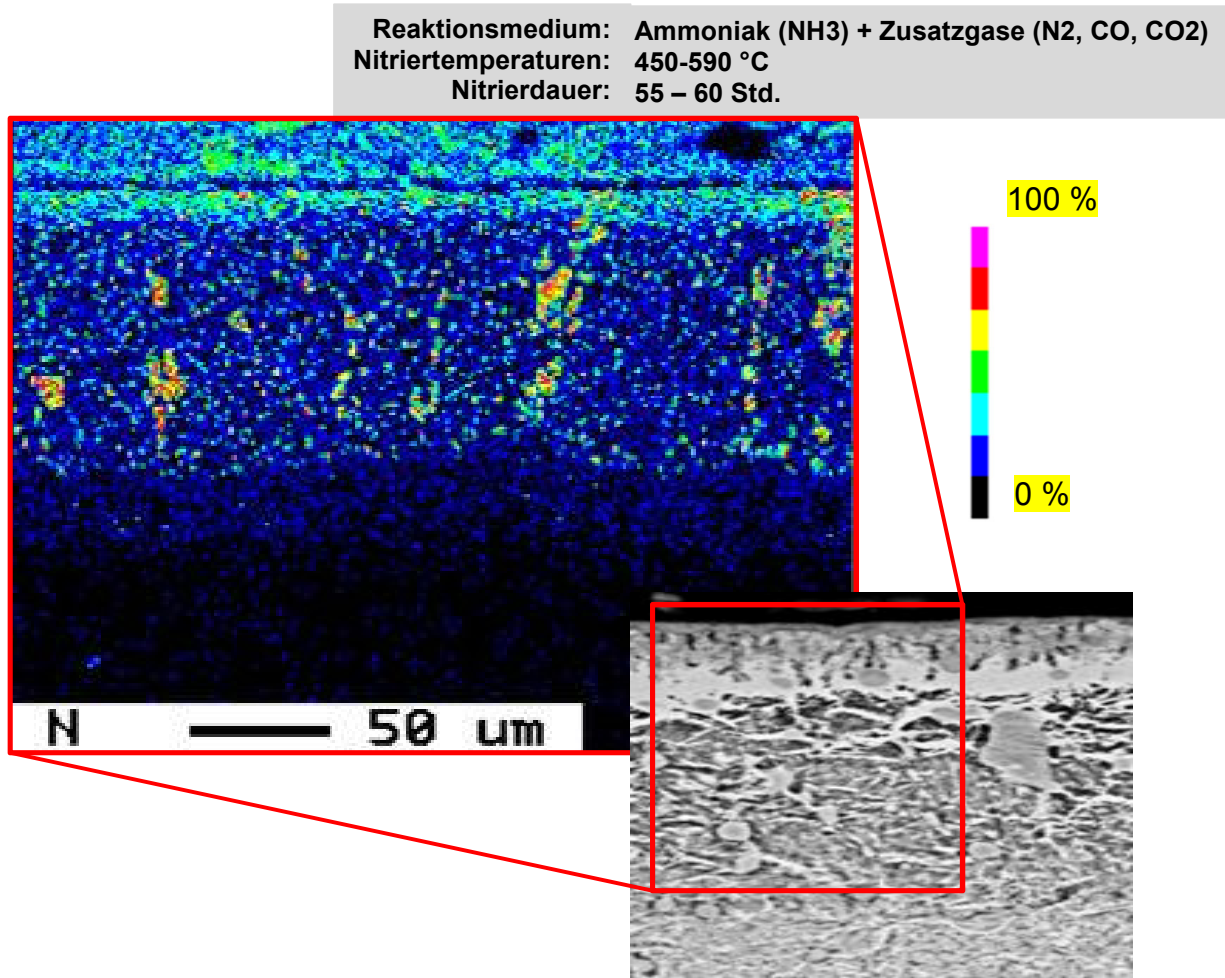


Abb. 49: Stickstoff-ESMA-mapping eines gasnitrierten 1.2379

7.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) dient der Messung von Eigenspannungen, Texturanalyse und der Phasenanalyse. Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Strukturen sich an der atmosphärisch plasmanitrierte Oberfläche ausgebildet haben, wird hier lediglich die Phasenanalyse eingesetzt. Dazu wird das Röntgendiffraktometer PW1830/40, No DY 1057® der Fa. Phillips angewendet. Bei der Phasenanalyse handelt es sich um einen Vergleich strukturbezogener Messwerte mit bekannten und tabellierten Strukturdaten, anhand derer eine Aussage über den Zustand eines Werkstoffes getroffen werden kann. Mittels Beugungsuntersuchungen kann eine Zahl an Interferenzen ermittelt werden, deren Beugungswinkel in Abhängigkeit zur verwendeten Röntgenstrahlung, der Art des Werkstoffes sowie zur Geometrie der Aufnahme steht. Anhand der gemessenen Beugungswinkel können die Netzebenenabstände d_{hkl} berechnet werden, durch die eine Aussage über die Symmetrie und Größe einer Elementarzelle als auch den Kristallisationszustand getroffen werden kann. [Kri80][Spi05][Nef59]

Phasenanalyse an dünnen Schichten wird mittels GID – (grazing incidence diffraction) Methode durchgeführt, worunter Beugung durch streifenden Einfall verstanden wird. Dabei wird der Primärstrahl in einem Winkel von $1^\circ - 2^\circ$ auf die Probenoberfläche gerichtet. Dies bewirkt, dass jene Gitternetzebenen welche vertikal zur Oberfläche liegen, an der Beugung des Primärstrahls beteiligt sind. Auf diese Weise kann durch Verfahren des Detektors ein Diffraktogramm der Schicht aufgenommen werden, welches exemplarisch an einem gasnitrierten 1.3343 in Abb. 50 dargestellt ist. [Spi05][Nef59][Kri80]

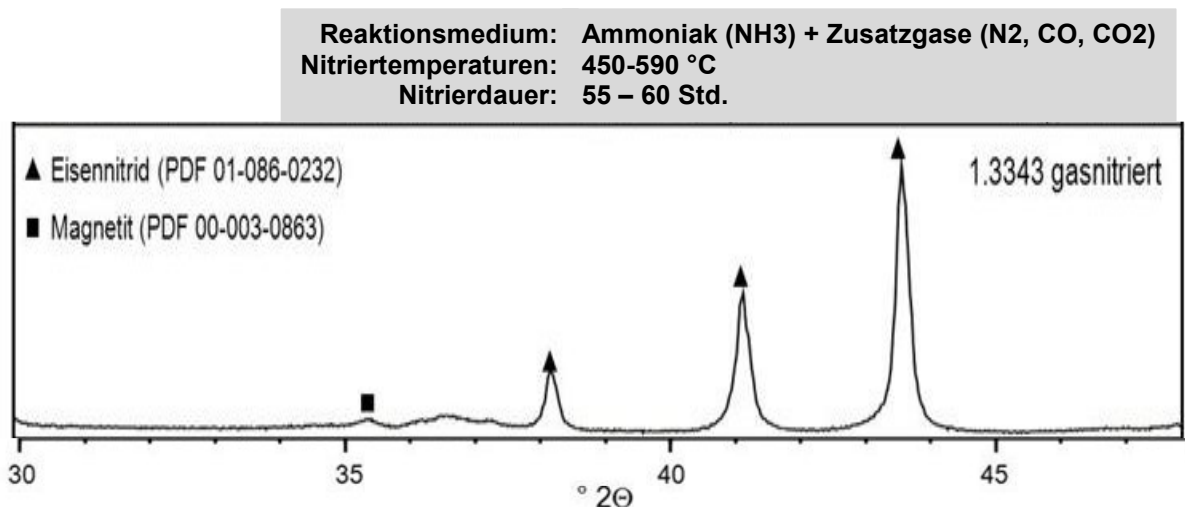


Abb. 50: Diffraktogramm eines gasnitrierten 1.3343

7.3 Verschleißuntersuchungen

7.3.1 Stift-Scheibe Versuch

Zur Untersuchung und zum Vergleich des Verschleißverhaltens der konventionell nitrierten sowie lichtbogenbehandelten Schichten wird ein Stift-Scheibe Versuch am Tribometer TRM 5000® der *Fa. Wazau* durchgeführt, welches in Abb. 51 gezeigt ist. Dieses dient der Simulation von Reibungs- und Verschleißvorgängen bei Gleitbeanspruchung. Wesentliche Verschleißmessgrößen sind die Adhäsion, die Abrasion, die Oberflächenzerrüttung sowie tribochemische Reaktionen. Bei dem durchgeführten Stift-Scheibe Versuch wird der Reibkoeffizient der erzeugten sowie konventionell nitrierter Schichten ermittelt. Ein Anstieg des Reibkoeffizienten bewirkt eine Erhöhung der Verschleißrate. [Czi03]



Abb. 51: Tribometer TRM 5000 (Fa. Wazau)

Das Messprinzip beruht auf einer mittels Plasmalichtbogen atmosphärisch plasmabehandelten und angeschliffenen Laufscheibe aus den Versuchswerkstoffen, welche über einen Motor angetrieben wird. Der Gegenkörper in Form eines Stiftes aus einem Werkstoff der in seiner chemischen Zusammensetzung dem DC04 sehr ähnelt, wird mittels Probenhalter über ein Hebelsystem mit einer zwischen 10 – 5000N änderbaren Andruckkraft bzw. Normalkraft F_N gegen die rotierende Laufscheibe gepresst. Die Ermittlung des Reibkoeffizienten erfolgt anhand der Messung der Reibungsmeßgrößen. Diese Kenngrößen sind die Reibkraft F_R , welche über einen Drehmomentsensor erfasst wird, die Normalkraft F_N , welche über einen Kraftsensor der sich zwischen unterer Probenhalterung und Belastungshebel befindet, gemessen wird und der Verschleißbetrag, welcher über einem Wegaufnehmer gemessen wird, der die Wegänderung zwischen oberer und unterer Probenhalterung aufnimmt.

8. Versuchsdurchführung

8.1 Versuchswerkstoffe und Probenvorbereitung

Als Versuchswerkstoffe werden in dieser Arbeit drei verschiedene Werkstoffe verwendet, von denen zwei auch als Werkzeugwerkstoffe für die Umformtechnik genutzt werden. Bei dem ersten Versuchswerkstoff handelt es sich um einen sekundärhärtenden Kaltarbeitsstahl (1.2379) mit der Bezeichnung X155CrVMo12. In Tab. 5 ist die prozentuale Zusammensetzung des Werkstoffs nach Herstellerangaben dargestellt.

C	Cr	Mo	V
1,55	12,0	0,8	0,9

Tab. 5: Zusammensetzung des Werkstoffes 1.2379 (X155CrMoV12) [N.N.04a]

Von diesem Werkstoff wird aus Sicht der Umformtechnik eine hohe Druckfestigkeit, eine hohe Zähigkeit, ein hoher Verschleißwiderstand sowie eine geringe Kaltschweißneigung verlangt. Übliche Anwendungsgebiete für einen Kaltarbeitsstahl sind Werkzeugwerkstoffe für Zieh-, Biege-, Roll-, Stanz-, Preß-, Fließpreß- oder Lochwerkzeuge. Da Kaltarbeitsstähle in der Regel nur bis 150 °C – 200 °C anlassbeständig sind muss bei üblichen Nitritertemperaturen von 500 °C -570 °C eine Verminderung der Kernfestigkeit und somit auch der Druckfestigkeit in Kauf genommen werden. [Lie07d]

Bei dem zweiten Versuchswerkstoff handelt es sich um Standard-Schnellarbeitsstahl (1.3343) mit der Bezeichnung S 6-5-2C. Da es sich bei diesem Werkstoff um ein schmelzmetallurgisches Produkt handelt, wird er im Folgenden mit 1.3343SM betitelt. Tab. 6 zeigt die prozentuale Zusammensetzung des Werkstoffs nach Herstellerangaben.

C	Cr	Mo	V	W
0,9	4,3	5,0	1,9	6,4

Tab. 6: Zusammensetzung des Werkstoffes 1.3343 (HS6-5-2C) SM [N.N.04b]

Dieser Werkstoff findet aus Sicht der Umformtechnik seine Verwendung als Werkzeugwerkstoff für die Warm- bzw. Massivumformung, da sich hier Arbeitstemperaturen von über 600 °C einstellen. Daher wird an diesen Werkstoff die

Anforderung einer hohen Warmfestigkeit, eines hohen Warmverschleißwiderstandes sowie einer hohen Zähigkeit gestellt. [Lie07d]

Der dritte Versuchswerkstoff ist die pulvermetallurgisch erzeugte Variante des 1.3343SM und wird daher als 1.3334PM bezeichnet. Stickstoff diffundiert aus energetischen Gründen bevorzugt entlang der Korngrenzen (vgl. Kap. 3.3). Da das pulvermetallurgisch erzeugte Produkt ein wesentlich feinkörnigeres Gefüge aufweist, sollen die Ergebnisse der Versuche am 1.3343SM an diesem Werkstoff validiert werden.

Zum Einfluss der Legierungselemente ist zu sagen, dass sie teilweise erheblichen Einfluss auf das Einlagerungsverhalten von Stickstoff in Fe-Basiswerkstoffen nehmen. So verringern Kohlenstoff und Silizium die Löslichkeit für Stickstoff in der Eisenmatrix. Die Elemente Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram erhöhen sie. [Lin93]

Um den Wärmeabflussbedingungen an realen Umformwerkzeugen gerecht zu werden, werden relativ massive Rundproben mit einer Stärke von 20mm und einem Durchmesser von 70 mm verwendet. Die Proben werden wie reelle Werkzeuge erst Vakuumgehärtet und anschließend Angelassen. Zum Vergüten ist allerdings zu sagen, dass es sich nachteilig auf einen Nitrierprozess auswirken kann, da es die Bereitschaft der nitridbildenden Legierungselemente zur Bildung von Sondernitriden stark beeinflussen kann. Dies ist in der Tatsache begründet, dass die nitridbildenden Legierungselemente gleichzeitig Carbiddbildner sind. Je nach Vergütungsbedingungen wie Austenitisierung, Anlasstemperatur und -dauer besteht die Möglichkeit, dass diese Legierungselemente mehr oder weniger stark als Carbide abgebunden sind und somit zur Bildung von Sondernitriden nichtmehr zu Verfügung stehen. [Lie07e] Nach der Wärmebehandlung werden die Proben auf einem Schleiftisch planparallel geschliffen woraus eine Oberfläche mit einer Rauheit von Rz 1,5 resultiert. Unmittelbar vor der Behandlung mit dem Plasmalichtbogen werden die Proben mit Ethanol von Verschmutzungen gereinigt.

8.2 Bestimmung der Prozessparameter

8.2.1 „kalter“ nicht übertragener Plasmalichtbogen

Der maßgeblich zu untersuchende Prozessparameter bei den experimentellen Untersuchungen mittels „kaltem“ nicht übertragenem Plasmalichtbogen ist der Abstand zwischen Düse und Substratoberfläche, da dieser in direkter Beziehung zur thermischen Beeinflussung des behandelten Fe-Basiswerkstoffes steht. Da hierbei der Plasmalichtbogen zwischen Wolframelektrode und der Düse brennt und nicht im direkten Kontakt zur Werkstoffoberfläche steht, können die thermischen Verhältnisse in der Bearbeitungszone über den Düsenabstand gezielt eingestellt werden. Als Plasma- und als Schutzgas wird hochreiner Stickstoff 5.0® (99,995 %) verwendet. Für die Relativbewegung zwischen Brenner und Substratoberfläche werden 5cm/min und 10 cm/min gewählt. Weiterhin wurden Brennerabstände von einem bis zehn mm gewählt. Um zu untersuchen, welche thermischen Verhältnisse im Plasmastrahl herrschen, ist ein Thermoelement des Typs K an der Oberfläche fixiert. Diese Untersuchungen zeigen, dass bei einem Düsenabstand von 1mm im Plasmastrahl Temperaturen von 650 °C herrschen. Abb. 52 zeigt die Temperaturverhältnisse an der Substratoberfläche in Abhängigkeit vom Düsenabstand, vor und nach der Modifikation des PlasmaBeam®-Generators.

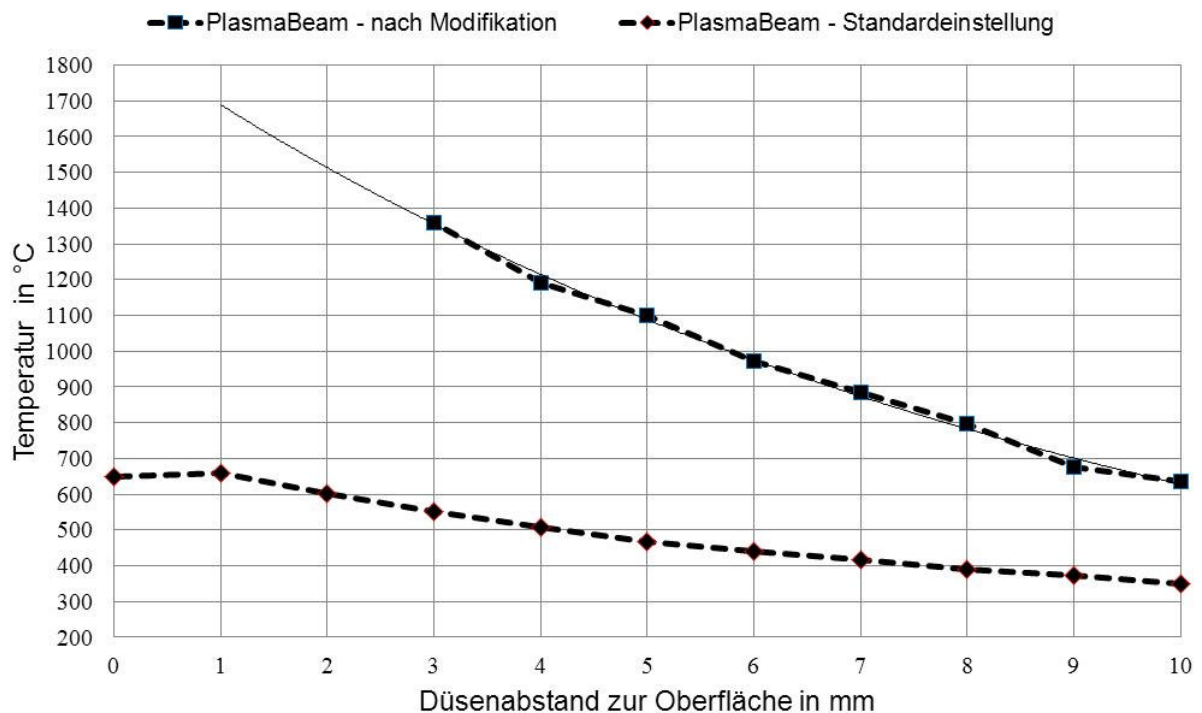


Abb. 52: Temperaturen an der Substratoberfläche in Abhängigkeit zum Düsenabstand

Um weiterhin zu untersuchen, welche thermische Beeinflussung die Randzone des Werkstoffes erfährt, wird eine Thermoprobe hergestellt, mit der Thermoelemente des Typs K in einer minimalen Tiefe von 0,1 mm unterhalb der Substratoberfläche fixiert werden können. Die Bohrungen wurden mit einem konventionellen Bohrer in Abständen von 1mm die Probetiefe eingebracht. Der Zwischenraum zwischen Thermoelement und Werkstoff wird vorher mit Wärmeleitfähigkeitspaste auf Silikonbasis aufgefüllt, um eine Messwertverfälschung durch einen Luftspalt zwischen Thermoelement und Werkstoff zu vermeiden. Die Thermoprobe ist in Abb. 53 dargestellt.

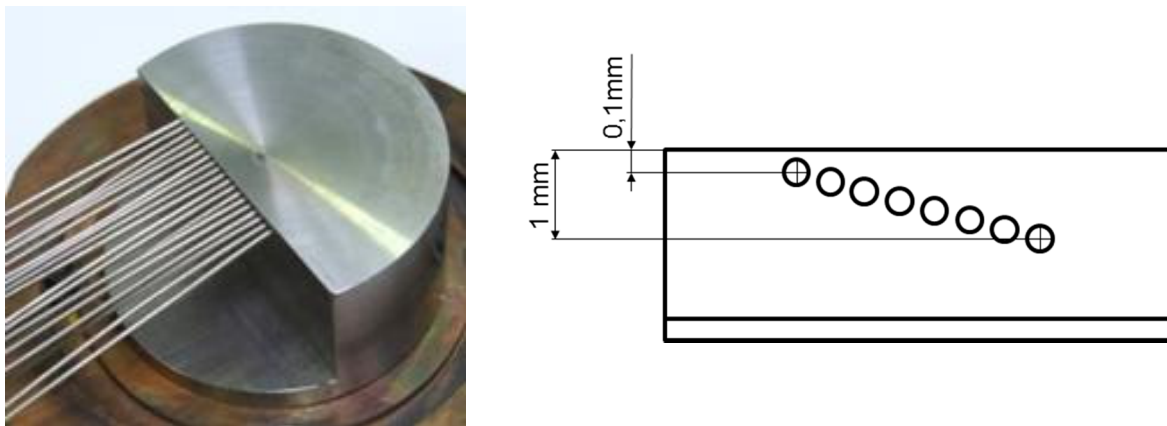


Abb. 53: Thermoprobe mit Thermoelementen des Typ's K

Diese Untersuchungen kommen zu dem Schluss, dass 0,1 mm Unterhalb der Oberfläche Temperaturen von 210 °C herrschen, was mit Hinblick auf Stickstoffdiffusion als zu gering eingestuft wird. Aus diesem Grund wurde anschließend in Zusammenarbeit mit dem Hersteller *Diener Electronic* eine Modifikation des PlasmaBeam-Generators® vorgenommen. Dabei wurde ein Strombegrenzer ausgetauscht und der Plasmagasdurchfluss auf 0,5 l/min reduziert. Dies hat zum Resultat, dass die Temperatur des Plasmastrahls erheblich gesteigert werden konnte. Bei einem Düsenabstand unterhalb von 3 mm können keine Messwerte mehr aufgenommen werden, da der Arbeitsbereich des Typ K Thermoelementes überschritten und dieses zerstört wird. Anhand eines interpolierten Temperaturverlaufes kann jedoch bei einem Düsenabstand von 1mm auf Temperaturen von ca. 1700 °C geschlossen werden. Nach der Modifikation wird ebenfalls untersucht, welchen Einfluss die Steigerung der Temperatur im Plasmastrahl auf die thermische Beeinflussung der Randzone des Fe-Basiswerkstoffes hat. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können Abb. 54 entnommen werden.

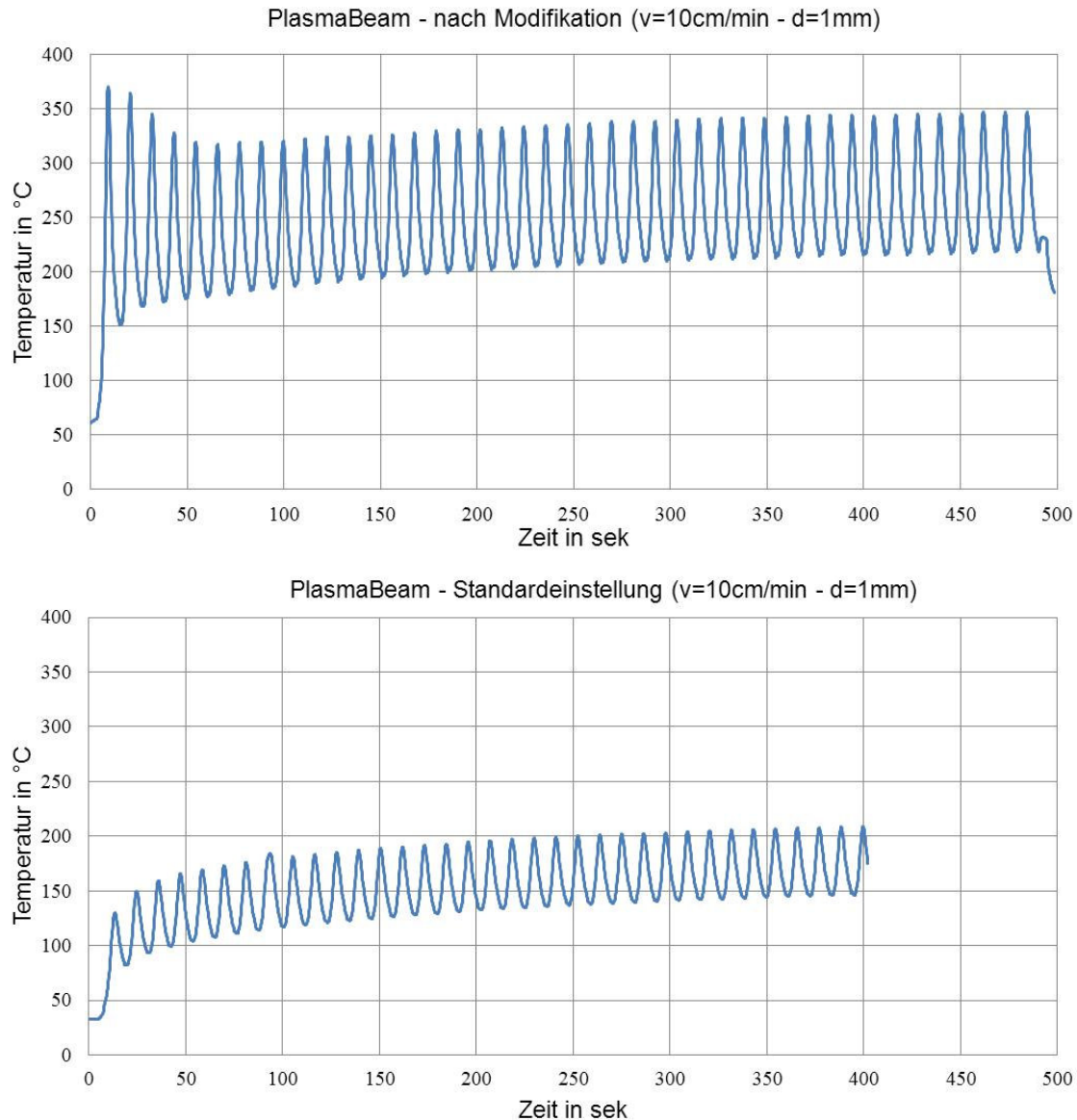


Abb. 54: Thermische Verhältnisse 0,1mm unterhalb der Substratoberfläche

Die zyklischen Schwankungen im Messergebnis beruhen darauf, dass der Messpunkt mit dem Brenner mehrfach mit einer Relativgeschwindigkeit von $v=10 \text{ cm/min}$ behandelt wurde.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei einem Düsenabstand von 1 mm die Temperatur 0,1 mm unterhalb der Substratoberfläche von 210 °C auf 350 °C gesteigert wird, was mit Hinblick auf Stickstoffdiffusion und übliche Temperaturen bei konventionellen Nitrierprozessen (vgl. Kap. 3.6) immer noch als sehr gering einzustufen ist. Des Weiteren spricht dies dafür, dass ein erheblicher Teil der thermischen Energie des Plasmastrahls nicht an den Werkstoff sondern an die Umgebung abgegeben wird.

8.2.2 übertragener Plasmalichtbogen (DC+/DC-)

Die Erfassung von Prozessparametern für den DC+ und den DC-Betriebsmodus (vgl. Kap. 3.2) des übertragenen Plasmalichtbogens, hat sich auf Grund der Anforderung die Substratoberfläche nicht im Arbeitsbereich aufzuschmelzen als eine der größten Herausforderungen dieser Arbeit heraus gestellt. In einem ersten Schritt müssen die Einflussgrößen auf den Prozess definiert werden. Dabei haben sich Plasmagasdurchfluss, Schutzgasdurchfluss, Lichtbogenstrom A , Lichtbogenspannung U , Abstand zwischen Brenner und Substratoberfläche a und Relativbewegung zwischen Brenner und Substratoberfläche v sowie der gewählte Düsendurchmesser d_D von 2,4 mm bzw. 3,2 mm als maßgebliche Einflussfaktoren auf einen stabilen Prozess erwiesen. Bis auf den Düsendurchmesser werden diese Einflussfaktoren je nach Betriebsmodus unterschiedlich stark variiert.

Begonnen wird bei allen Betriebsmodi mit einer Plasmagaszusammensetzung von 100 % Ar. Der N_2 Anteil im Plasmagas wird im Verlauf dieser Untersuchung in 10 % Schritten gesteigert. Im DC- Betrieb ist der maximale Anteil N_2 erreicht, wenn der Pilotlichtbogen anfängt instabil zu brennen bzw. zu flackern. Es zeigt sich, dass es nicht möglich ist, mit einem instabilen Pilotlichtbogen einen stabilen Prozess zu starten. Es kommt dabei immer zu einem partiellen Aufschmelzen der Substratoberfläche. Dieser Nachteil entfällt bei dem DC+ Betriebsmodus, da dieser per Kontaktzündung ohne Pilotlichtbogen gestartet werden kann. Das Ziel der Untersuchungen zum Schutzgasdurchfluss und zur Schutzgaszusammensetzung liegt darin, einen möglichst geringen Durchfluss bei einer maximalen N_2 Beladung zu realisieren. Im DC- Betrieb zeigt sich, dass die Schutzgasparameter ebenfalls erheblichen Einfluss auf die Stabilität des Pilotlichtbogens ausüben. Für die Untersuchung zur Schutzgaszusammensetzung werden die Gemische (Ar 100 %, Ar/ N_2 50 %/ 50 %, N_2 100 %) gewählt. Die Schutzgasdurchflussmengen werden entsprechend variiert. Auf die entsprechenden Gasvorlaufzeiten muss bei diesen Untersuchungen ebenfalls geachtet werden. Die Lichtbogenleistung P wird über den Lichtbogenstrom A eingestellt. Die Lichtbogenspannung U wird über die Lichtbogenkennlinien von der Stromquelle automatisch angepasst. Die Lichtbogenleistung P ist eine der drei Haupteinflussfaktoren mit Hinblick darauf, die Substratoberfläche nicht im Arbeitsbereich anzuschmelzen. Im DC+ Betrieb wird der Lichtbogenstrom in 5 A Schritten gesteigert. Im DC- Betrieb kann der

Lichtbogenstrom in 10 A Schritten gesteigert werden. Der Abstand a und die Relativbewegung v zwischen Plasmabrenner und Substratoberfläche stehen in direkter Beziehung zu einander. Wird der Abstand zu gering gewählt, kommt es zum Aufschmelzen der Oberfläche. Wird der Abstand hingegen zu groß, gewählt wird der Prozess instabil und der Plasmalichtbogen fängt an zu "springen", was zum partiellen Aufschmelzen der Oberfläche führt. Selbiges gilt für die Relativbewegung. Ist diese zu niedrig schmilzt die Oberfläche auf. Ist diese zu hoch beginnt der Lichtbogen zu "springen". Die Prozessparameter für den Abstand a wird über ein "ramping" definiert. Dabei wird über den Verlauf einer Bahn der Abstand variiert. Für den DC+ Betriebsmodus werden die Abstände in 0,5 mm Schritten in einem Fenster von $1 \text{ mm} \leq a \leq 3 \text{ mm}$ bzw. $1 \text{ mm} \leq a \leq 2,5 \text{ mm}$ angepasst. Für den DC- Betriebsmodus können die Abstände in 1 mm Schritte in einem Fenster von $3 \text{ mm} \leq a \leq 6 \text{ mm}$ angepasst werden. Dieses "ramping" wird bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten v der Relativbewegung zwischen Plasmabrenner und Substratoberfläche durchgeführt bis der optimale Abstand definiert ist. Für den DC+ Betriebs wird die Geschwindigkeit v in 50 cm/min und im DC- Betriebsmodus in 100 cm/min gesteigert. Ist nun für jeden Betriebsmodus und Düsendurchmesser ein Prozessparameter definiert, in dem die Substratoberfläche nicht aufschmilzt, kann in die Optimierungsphase übergegangen werden. Dabei wird nun versucht eine maximale N_2 -Beladung im Plasmagas zu realisieren. Dazu ist zu sagen, dass N_2 verglichen mit Ar einen höheren Energiebetrag am Anoden- bzw. Kathodenfußpunkt freigibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zur Ionisation N_2 vergleichen mit Ar zusätzliche Energie zur Dissoziation des Moleküls benötigt wird, welche N_2 bei der Rekombination an der kalten Substratoberfläche wieder frei gibt (vgl. Kap. 3.1.3). Daher muss bei Steigerung des N_2 -Anteils im Plasmagas die Relativbewegung v zwischen Plasmabrenner und Substratoberfläche ebenfalls angepasst werden. Dies geschieht im DC+ Betriebsmodus in 50 cm/min Schritten und im DC- Betriebsmodus in 100 cm/min Schritten. Dieser Kreislauf wiederholt sich, bis ein maximal möglicher Anteil N_2 bei maximal möglichem Plasmagasdurchfluss realisiert ist. Es ergeben sich jeweils kleine Prozessfenster, in denen die Einflussfaktoren variiert werden können, ohne dass die Substratoberfläche aufschmilzt. Es sei darauf hingewiesen, dass alle diese Einflussfaktoren mehr oder weniger direkt in Beziehung zueinander stehen. Wird ein Parameter auch nur geringfügig geändert, müssen alle anderen entsprechend angepasst werden.

9. Experimentelle Ergebnisse

9.1 Oberflächenbehandlung mittels „kaltem“ nicht übertragenem Lichtbogen

9.1.1 Einfluss der Behandlungswiederholrate

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Behandlungsdauer bei der Plasmaoberflächenbehandlung mittels „kaltem“ nicht übertragenem Plasmalichtbogen auf einen 1.3343SM und einen 1.2379 hat, werden Dauerversuche mit 333facher, 666facher und 1000facher Wiederholrate durchgeführt. Dabei wird die Substratoberfläche mit dem Plasmastrahl auf Bahnen von jeweils 40 mm, einem Düsenabstand zur Oberfläche von 1mm und Relativbewegungen zwischen PlasmaBeam® und Substratoberfläche von jeweils 5 cm/min, 10 cm/min und 15 cm/min behandelt. Abb. 55 zeigt exemplarisch die Behandlung und das Behandlungsergebn an einem 1.3343SM der mittels „kaltem“ nicht übertragenem Plasmalichtbogen behandelt worden ist.

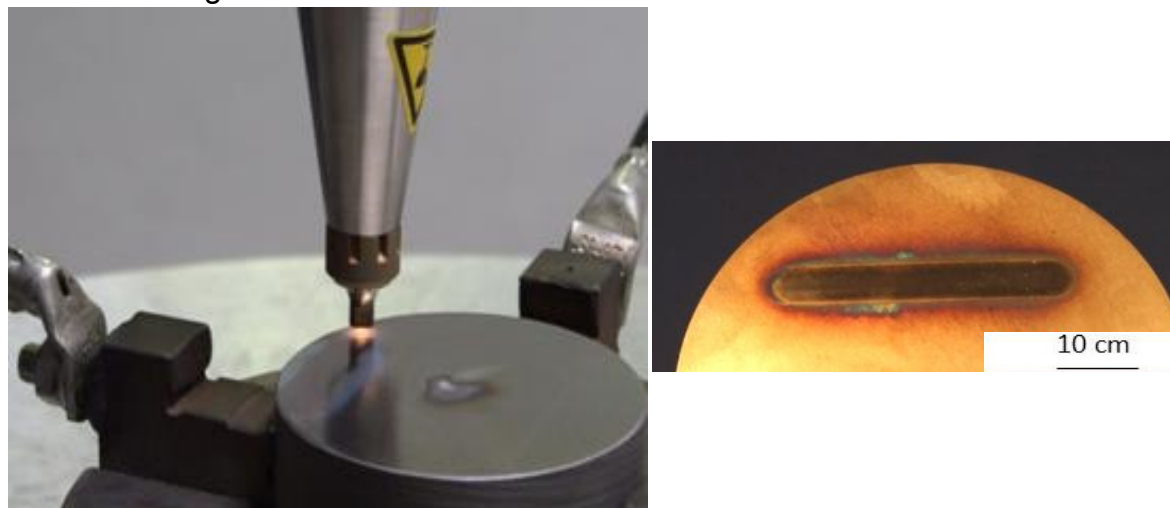


Abb. 55: Rundprobe während und nach der Behandlung mittels „kaltem“ nicht übertragenem Plasmalichtbogen

Eine Aufstellung der entsprechenden Behandlungsdauern kann Tab. 7 entnommen werden.

	333 Bahnen	666 Bahnen	1000 Bahnen
5 cm/min	4,63 (Std)	9,25 (Std)	13,9 (Std)
10 cm/min	2,28 (Std)	4,56 (Std)	6,84 (Std)
15 cm/min	1,59 (Std)	3,18 (Std)	4,76 (Std)

Tab. 7: Behandlungsdauer variierenden Relativbewegungen und Behandlungswiederholraten

Nach der Behandlung mittels „kaltem“ nicht übertragenem Plasmalichtbogen werden die Proben mittels Drahterodieren geschnitten und der metallographischen (vgl. Kap. 7.1) und mechanischen Analyse (vgl. Kap. 7.2) zugeführt. Exemplarisch werden hier die Ergebnisse der Versuche mit einer Relativgeschwindigkeit von 5cm/min am Beispiel des 1.3343SM vorgestellt, welcher in der Schliffdarstellung von oben behandelt worden ist. Der metallographische Befund der Oberflächenbehandlung kann den Schliffbildern in Abb. 56 entnommen werden.



Abb. 56: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.3343 SM nach der Behandlung (333, 666, 1000) mittels nicht-übertragenem Plasmalichtbogen geätzt nach Nital

Den Schliffbildern ist zu entnehmen, dass weder nach 333facher, 666facher noch nach 1000facher Wiederholrate, eine Beeinflussung der Werkstoffrandzone stattgefunden hat. Die Härteverläufe der Mikrohärteprüfung nach Vickers in Abb. 57 untermauern diesen Befund, da die Härte des Werkstoffes unverändert bleibt. Die Härteverläufe wurden in der Behandlungszone von der Oberfläche in die Tiefe des Substrates hin aufgenommen.

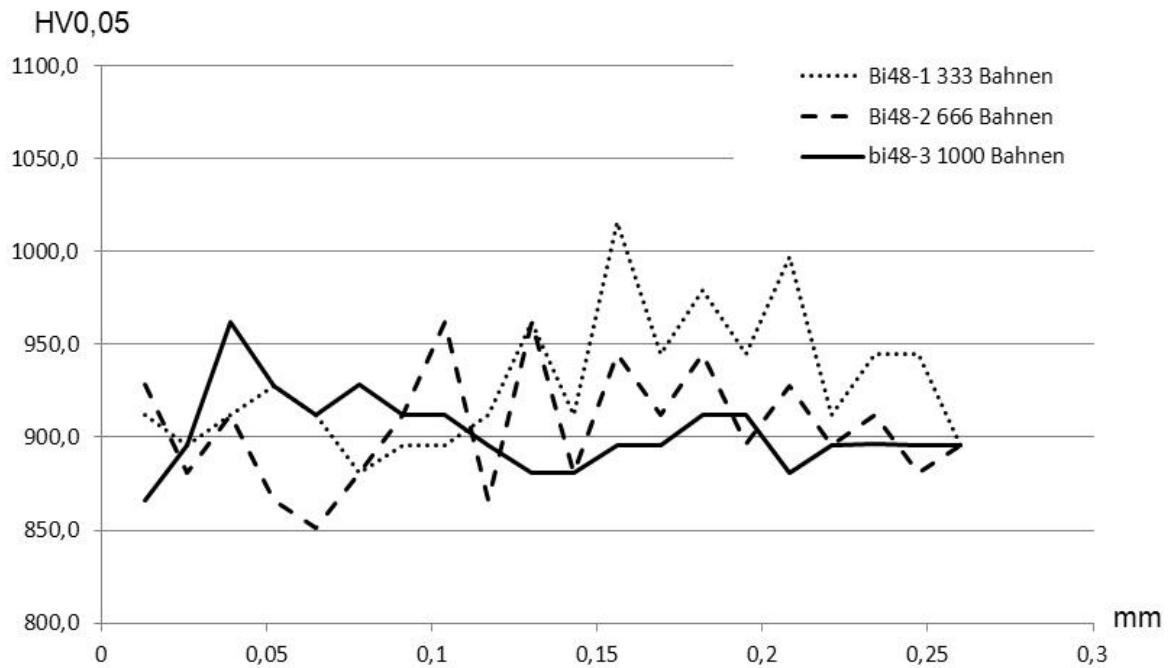


Abb. 57: Mikrohärteprüfung eines 1.3343 SM mittels „kaltem nicht-übertragenem Plasmalichtbogen oberflächenbehandelt (333-, 666- und 1000 Bahnen)

Da selbst bei einer Behandlungsdauer von 13,9 Stunden keine Beeinflussung der Randzone stattfindet, weder durch Ausbildung von Nitriden, weißen Schichten noch der Bildung einer WEZ oder ähnlichem, drängt sich die Frage auf, ob die zuvor gemessenen Temperaturen (vgl. Kap. 8.2.1) für die Stickstoffdiffusion in einem Festkörper ausreichend sind. Da es sich bei dem Plasmastrahl um ein optisch sehr dünnes Plasma handelt, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass der Ionisationsgrad (vgl. Kap. 3.1.3) des Plasmastrahles zu gering ist und nur sehr wenig atomarer Stickstoff zur Diffusion an der Oberfläche angeboten wird bzw. dieser sofort an der kalten Substratoberfläche zu Molekülen rekombiniert.

9.2 Oberflächenbehandlung mittels übertragenem Lichtbogen (DC+/DC-)

9.2.1 Prozessparameter für den DC+ Prozessmodus

Gemäß der in Kap. 8.2.2 beschriebenen Versuchsdurchführung stellt sich verglichen mit dem DC- Betriebsmodus ein relativ großes Prozessfenster ein, bei dem mit Ausnahme des Start- und Endpunktes ein nicht Aufschmelzen des Arbeitsbereiches der Substratoberfläche realisiert wird. Die Prozessparameter für den DC+ Betriebsmodus sind in folgenden Tab. 8 u. 9 dargestellt.

Plasmagas: N ₂ in Ar (%)	100
Durchflussmenge (l/min)	0,75
Schutzgas: N ₂ in Ar (%)	100
Durchflussmenge (l/min)	12
Vor-/ und Nachspülzeiten (sek)	4,0/3,3
Lichtbogenstrom (A)	25/25/10
Lichtbogenspannung (V)	16,1/16,1/13,5
Haltezeit (sek)	0,15
Stromänderung (sek)	0,0/0,2
Brennerabstand (mm)	2,5
Relativbewegung (cm/min)	600

Tab. 8: DC+ Prozessparameter ($d_D = 2,4\text{mm}$)

Die Streckenenergie Q für einen Plasmalichtbogen im DC+ Betrieb bei einem Düsendurchmesser $d_D = 2,4\text{ mm}$ beträgt demnach $Q = 4,025\text{ J/mm}$ (vgl. Kap. 3.2). Die Prozessparameter für den DC+ Betriebsmodus verändern sich bei größerem Düsendurchmesser d_D nur geringfügig.

Plasmagas: N ₂ in Ar (%)	100
Durchflussmenge (l/min)	0,75
Schutzgas: N ₂ in Ar (%)	100
Durchflussmenge (l/min)	12
Vor-/ und Nachspülzeiten (sek)	4,0/4,0
Lichtbogenstrom (A)	25/25/10
Lichtbogenspannung (V)	16,1/16,1/13,5
Haltezeit (sek)	0,15
Stromänderung (sek)	0,0/0,2
Brennerabstand (mm)	3
Relativbewegung (cm/min)	600

Tab. 9: DC+ Prozessparameter ($d_D = 3,2\text{ mm}$)

Die Streckenenergie Q für einen Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus bei einem Düsendurchmesser $d_D = 3,2\text{ mm}$ beträgt demnach ebenfalls $Q = 4,025\text{ J/mm}$ (vgl. Kap. 3.2).

In Abb. 58 ist eine Probe gezeigt, deren Oberfläche mittels übertragenem Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus behandelt wurde, und deren Oberfläche in der Arbeitszone nicht bzw. lediglich am Startpunkt aufgeschmolzen wurde. Dies kann auf die hohen Startströme bei Zündung des Lichtbogens zurück zu führen sein.

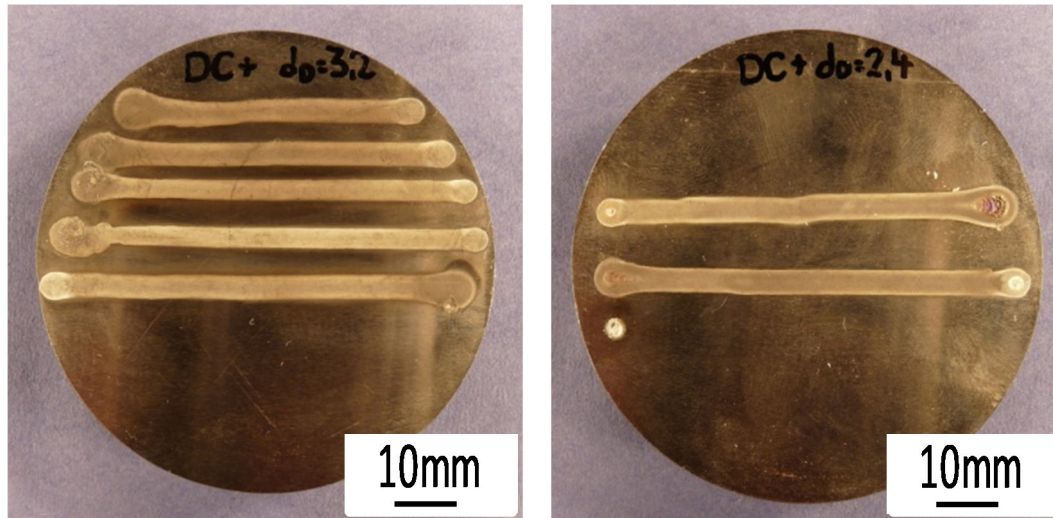


Abb. 58: Rundprobe nach der Behandlung mittels DC+ Plasmalichtbogen (links; $d_D=3,2$ mm / rechts; $d_D=2,4$ mm)

9.2.2 Prozessparameter für den DC- Prozessmodus

Ebenfalls gemäß der in Kap. 8.2.2 beschriebenen Versuchsdurchführung stellt sich, verglichen mit dem DC+ Betriebsmodus ein relativ kleines Prozessfenster ein, bei dem mit Ausnahme des Start- und Endpunktes ein nicht Aufschmelzen im Arbeitsbereich der Substratoberfläche realisiert wird. Die Prozessparameter für den DC- Betriebsmodus sind in Tab. 10 u. 11 dargestellt.

Plasmagas: N ₂ in Ar (%)	25
Durchflussmenge (l/min)	0,5
Schutzgas: N ₂ in Ar (%)	0
Durchflussmenge (l/min)	12
Vor- / und Nachspülzeiten (sek)	0,8/1,0
Lichtbogenstrom (A)	65/65/65
Lichtbogenspannung (V)	13,5/13,5/13,5
Stromänderung (sek)	0,0/0,0
Brennerabstand (mm)	6
Relativbewegung (cm/min)	1100

Tab. 10: DC- Prozessparameter ($d_D = 2,4$ mm)

Die Streckenenergie Q für einen Plasmalichtbogen im DC- Betriebsmodus bei einem Düsendurchmesser $d_D = 2,4$ mm beträgt demnach $Q = 4,786$ J/mm (vgl. Kap. 3.2).

Das Prozessfenster für den DC- Betriebsmodus verändert sich bei größerem Düsendurchmesser d_D , speziell im Bezug auf die Relativbewegung zwischen Brenner und Substratoberfläche, erheblich.

Plasmagas: N ₂ in Ar (%)	25
Durchflussmenge (l/min)	1
Schutzgas: N ₂ in Ar (%)	0
Durchflussmenge (l/min)	12
Vor-/ und Nachspülzeiten (sek)	0,8/1,0
Lichtbogenstrom (A)	70/75/70
Lichtbogenspannung (V)	13,7/14/13,7
Stromänderung (sek)	0,1/0,1
Brennerabstand (mm)	5,5
Relativbewegung (cm/min)	1450

Tab. 11: DC- Prozessparameter ($d_D = 3,2$ mm)

In Abb. 59 ist eine Probe dargestellt, deren Oberfläche mittels übertragenem Plasmalichtbogen im DC- Betriebsmodus behandelt wurde, und deren Oberfläche im Arbeitsbereich augenscheinlich nicht bzw. lediglich an Start- und Endpunkten aufgeschmolzen wurde.

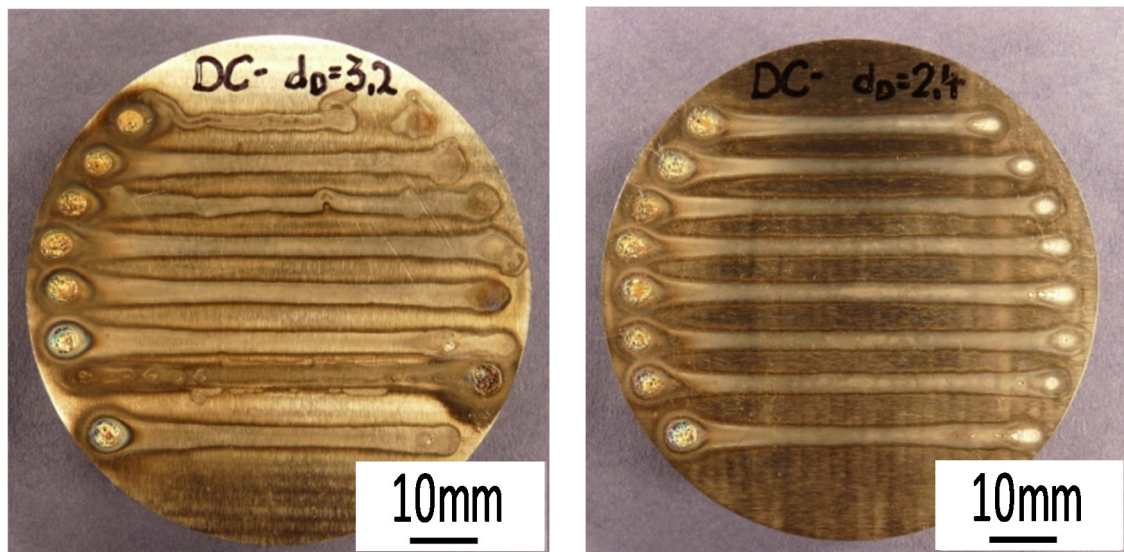


Abb. 59: Rundprobe nach der Behandlung mittels DC- Plasmalichtbogen (links; $d_D=3,2$ mm / rechts; $d_D=2,4$ mm)

Die Streckenenergie Q für einen Plasmalichtbogen im DC- Betriebsmodus bei einem Düsendurchmesser $d_D = 3,2$ mm beträgt demnach $Q = 4,345$ J/mm (vgl. Kap. 3.2). Wie bei den DC+ Versuchsreihen kann dies auf hohe Startströme während der Zündung des Lichtbogens zurückgeführt werden. Weiterhin könnten Anfahr- und Bremszeiten des Roboters das Prozessfenster erheblich stören, wodurch es zum Anschmelzen zu Prozessbeginn und -ende kommt.

9.2.3 Einfluss der Oberflächenrauheit auf das Prozessergebnis

Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit der Substratoberfläche zeigen, dass diese, mit Hinblick auf die Anforderung die Oberfläche nicht im Arbeitsbereich anzuschmelzen, ebenfalls erheblichen Einfluss auf das Prozessergebnis ausübt. Angesichts der Anforderung der Eindiffusion von Stickstoff in die Oberfläche, ist eine hohe Oberflächenrauheit prinzipiell von Vorteil, da eine raue Substratoberfläche eine größere Fläche für den Diffusionsprozess darstellt. Allerdings trägt eine steigende Oberflächenrauheit zur Destabilisierung des Prozesses bei. Abb. 60 zeigt zwei Rundproben deren Oberfläche einmal auf eine Rauheit $R_z = 2$ geschliffen bzw. auf $R_z = 0,2$ poliert wurde, und mit einem Plasmalichtbogen im DC- Betrieb oberflächenbehandelt wurde.

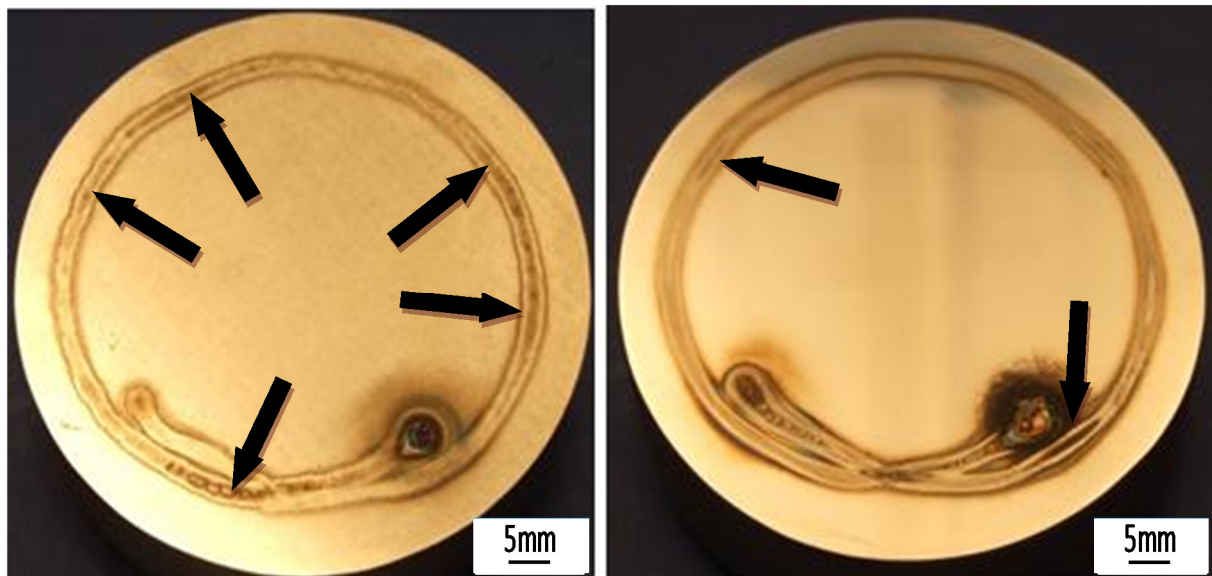


Abb. 60: Probenoberfläche (links) geschliffen $R_z=2$ und Poliert (rechts) $R_z=0,2$

Ähnlich einem Blitz sucht sich der Plasmalichtbogen immer den kürzesten und somit energetisch günstigsten Weg zwischen Elektrode und Oberfläche zwischen dem er sich stabilisieren kann. Im Fall einer rauen Oberfläche stabilisiert sich der Plasmalichtbogen zwischen der Spitze der Elektrode und den Rauigkeitsspitzen an der Oberfläche, welche dann unter Einwirkung der Lichtbogensäule schmelzen. Im Fall einer Relativbewegung zwischen Plasmabrenner und Substratoberfläche "springt" der Lichtbogen von Rauigkeitsspitze zu Rauigkeitsspitze was in sich ein instabiles Prozessergebnis darstellt. Im Fall einer polierten Oberfläche tritt dieser Effekt seltener ein, da der Plasmalichtbogen über die bearbeitete Fläche stabiler brennt. Je geringer die Substratoberfläche ist, desto stabiler läuft der Prozess.

9.2.4 Auswirkung des gewählten Düseninnendurchmessers

Bei den experimentellen Untersuchungen mittels übertragenem Plasma-lichtbogen werden zwei unterschiedliche Düseninnendurchmesser d_D gewählt, welche in Abb. 61 dargestellt sind.

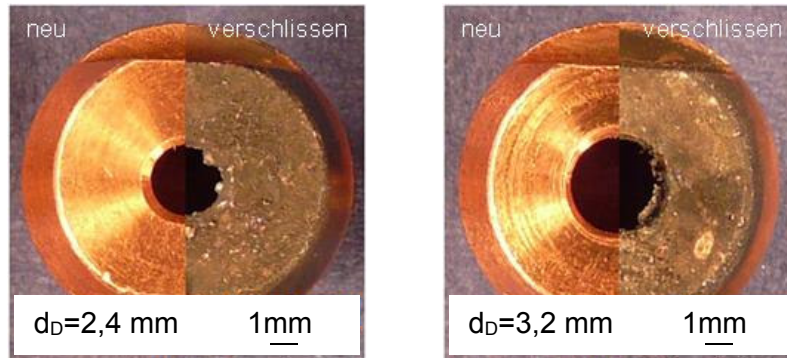


Abb. 61: Cu - Plasmadüsen ($d_D = 2,4 \text{ mm}$ – links/ $d_D = 3,2 \text{ mm}$ – rechts)

Es zeigt sich, dass durch die Anpassung der Prozessparameter und somit der thermischen Beeinflussung auch ein unterschiedlicher Einfluss auf die Ausbildung einer weißen Schicht (vgl. Kap. 3.8) sowie der Wärmeeinflusszone (WEZ) ausgeübt wird. Darüber hinaus haben sich aufgrund des hohen Temperaturgradienten zwischen der "heißen" Plasmalichtbogensäule und dem "kalten" Grundwerkstoff, Thermoschockrisse ausgebildet, welche entlang der Karbidstrukturen verlaufen und bis in den unbeeinflussten Grundwerkstoff reichen. Die folgenden Abbildungen zeigen einen 1.2379 der jeweils in 33, 66, und 100 Bahnen mittels DC- und DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen und Cu Düsen mit Durchmessern d_D von 2,4 mm und 3,2 mm oberflächenbehandelt wurde. Die Proben wurden mittels Wasserabrasivstrahl geschnitten und metallographisch präpariert (vgl. Kap. 7.1.1). Bei dieser Präparation wurde eine 2%ige Salpersäure (Nital) verwendet und entsprechend lange geätzt, um die Ausbildung der Schicht bzw. der Linse auflichtmikroskopisch bei einer Vergrößerung von 2,5 im Hellfeld ablichten zu können. Die weiße Schicht wird durch die Ätzlösung sehr wenig angegriffen und erscheint daher im Schliffbild weiß (vgl. Kap. 3.8). Die weiche Wärmeeinflusszone (WEZ) wird hingegen sehr stark angegriffen und erscheint daher im Schliffbild dunkel. Anhand dieser Schliffbilder können die entstanden Linsen vermessen werden. Dabei werden die Breite WS_B und die Tiefe WS_T der weißen Schicht, die Breite WEZ_B und Tiefe WEZ_T sowie die Tiefe R_T des ggf. entstandenen Risses vermessen. Anhand dieser Messwerte kann nun der Einfluss des Düsendurchmesser d_D miteinander verglichen werden.

Die Schliffbilder in Abb. 62 zeigen einen mittels Plasmalichtbogen im DC-Betriebsmodus bei einem Düseninnendurchmesser von $d_D = 2,4$ mm oberflächenbehandelten 1.2379. Deutlich zu erkennen ist, dass sich bereits nach 33facher Behandlung eine WEZ in Form einer Linse ausgebildet hat, die sich bei der 66fachen und 100fachen Behandlung in ihren Ausmaßen kaum verändert. Nach der 66fachen Behandlung sind erste Ansätze der Ausbildung einer weißen Schicht erkennbar. Allerdings kommt es bei der 66fachen Behandlung zur Ausbildung eines Thermoschockrisses in der Mitte der Linse, welcher sich mit steigender Behandlungsdauer bei 100facher Oberflächenbehandlung bis tief in den unbehandelten Grundwerkstoff ausbreitet.

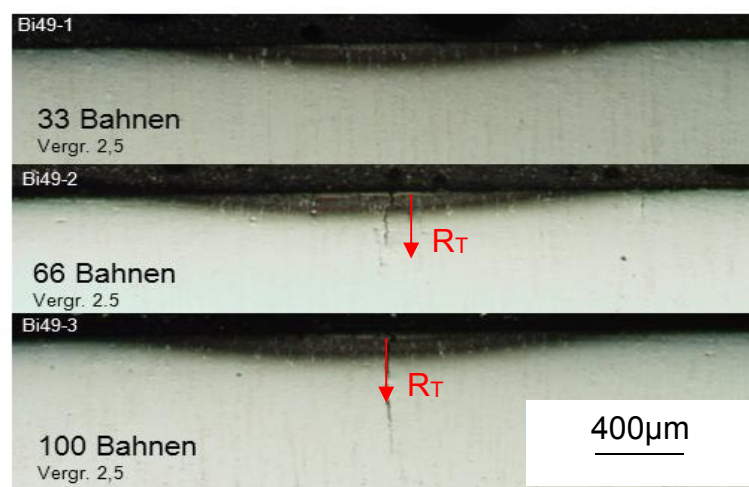


Abb. 62: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.2379 nach der Behandlung (33,66,100) mittels DC- geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem d_D von 2,4 mm geätzt nach Nital

Die Abmaße der erzeugten Schicht bzw. Linse können Tab. 12 entnommen werden. Es wird deutlich, dass sich die Ausmaße der WEZ mit steigender Behandlungsdauer nur unwesentlich verändern. Selbiges gilt für die Ausmaße der weißen Schicht, welche sich allerdings erst nach 33facher Behandlung ausbildet. Lediglich der Thermoschockriss ändert mit steigender Behandlungsdauer seine Ausmaße und erreicht nach 100facher Behandlung mittels DC- geschaltetem Plasmalichtbogen bei $d_D = 2,4$ mm eine Tiefe von 566 μm .

DC- $d_D=2,4$	WSB (μm)	WST (μm)	WEZB (μm)	WEZT (μm)	RT (μm)
33 Bahnen	0	0	2066	130	0
66 Bahnen	650	27	1917	123	270
100 Bahnen	533	33	2077	136	566
Mittelwert:	394	20	2020	130	

Tab. 12: Abmaße der erzeugten Schichten bzw. Linsen / DC- / $d_D=2,4$ mm

Bei der Oberflächenbehandlung eines 1.2379 mittels DC- geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem $d_D = 3,2$ mm bildet sich bereits nach 33facher Behandlung eine weiße Schicht aus. Allerdings hat sich auch ein Thermoschockriss in der Mitte der Linse gebildet, was in Abb. 63 zu erkennen ist. Die Ausmaße der WEZ und der weißen Schichten nehmen mit steigender Behandlungsrate zu. Nach 66facher Oberflächenbehandlung sind deutliche Furchen in der weißen Schicht erkennbar, die nach 100facher Behandlung in ihrer Anzahl zugenommen haben.

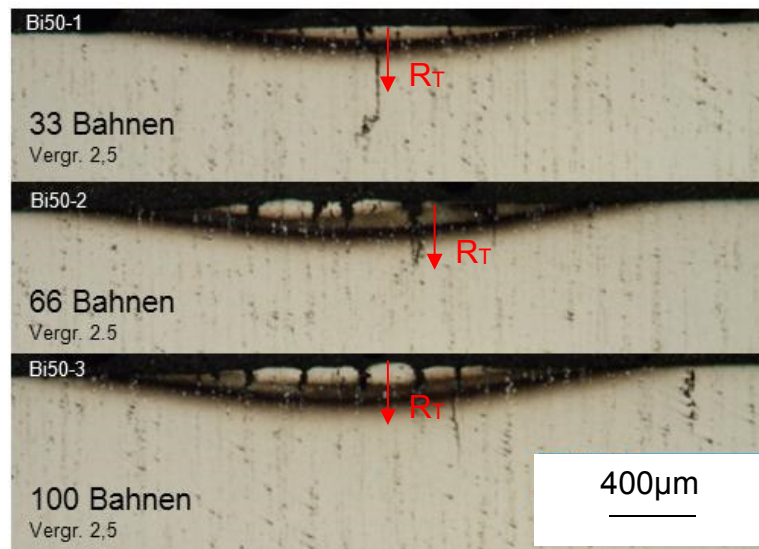


Abb. 63: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.2379 nach der Behandlung (33,66,100) mittels DC- geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem d_D von 3,2 mm geätzt nach Nital

Wie Tab. 13 zu entnehmen ist, erreicht die weiße Schicht nach 100facher Behandlung eine Breite von 1400 μm und eine Tiefe von 107 μm . Die Ausmaße der WEZ steigen ebenfalls mit steigender Behandlungsrate und erreichen nach 100facher Behandlung eine Breite von 2583 μm und eine Tiefe von 206 μm . Die Tiefe des Thermoschockrisses variiert über die Behandlungsrate sehr unregelmäßig.

DC- $d_D=3,2$	WSB (μm)	WST (μm)	WEZB (μm)	WEZT (μm)	RT (μm)
33 Bahnen	1350	73,3	2100	133	530
66 Bahnen	1066	93	2433	126	296
100 Bahnen	1400	107	2583	206	393
Mittelwert:	1272	91	2372	155	

Tab. 13: Abmaße der erzeugten Schichten bzw. Linsen / DC- / $d_D=3,2$ mm

Die Behandlungsergebnisse bei $d_D=2,4$ mm und $d_D=3,2$ mm für den DC- geschalteten Plasmalichtbogen im Vergleich zeigen, dass eine Steigerung des Düseninnendurchmessers sich positiv auf das Ergebnis auswirkt, da es dabei wesentlich früher zur Ausbildung der weißen Schicht kommt.

Die experimentellen Untersuchungen mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen führen zu ähnlichen Ergebnissen. Die Schliffbilder in Abb. 64 zeigen einen 1.2379 der mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem Düseninnendurchmesser $d_D=2,4$ mm oberflächenbehandelt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bereits nach 33facher Behandlung eine weiße Schicht sowie eine darunterliegende WEZ ausgebildet haben. Allerdings sind bereits nach 33facher Behandlung erste Thermoschockrisse in der weißen Schicht erkennbar, die sich über die 66fache bzw. 100fache Behandlung in die Tiefe des Werkstoffes ausbreiten. Nach 100facher Behandlung kommt es zur Ausbildung von tiefen Furchen in der Schicht.

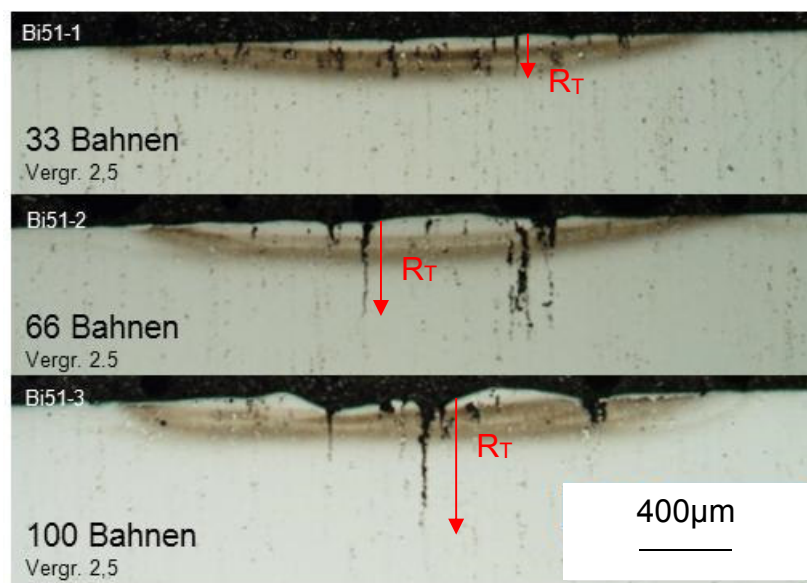


Abb. 64: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.2379 nach der Behandlung (33,66,100) mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem d_D von 2,4 mm geätzt nach Nital

Die Abmaße der erzeugten Schicht bzw. Linse können Tab. 14 entnommen werden. Daraus wird ersichtlich, dass Ausmaße der weißen Schicht sowie der WEZ mit Steigerung der Behandlungsrate nur unwesentlich verändern. Lediglich die Tiefe der Thermoschockrisse nimmt zu. Bei 100facher Behandlung erreicht der Thermoschockriss in der Mitte der Linse eine Tiefe R_T von 516 μm .

DC+ $d_D=2,4$	WS _B (μm)	WS _T (μm)	WEZ _B (μm)	WEZ _T (μm)	R_T (μm)
33 Bahnen	2300	83	2633	200	150
66 Bahnen	2266	100	2666	233	433
100 Bahnen	2000	83	2600	217	516
Mittelwert:	2189	89	2633	217	

Tab. 14: Abmaße der erzeugten Schichten bzw. Linsen / DC+ / $d_D=2,4\text{mm}$

Nach der Oberflächenbehandlung mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem Düseninnendurchmesser $d_D = 3,2$ mm kommt es nach 33facher Behandlung zur Ausbildung mehrerer Linsen, was darauf hindeutet, dass der Plasmalichtbogen nicht mehr richtungsstabil über die geteachte Bahn verläuft, was sich sehr positiv auf die Breite der Bahn auswirkt. Des Weiteren ist in Abb. 65 zu erkennen, dass es nicht zur Ausbildung von Thermoschockrisen gekommen ist. Nach 66facher Behandlung sind erste Thermoschockrisse erkennbar, die bis in die WEZ verlaufen.

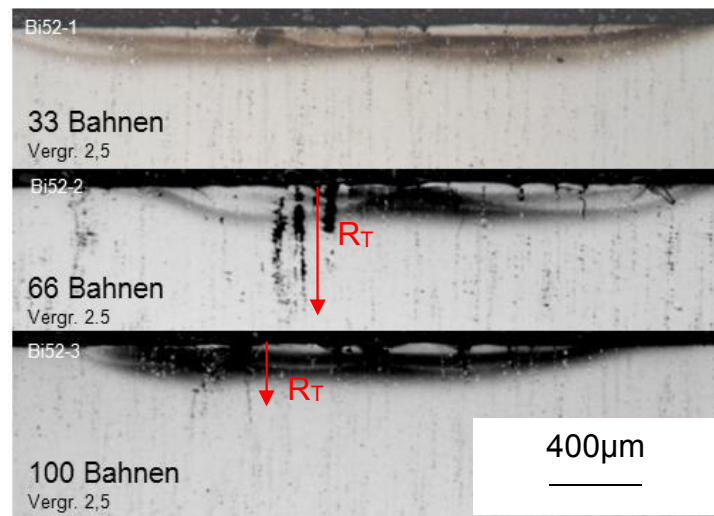


Abb. 65: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.2379 nach der Behandlung (33,66,100) mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen bei einem d_D von 3,2 mm geätzt nach Nital

Die Abmaße der erzeugten Schicht bzw. Linse können Tab. 15 entnommen werden. Nach 33facher Behandlung erreicht die weiße Schicht einen maximalen Wert von 2965 μm ohne dass sich Risse ausgebildet haben.

DC+ $d_D=3,2$	WSB (μm)	WST (μm)	WEZB (μm)	WEZT (μm)	RT (μm)
33 Bahnen	2956	83	3583	177	0
66 Bahnen	1133	76	2866	183	600
100 Bahnen	2033	70	2700	166	117
Mittelwert:	2041	76	3050	175	

Tab. 15: Abmaße der erzeugten Schichten bzw. Linsen / DC+ / $d_D=3,2$ mm

Die Behandlungsergebnisse bei $d_D=2,4$ mm und $d_D=3,2$ mm für den DC+ geschalteten Plasmalichtbogen im Vergleich zeigen, dass eine Steigerung des Düseninnendurchmessers sich positiv auf das Ergebnis auswirkt, da sich der Lichtbogenfußpunkt somit ebenfalls verbreitert. Allerdings muss die Behandlungswiederholrate gering gehalten werden, damit die Schicht nicht zerstört wird.

9.2.5 Einfluss der Behandlungswiederholrate auf den Schichtaufbau

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich speziell mit dem Einfluss der Wiederholrate bzw. der Dauer auf das Ergebnis der Oberflächenbehandlung. Dabei wurde ein vergüteter 1.3343PM mittels Plasmalichtbogen im DC- und DC+ Betriebsmodus bei $d_D=3,2$ mm bearbeitet, da sich dieser Werkstoff aufgrund seiner feinkörnigen Struktur am ehesten für die Stickstoffdiffusion anbietet (vgl. Kap. 3.3). Als Behandlungsraten wurden dabei jeweils 33, 66 und 100 Wiederholungen gewählt. Bei den Schliffen in Abb. 66 wurde die WEZ weniger stark geätzt, da bei diesen Untersuchungen der strukturelle Aufbau der weißen Schicht sowie die Stickstoffdiffusion im Fokus der Untersuchungen liegen. Nach 33facher Behandlung mittels Plasmalichtbogen im DC- Betriebsmodus ist in Abb. 69 die leichte Ausbildung einer weißen Schicht in Form einer Linse erkennbar. Die Substratoberfläche wird nicht angegriffen. Nach 66facher Behandlung kommt es zu einer Volumenänderung und zur Ausbildung kleinerer Furchen. Bei 100facher Behandlung hat eine sehr starke Furchenbildung eingesetzt, so dass die Schicht als zerstört betrachtet werden kann. Da Diffusion ein zeitabhängiger Prozess ist und daher eine Eindiffusion von Stickstoff in die Substratoberfläche eher bei hohen Wiederholraten erwartet werden kann, wurde die Stickstoffanalyse in Form eines ESMA- Mappings (vgl. Kap. 7.2.1) am Werkstoff nach 66facher Behandlung durchgeführt, da die entstandene Linse als „bedingt in Ordnung“ betrachtet werden kann.

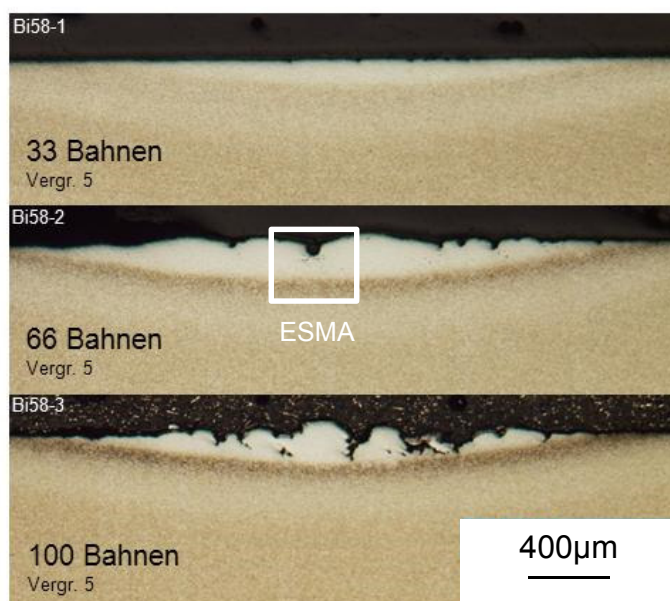


Abb. 66: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.3343 PM nach der Behandlung (33,66,100) mittels DC- geschaltetem Plasmalichtbogen geätzt nach Nital ($d_D=3,2$ mm), $R_z = 0,2$

Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfung nach Vickers in Abb. 67 zeigen, dass im Bereich der weißen Schicht und bis in eine Tiefe von 0,07 mm eine Härtesteigerung um 100 HV_{0,05} nach 66facher und 100facher Behandlung erzielt werden konnte. Die Härte der darunter liegenden WEZ in welcher der Werkstoff entfestigt wurde, fällt auf einen Wert von 700 HV_{0,05} und nähert sich bei einer Tiefe von 0,22 mm wieder der Grundhärte des vergüteten Werkstoffes an.

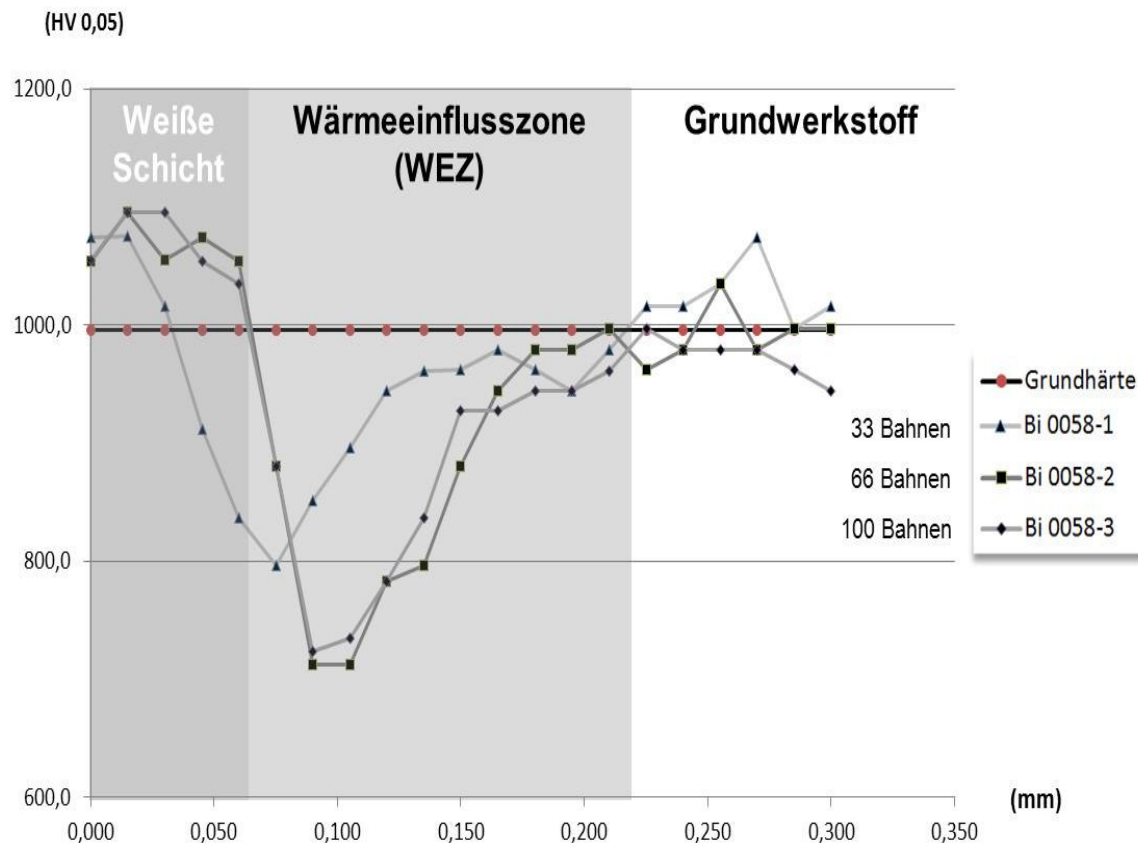


Abb. 67: Mikrohärteprüfung eines 1.3343 PM mittels DC- geschaltetem Plasmalichtbogen behandelt (33-, 66- und 100 Bahnen) ($d_b=3,2$ mm)

Da eine Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop keinen Befund geliefert hat, wird die erzeugte Schicht der wellenlängendispersiven Analyse (WDX) mittels ESMA - Mapping zugeführt. Untersucht wurde die Furche, welche in Abb. 66 gekennzeichnet ist. Abb. 68 zeigt das Ergebnis des Mappings, wobei hier die Ergebnisse der Fe und N Analyse dargestellt und einander gegenüber gestellt sind. Verglichen mit dem Grundstickstoffgehalt des 1.3343PM, konnte in der Randzone der Schicht eine Steigerung des Stickstoffgehaltes bis in eine Tiefe von 10 μ m nachgewiesen werden, was auf Diffusionsprozesse an Oberfläche des Fe-Basiswerkstoffes zurück zu führen ist. Bei einer Auflösung von 300 μ m (Abb. 68 - oben) ist bereits deutlich eine Steigerung des Stickstoffgehaltes zu

erkennen, was bei einer Auflösung von 60µm (Abb. 68 - unten) noch verdeutlicht wird. Im Bereich der Furche erreicht die aufgestickte Randzone eine Dicke von 10 µm -15 µm. Der hohe Stickstoffgehalt in der Furche, in welcher kein Eisen vorhanden ist, ist auf Reste von Einbettmasse zurückzuführen, da diese Proben für die WDX – Analyse ausgebettet wurden.

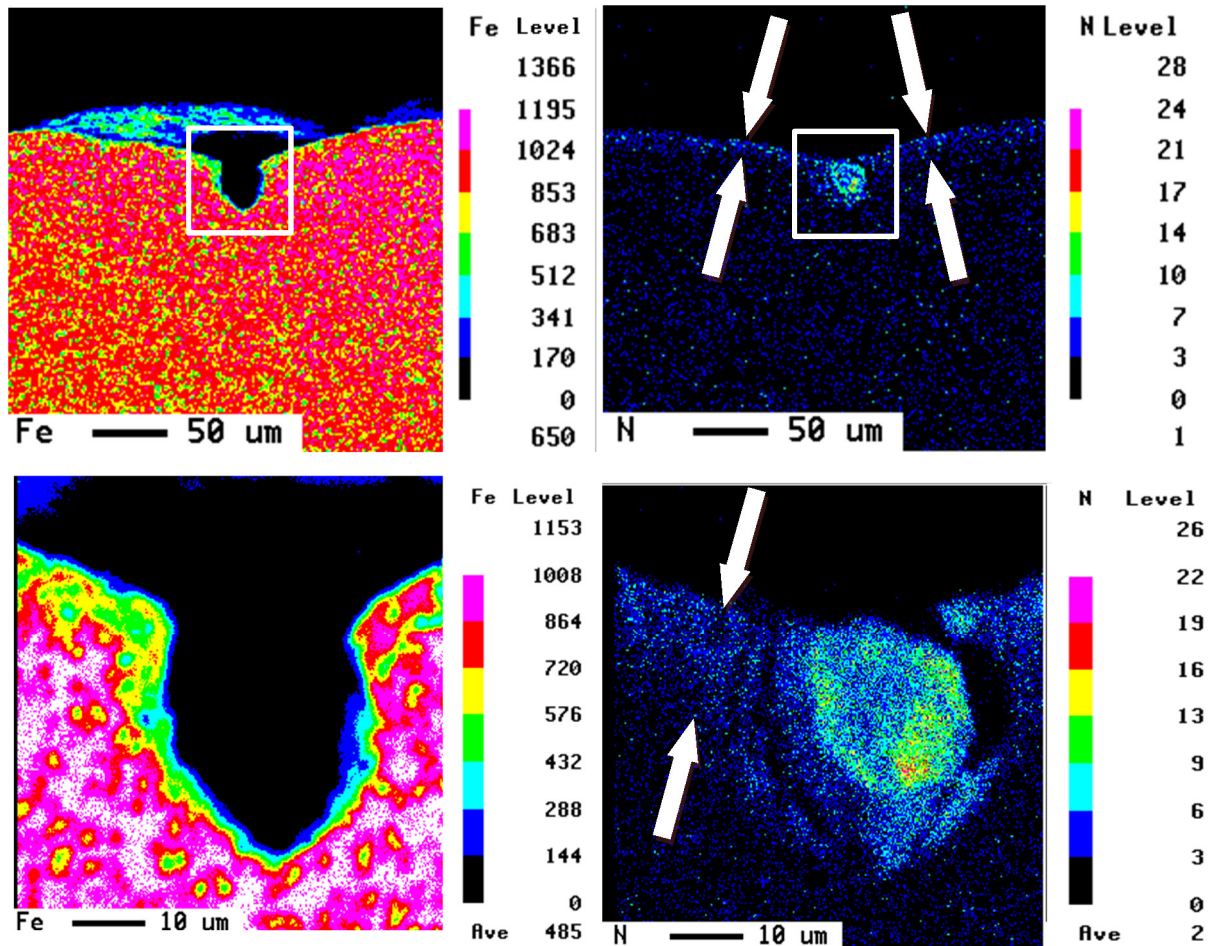


Abb. 68: Elektronenstrahlmikroanalyse eines 1.3343PM nach einer 66fachen DC- Plasmalichtbogenbehandlung ($d_D=3,2$ mm)

Bei dieser Untersuchung der Furche aus Abb. 66 hat sich demnach gezeigt, dass eine 66fache Behandlung mittels Plasmalichtbogen im DC- Betriebsmodus und einem $d_D=3,2$ mm zur Bildung einer ausgeprägten weißen Schicht in Form einer Linse, zu einer Härtesteigerung im Randbereich, sowie zur Einlagerung von Stickstoff im Randbereich der Schicht führt.

Dieselbe Untersuchungsmethodik wurde an einem 1.3343PM angewendet, welcher mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus 33fach, 66fach und 100fach oberflächenbehandelt wurde. Zum Schutz der Linse vor Schäden bei der metallographischen Präparation wurde die Oberfläche während des Einbettens mit Aluminiumfolie bedeckt. Die Schliffbilder in Abb. 69 zeigen, dass sich verglichen mit der Oberflächenbehandlung mittels DC- Plasmalichtbogen eine geringer ausgeprägte Schicht gebildet hat. Vielmehr ist zu erkennen, dass sich nicht eine sondern mehrere Linsen neben- bzw. aufeinander gebildet haben. Lediglich nach 100facher Behandlung hat sich im linken Bereich der Behandlungszone ein Bereich ausgebildet, welcher einer weißen Schicht ähnelt. Zur Ausbildung von Rissen, Furchen oder einer zerstörten Linse hat die Behandlung mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus nicht geführt.

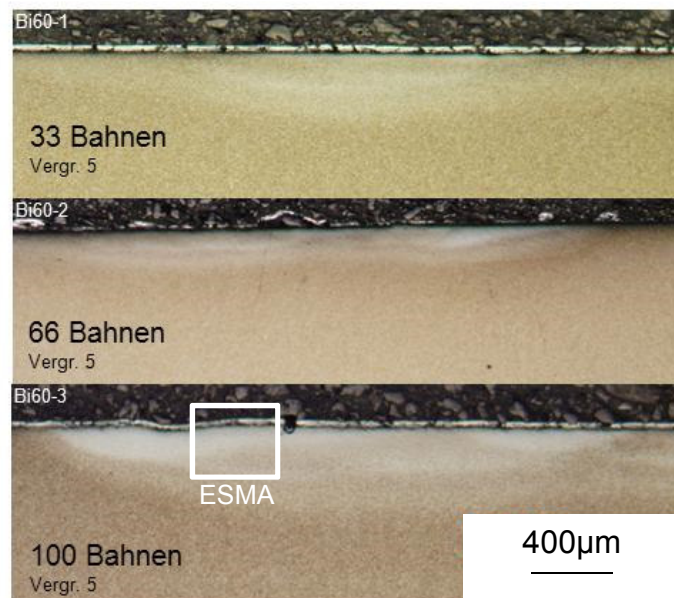


Abb. 69: Hellfeld-Auflichtmikroskopische Aufnahme eines 1.3343 PM nach der Behandlung (33,66,100) mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen geätzt nach Nital ($d_D=3,2$ mm)

Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfung nach Vickers in Abb. 70 zeigen, dass es bereits nach einer 33fachen Behandlung mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus zu einem unzulässigen Anlassen der Randzone des vergüteten Werkstoffes gekommen ist. Selbige Behandlungsergebnisse zeigen sich bei der Mikrohärteprüfung der Proben, welche 66fach und 100fach oberflächenbehandelt wurden. Im Bereich der Oberfläche sinkt die Härte des auf 1000 HV_{0,05} vergüteten 1.3343PM auf einen Wert von unter 800 HV_{0,05}. Die Ausbildung einer

Wärmeeinflusszone ist nicht zu erkennen. Es kommt vielmehr zu einem kontinuierlichen Abfall der Härte in die Tiefe des Substrates. Dieser Härteabfall kann durch einen instabilen, nicht richtungsstabilen DC+ Lichtbogen erklärt werden, wodurch mehrere Linsen entstanden sind (vgl. Abb. 69), welche sich gegenseitig negativ in ihrer Ausprägung und im Einfluss auf den Grundwerkstoff beeinflussen.

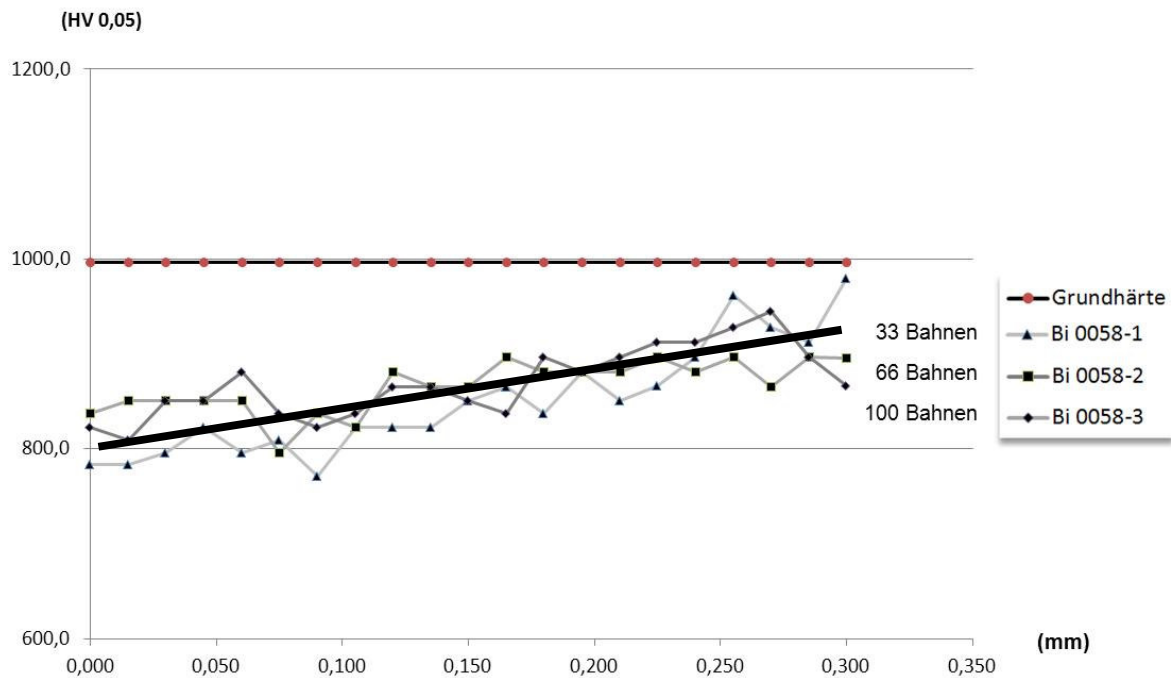


Abb. 70: Mikrohärteprüfung eines 1.3343 PM mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen behandelt (33-, 66- und 100 Bahnen) ($d_b=3,2$ mm)

Zum Nachweis von Stickstoff in der Randzone eines 100fach und mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus behandelten 1.3343PM, wird das Substrat im gekennzeichneten Bereich aus Abb. 69 ebenfalls mittels wellenlängendispersiver Analyse (WDX) untersucht. Bei der wellenlängendispersiven Analyse (WDX) mittels ESMA - Mapping kann wie bei den vorherigen Untersuchungen, Stickstoff im Randbereich der Schicht nachgewiesen werden. Bei einer Auflösung von $60\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 71 - unten) zeigt sich eine ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht in der Randzone mit einem hohen Stickstoffgehalt. Bei der Gegenüberstellung von Fe, Al und N wird deutlich, dass sich der gefundene Stickstoff außerhalb der Aluminiumdeckschicht und innerhalb des Eisens befindet.

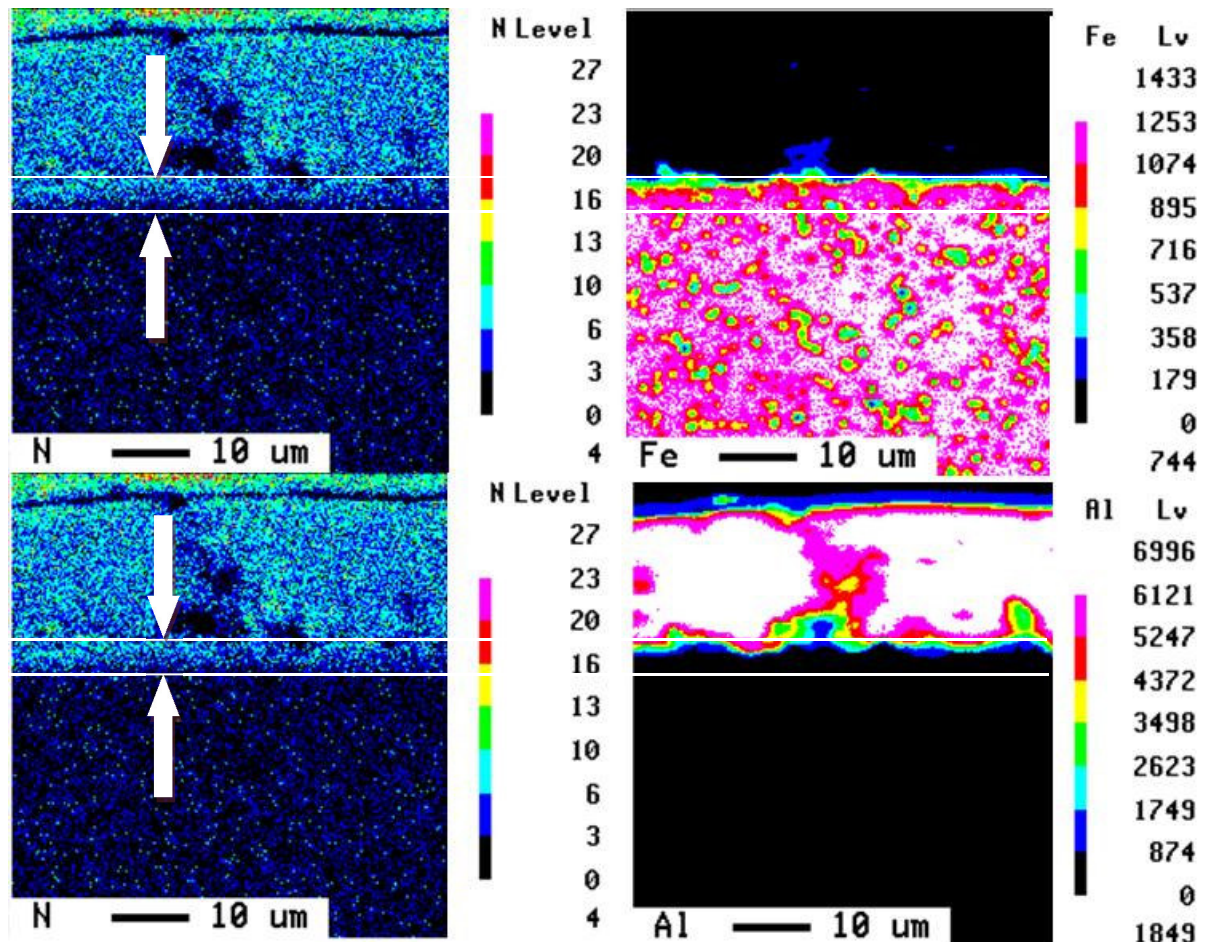


Abb. 71: Elektronenstrahlmikroanalyse eines 1.3343PM nach einer 100fachen DC+ Plasmalichtbogenbehandlung ($d_D=3,2$ mm)

Bei dieser Untersuchung hat sich demnach gezeigt, dass eine 33fache 66fache und 100fache Behandlung mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus und einem $d_D=3,2$ mm zu einem unzulässigen Anlassen der Randzone für Fe-Basiswerkstoffen führt. Die ist wie bereits erwähnt auf der Tatsache begründet, dass sich nicht eine, sondern mehrere Linsen ausgebildet haben, die sich gegenseitig negativ beeinflussen. So wird der evtl. aufgehärtete Bereich einer Linse durch die WEZ einer anderen angelassen, so dass der oberflächenbehandelte Bereich in seiner Gesamtheit massiv an Härte verliert.

9.2.6 Ausbildung von Sondernitridstrukturen an der Substratoberfläche

Zur Analyse der Ausbildung von Nitridstrukturen an der Substratoberfläche werden Röntgenbeugungsuntersuchungen an einem 1.3343SM (HS6-5-2C) durchgeführt. Hierfür kommt das Röntgendiffraktometer PW1830/40, No DY 1057® der Fa. Phillips zum Einsatz (vgl. Kap. 7.2.2). Um eine Vergleichbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse zu gewährleisten, werden die Analysen einer unbehandelten, einer gasnitrierten Oberfläche (vgl. Kap. 3.6.2) sowie an einer Oberfläche, welche mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus ($d_D = 3,2$ mm) oberflächenbehandelt wurde, im 2θ Einfallswinkelverfahren gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen Ferrit sowie Magnetit (Fe_3O_4) an der Oberfläche des unbehandelten Werkstoffes. Der gasnitrierte Werkstoff zeigt Peaks, welche ebenfalls auf Magnetit aber auch auf Eisennitridstrukturen hinweist, wie in Abb. 72 gezeigt. Bei der Probe, welche mit dem DC+ Plasmalichtbogen oberflächenbehandelt wurde sind Peaks zu finden, welche ebenfalls auf Ferrit und Magnetit (Fe_3O_4) hinweisen. Darüber hinaus zeigt diese Probe allerdings auch Peaks bei denen es sich, nach Abgleich mit der Datenbank, um Eisen-Molybdännitrid handeln muss. Demnach konnten bei der Oberflächenbehandlung mittels DC+ Plasmalichtbogen Nitridstrukturen an der Oberfläche von Fe-Basiswerkstoffen erzeugt werden.

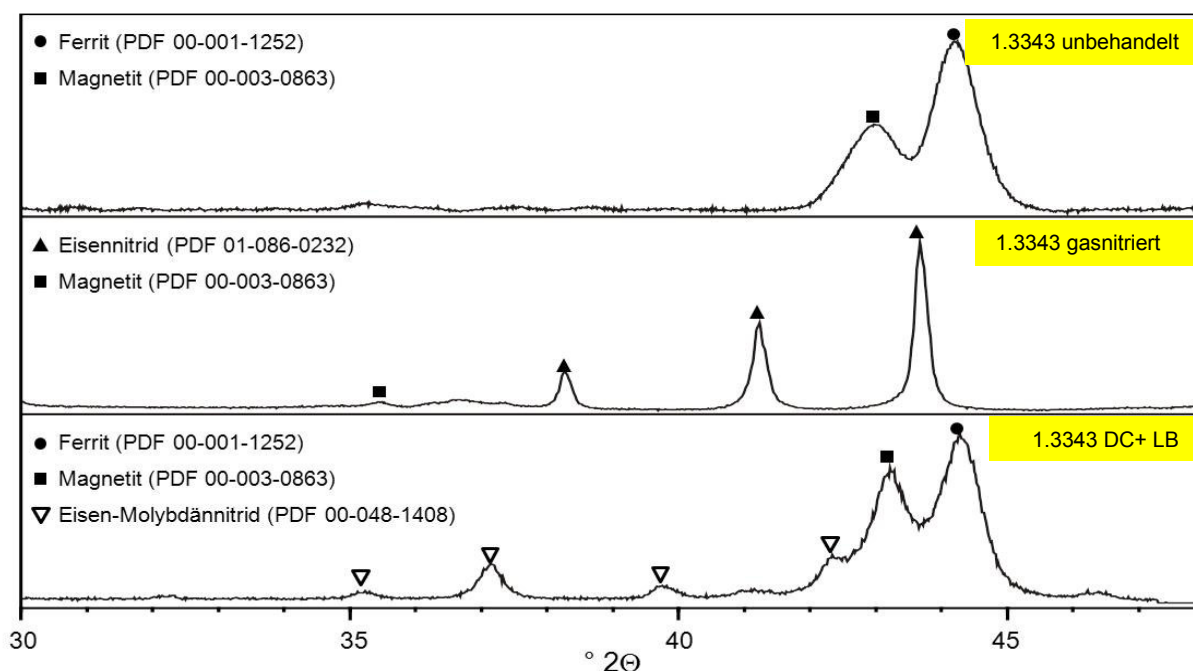


Abb. 72: Diffraktogramm eines 1.3343 SM (Ausgangszustand, gasnitriert und im DC+ Betriebsmodus oberflächenbehandelt)

9.2.7 Tribologisches Verhalten der erzeugten Schichten

Um zu untersuchen, wie sich der Verschleißwiderstand der erzeugten Schichten bzw. Linsen in einem tribologischen System verhält, wurde ein Stift-Scheibe-Versuch (vgl. Kap. 7.3.1) bei Raumtemperatur, ohne Schmierstoffe und bei einer Prüfgeschwindigkeit von 0,02 m/min durchgeführt. Dafür wurden Tribometerscheiben aus 1.3343SM und 1.3343PM gefertigt, vergütet und mittels Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus und $d_D=3,2$ mm in einer Kreisbahn Oberflächenbehandelt. Untersucht wird, wie sich der Reibkoeffizient über Normalkräfte in einem Bereich von 50 N bis 1000 N verändert. Zur Vergleichbarkeit werden selbige Versuche an unbehandeltem bzw. vergütetem Grundwerkstoff sowie an Proben, welche gas- und plasmanitriert sowie salzbadnitrocarburiert wurden, durchgeführt. In Abb. 73 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen an einem 1.3343SM dargestellt.

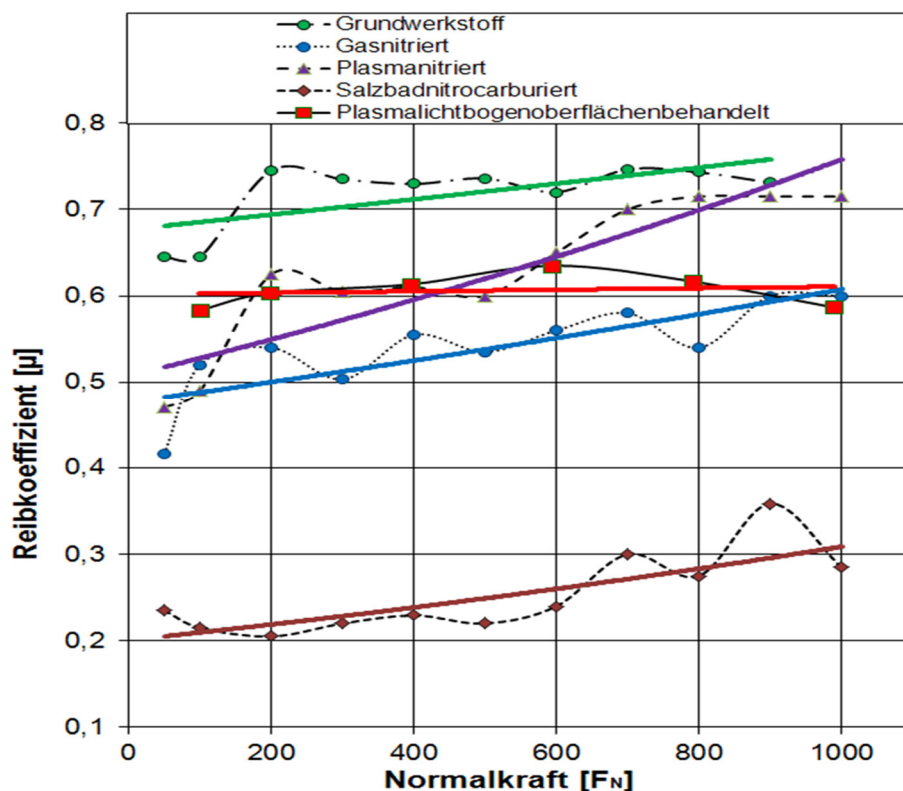


Abb. 73: Verhalten der Reibkoeffizienten eines konventionell nitrierten sowie plasmalichtbogenoberflächenbehandelten 1.3343SM bei steigenden Normalkräften F_N

Es zeigt sich, dass der Reibkoeffizient des vergüteten Grundwerkstoffes über den Prüfbereich von 50 N bis 1000N im Mittel von 0,67 auf 0,76 steigt, was bedeutet, dass sich das Verschleißverhalten des vergüteten Grundwerkstoffes mit steigender

Prüfkraft verschlechtert. Der Reibkoeffizient, des mittels Plasmalichtbogen behandelten Werkstoffes, bleibt über den Prüfbereich bei einem Wert von 0,61 nahezu konstant. Demnach weist der Werkstoff, welcher plasmalichtbogenbehandelt wurde, im Mittel ein um 10,5 % besseres Verschleißverhalten auf, als der vergütete Grundwerkstoff. Über den Prüfbereich steigt der Reibkoeffizient des konventionell plasmanitrierten 1.3343SM im Mittel von 0,52 auf 0,76 und zeigt damit mit steigender Prüfkraft eine rapide Verschlechterung des Verschleißverhaltens. Bei einer Prüfkraft von ca. 420 N zeigt sich, dass das Verschleißverhalten des konventionell plasmanitrierten Werkstoffes schlechter ist als das des plasmalichtbogenbehandelten Werkstoffes. Demnach weist der mittels Plasmalichtbogen behandelte Werkstoff im Mittel ein um 4 % besseres Verschleißverhalten auf. Der Reibkoeffizient des gasnitrierten Werkstoffes steigt im Mittel von 0,48 auf 0,61. Bei einer Prüfkraft von 1000N nähern sich die Werte des Reibkoeffizienten des gasnitrierten Werkstoffes und des plasmalichtbogenbehandelten Werkstoffes an. Der salzbadnitrocarburierte 1.3343 zeigt mit Abstand das beste Verschleißverhalten. Der Reibkoeffizient erhöht sich im Mittel bei steigender Prüfkraft in einem Bereich von 0,21 bis 0,31 und zeigt damit ebenfalls eine Verschlechterung des Verschleißverhaltens bei steigender Prüfkraft. Der Verschleißwiderstand ist jedoch, verglichen den anderen untersuchten Werkstoffen, am höchsten.

Abb. 74 zeigt einen 1.3343SM, an dem dieselbe Untersuchungsmethodik durchgeführt wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ähnelt den vorherigen. Der vergütete Grundwerkstoff zeigt einen Reibkoeffizienten der sich im Mittel bei einem Wert von 0,7 über den Prüfbereich konstant verhält. Selbiges gilt für den plasmalichtbogenbehandelten Werkstoff, der im Mittel einen konstanten Reibkoeffizienten von 0,58 hat und somit wie bei der vorherigen Untersuchung ein konstantes Verschleißverhalten bei steigender Prüfkraft zeigt. Des Weiteren hat er ein um 12 % verbessertes Verschleißverhalten verglichen mit dem vergüteten Grundwerkstoff. Der Reibkoeffizient des konventionell plasmanitrierten Werkstoffes erhöht sich mit steigender Prüfkraft im Mittel in einem Bereich von 0,42 bis 0,6 und zeigt somit erneut ein sich verschlechterndes Verschleißverhalten bei steigenden Prüfkraften. Bei einer Prüfkraft ca. 830 N stellt sich ein schlechteres Verschleißverhalten als bei plasmalichtbogenbehandelten 1.3343PM ein. Im Mittel hat der konventionell plasmanitrierte Werkstoff jedoch ein um 6 % besseres Verschleißverhalten als der plasmalichtbogenbehandelte 1.3343PM. Ganz ähnlich

verhält sich der gasnitrierte Werkstoff, dessen Reibkoeffizient im Mittel von 0,47 bis 0,63 ansteigt und somit ein geringfügig besseres Verschleißverhalten als der plasmanitrierte Werkstoff aufweist. Ab einer Prüfkraft von ca. 790 N zeigt sich ein schlechteres Verschleißverhalten als das des plasmalichtbogenbehandelten Werkstoffes. Im Mittel hat dieser ein um 3 % besseren Verschleißwiderstand als der plasmalichtbogenbehandelte 1.3343PM. Wie bei der vorherigen Untersuchung hat der salzbadnitrocarburierte Werkstoff mit Abstand das beste Verschleißverhalten. In diesem Fall sinkt der Reibkoeffizient im Mittel von 0,22 auf 0,15 und zeigt damit ein sich verbesserndes Verschleißverhalten bei steigenden Prüfkraften.

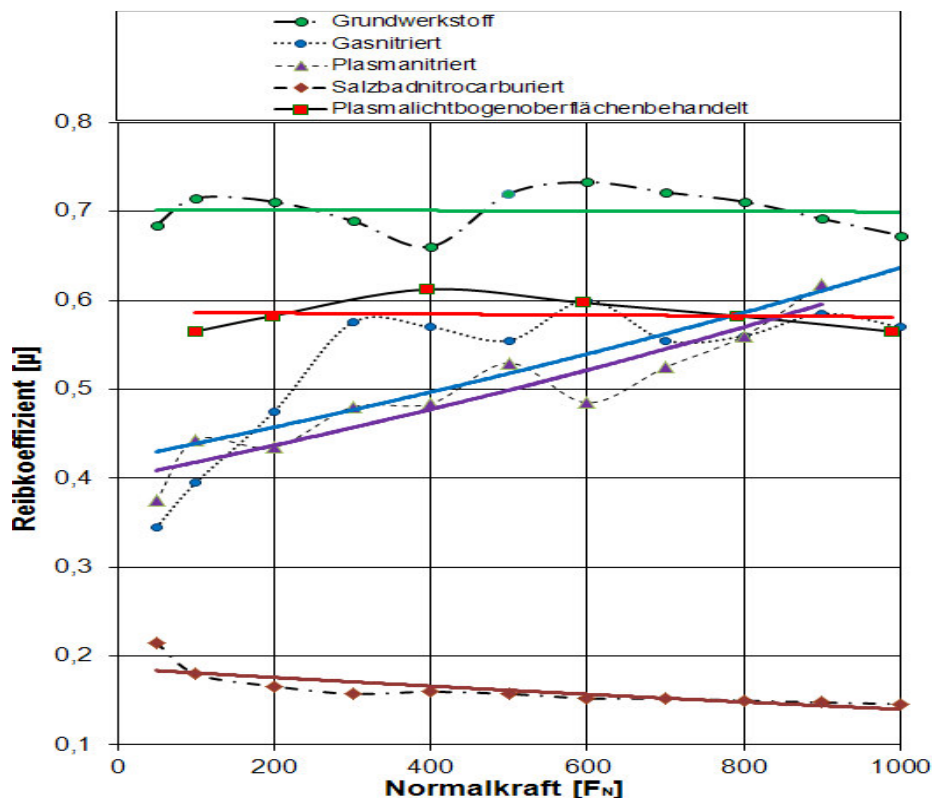


Abb. 74: Verhalten der Reibekoeffizienten eines konventionel nitrierten sowie plasmalichtbogenoberflächenbehandelten 1.3343PM bei steigenden Normalkräften F_N

In beiden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Oberflächenbehandlung mittels Plasmalichtbogen eine Steigerung des Verschleißwiderstandes, verglichen mit dem unbehandelten vergüteten Grundwerkstoff von 10 % bzw. 12 %, zur Folge hat. Bei hohen Prüfkraften weisen die so erzeugten Schichten ein besseres Verschleißverhalten als konventionell plasmanitrierte bzw. gasnitrierter Fe- Basiswerkstoffe auf. Im Fall des 1.3343SM konnte im Mittel eine Verbesserung der Verschleißbeständigkeit, verglichen mit konventionell plasmanitrierten 1.3343SM um 4 % erreicht werden.

10. Diskussion der Ergebnisse

10.1 Oberflächenbehandlung mittels „kaltem“ nicht übertragenen Lichtbogen

Zu Beginn der Untersuchungen mit dem „kalten“ nicht-übertragenen Plasmalichtbogen lag der Fokus auf der Temperatur des Plasmastrahls, sowie auf der thermischen Beeinflussung des Werkstoffes. Diese Untersuchungen ergaben, dass bei der Standardeinstellung des PlasmaBeam® an der Oberfläche bzw. im Plasmastrahl Temperaturen von 650 °C und in einer Tiefe von 0,1 mm Temperaturen von 210 °C herrschen. Da diese Temperaturen mit Hinblick auf eine thermochemische Randzonenmodifikation als zu gering eingestuft wurden, wurde der PlasmaBeam®-Generator in Zusammenarbeit mit dem Hersteller modifiziert. Nach dieser Modifikation wurden die Temperaturen erneut gemessen und eine Steigerung der Temperatur im Plasmastrahl auf 1700 °C gemessen, sowie anhand eines interpolierten Temperaturverlaufes geschätzt. In 0,1 mm Tiefe unterhalb der Substratoberfläche konnte die Temperatur auf 350 °C gesteigert werden. Dies ist ein Beleg dafür, dass der größte Teil der Energie des Plasmastrahls an die Umgebung abgegeben wird. Diese Bauteiltemperaturen liegen zwar nicht im Temperaturbereich konventioneller Nitrierverfahren, doch konnte hier eine geringfügige Aufstickung erwartet werden. Daraufhin wurden Dauerversuche durchgeführt, bei denen eine Strecke von 40 mm in Geschwindigkeiten der Relativbewegung zwischen Oberfläche und PlasmaBeam® von 5 cm/min, 10 cm/min und 15 cm/min oberflächenbehandelt wurde. Die maximale Behandlungsdauer lag bei 13,9 Stunden, was für konventionelle Nitrierverfahren ein durchaus üblicher Wert ist. Dabei hat sich die Oberfläche schwarz gefärbt, was als ein Indiz für einen Nitriererfolg gewertet wurde, da konventionelle Nitrierschichten ein ähnliches Aussehen aufweisen. Daraufhin wurden Schliffbilder der Schichten angefertigt. Der metallographische Befund hat allerdings, bezüglich Werkstoffbeeinflussung, kein Ergebnis geliefert. Die Randzone des Werkstoffes wurde in keiner Weise beeinflusst. Mikrohärteprüfungen nach Vickers haben diesen Befund bestätigt, da keine Änderung der Härte herbeigeführt wurde. Demnach ist die erzielte Steigerung der Bauteiltemperatur auf 350 °C zu gering ausgefallen. Um Temperaturen konventioneller Nitrierverfahren von 550°C - 600°C zu erreichen, müsste sowohl der PlasmaBeam®-Generator als auch der PlasmaBeam® selbst weiter modifiziert werden. Dafür könnte die Strombegrenzung, als auch der Gasdurchfluss weiter gesenkt werden, wofür allerdings weitere Änderungen in der Elektrotechnik erforderlich sind. Da eine weitere

Steigerung der Temperatur den PlasmaBeam® selber beschädigen würde, müsste dieser einigen konstruktiven Änderungen unterworfen werden. Die Messingbrennkammer müsste gegen eine Brennkammer aus einem wesentlich höherschmelzenden Werkstoff wie z.B. Wolfram ausgetauscht werden. Des Weiteren müsste das Gaskühlkonzept gegen ein Flüssigkeitskühlkonzept getauscht werden, welches speziell auf die Düse abgestimmt werden müsste. Dann könnten Versuche unternommen werden, die Bauteiltemperatur in einen Bereich von bis zu 600 °C zu steigern. Da es sich bei dem Plasmastrahl um ein optisch sehr dünnes Plasma handelt, welches keinen besonders hohen Ionisationsgrad hat, könnte eine Steigerung der Temperatur ebenfalls zu einer Steigerung des Ionisationsgrades beitragen, was wiederum eine Steigerung des Anteils an diffusionsfähigem Stickstoffe an der Substratoberfläche betragen würde.

Ein weiterer Ansatz den nicht-übertragenen Plasmalichtbogen zu nutzen, wäre der Einsatz eines „heißen“ thermischen Plasmas, welches beispielsweise zum Plasmaschneiden verwendet wird. Da im Gegensatz zum übertragenen Plasmalichtbogen, die Temperaturen durch Variation des Brennerabstandes gut einstellbar sind, könnte dieses Verfahren zum gezielten Einstellen von Nitriertemperaturen an der Substratoberfläche genutzt werden. Dabei ist auch zu überlegen, eine Bauteilkühlung zu verwenden, die einen minimalen Abstand zur Substratoberfläche ermöglichen könnte.

10.2 Oberflächenbehandlung mittels übertragenem Lichtbogen (DC+/DC-)

Bei den Untersuchungen mittels übertragenem Plasmalichtbogen hat sich speziell die Anforderung, die Substratoberfläche nicht im Arbeitsbereich aufzuschmelzen als besondere Herausforderung erwiesen. Daraus resultierten Parameterstudien, bei denen es zuerst die Prozesseinflussgrößen zu definieren galt. Dies wären der Lichtbogenstrom, die Lichtbogenspannung sowie die Relativbewegung zwischen Brenner und Substratoberfläche über die die Streckenenergie Q geregelt werden kann. Des Weiteren haben sich Brennerabstand, Stickstoffbeladung im Plasmagas sowie Gasdurchflussmengen als Haupteinflussgrößen erwiesen. Aus diesen Parameterstudien haben sich enge Prozessfenster ergeben, in denen eine Plasmaoberflächenbehandlung ohne

aufgeschmolzene Oberfläche im Arbeitsbereich realisiert werden konnte. Außerhalb dieser ermittelten Prozessparameter kommt es zu einem instabilen Plasmalichtbogen, welcher die Bearbeitungszone punktuell aufschmilzt. Untersucht wurde weiterhin die Polung des Plasmalichtbogens, für die sich jeweils neue Prozessparameter eingestellt haben. Im DC- Betriebsmodus erfolgt der Ionentransport zumindest im Kern der Lichtbogensäule zur Elektrode hin. Die Elektronen werden zur Substratoberfläche beschleunigt, weshalb diese thermisch stark belastet wird. Mit Hinblick auf eine nicht aufgeschmolzene Oberfläche im Arbeitsbereich haben sich deshalb sehr hohe Relativgeschwindigkeiten zwischen Plasmabrenner und Substratoberfläche ergeben. Beim DC+ Betriebsmodus werden die Ionen im Kern zur Oberfläche hin beschleunigt, wo sie zu atomarem, diffusionsfähigem Stickstoff rekombinieren, weshalb für diesen Betriebsmodus die höchste Stickstoffdiffusion erwartet wurde. Da die Elektronen zur Elektrode beschleunigt werden und die Substratoberfläche daher eine wesentlich geringere thermische Belastung erfährt, hat sich, verglichen mit dem DC- Betriebsmodus, eine Relativgeschwindigkeit zwischen Oberfläche und Plasmabrenner ergeben, die bis um den Faktor 2 geringer ist, was die Stickstoffdiffusion ebenfalls begünstigt.

Des Weiteren haben Untersuchungen gezeigt, dass nicht nur die Prozessparameter Einfluss auf einen stabilen Prozess ausüben, sondern auch die Substratoberfläche. Auf geschliffenen Oberflächen der Rauigkeit $R_z=2$ ist die Wahrscheinlichkeit eines punktuellen Aufschmelzens höher als auf polierten Oberflächen der Rauigkeit $R_z=0,2$. Dies ist darin begründet, dass sich der Lichtbogen, ähnlich einem Blitz, immer den energetisch günstigsten also kürzesten Weg wählt. Aus diesem Grund brennt der Plasmalichtbogen zwischen Elektrodenspitze und den Rauigkeitsspitzen, welche dadurch angeschmolzen werden. Bei einer Relativbewegung zwischen Elektrodenspitze und den Rauigkeitsspitzen „springt“ der Plasmalichtbogen von Rauigkeitsspitze zu Rauigkeitsspitze, weshalb sich polierte Oberflächen am ehesten für eine Plasmaoberflächenbehandlung mittels Lichtbogen eignen. Weitere Untersuchungen haben sich mit dem Einfluss des Plasmadüsendurchmessers beschäftigt, da dieser starke Auswirkungen auf die thermische Belastung der Oberfläche hat. Grundsätzlich ist zu sagen, dass ein kleiner Düsendurchmesser den Plasmalichtbogen stärker einschnürt als ein größerer, weshalb der kleine Düsendurchmesser die Oberfläche punktuell stärker thermisch belastet. Ein größerer Düsendurchmesser führt zu einer

Verbreiterung der Bearbeitungszone. Untersucht wurden Plasmadüseninnendurchmesser von $d_D=2,4$ mm und $d_D=3,2$ mm, jeweils für den DC- und DC+ Betriebsmodus. Metallographische Befunde von Oberflächen eines 1.2379, welche jeweils mit unterschiedlichen Düsendurchmessern und Betriebsmodi behandelt wurden, ergeben, dass es im DC- Betriebsmodus bei einem Düseninnendurchmesser $d_D=2,4$ mm zur Ausbildung einer WEZ und Thermoschockrisse bei höheren Behandlungs-wiederholraten kommt. Bei einem größeren Düsendurchmesser von $d_D=3,2$ mm ist nach einer 33fachen Behandlung eine Veränderung der Randzone erkennbar, bei der sich erste Ansätze einer weißen Schicht und einer WEZ erkennen lassen. Mit steigender Behandlungswiederholrate dehnt sich die weiße Schicht aus, ist allerdings auch einer starken Furchenbildung unterworfen. Ganz ähnlich verhält sich der Einfluss des Düseninnendurchmessers im DC+ Betriebsmodus. Grundsätzlich ist zu sagen, dass sich ein großer Düseninnendurchmesser positiver auf die Ausbildung einer Schicht in Form einer Linse auswirkt, als ein kleiner, da die punktuelle Belastung der Oberfläche geringer ist und so höhere Behandlungswiederholraten realisiert werden können. Anschließende Untersuchungen hatten zum Ziel, den Einfluss der Behandlungswiederholrate auf den Schichtaufbau und die Stickstoffeinbringung zu dokumentieren. Dafür wurde die Oberfläche eines 1.3343PM mittels Plasmalichtbogen im DC- und DC+ Betrieb bei einem Düsendurchmesser von $d_D=3,2$ mm in Bahnen 33fach, 66fach und 100fach behandelt. Im DC- Betriebsmodus bildet sich bereits nach 33facher Behandlung eine weiße Schicht aus, welche sich nach 66facher Behandlung durch Furchenbildung und Volumenänderung verformt. Nach 100facher Behandlung hat eine starke Furchenbildung eingesetzt, sodass die weiße Schicht als zerstört betrachtet werden kann. Eine Mikrohärteprüfung nach Vickers ergab, dass bereits nach 66facher Behandlung eine Härtesteigerung von 100 HV_{0,05} bis in eine Tiefe von 70 µm erreicht werden konnte. Unter dieser Zone liegt eine entfestigte WEZ, die bis in eine Tiefe von 220 µm reicht. Der Nachweis von Stickstoff konnte mittels wellenlängendispersiver Analyse (WDX) anhand eines ESMA- Mappings erbracht werden. Dabei zeigt sich, dass nach 66facher Behandlung Stickstoff bis in eine Tiefe von 10 µm in die Schicht eindiffundiert ist. Im Bereich einer Furche steigt die Diffusionstiefe auf bis zu 15 µm an. Die 33fache, 66fache und 100fache Behandlung mittels DC+ geschaltetem Plasmalichtbogen haben weniger positive Resultate ergeben. Der metallographische Befund zeigt, dass es zur

Ausbildung mehrerer Linsen mit steigender Behandlungswiederholrate gekommen ist. Dies ist ein Beleg dafür, dass der Plasmalichtbogen im DC+ Betriebsmodus nicht richtungsstabil in seiner Bahn verläuft. Bei der Mikrohärteprüfung nach Vickers wurde deutlich, dass die Randzone des 1.3343PM unzulässig angelassen wurde, da die Härte auf einen Wert von 800 HV0,05 abfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die sich überlagernde Linsen durch ihre Wärmeeinflusszonen gegenseitig negativ beeinflussen. Bereiche die eine evtl. positive Behandlung erfahren haben, wurden von der folgenden Lichtbogenbehandlung erneut Angelassen bzw. der entstandene Mikrostrukturmartensit wurde wieder aufgelöst. Die Ergebnisse des ESMA- Mappings zeigen Stickstoff in einem Bereich von 5 µm innerhalb des Eisens.

Zum Nachweis, ob sich trotz dessen Nitride an der Oberfläche ausgebildet haben, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Phasenanalyse mittels XRD durchgeführt. Das Diffraktogramm eines 100fach behandelten 1.3343 zeigt eindeutige Anzeigen von Ferrit und Magnetit. Des Weiteren wurden Peaks gefunden, die nach einem Abgleich mit der Datenbank einen Nachweis für Eisenmolybdänitrid darstellen.

Des Weiteren wurden Untersuchungen darüber durchgeführt, wie sich die erzeugten weißen Schichten in einem tribologischen System verhalten. Zu diesem Zweck wurde ein Stift-Scheibe-Versuch mit einer DC+ plasmaoberflächenbehandelten Tribometerscheibe aus 1.3343SM und 1.3343PM durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde der Reibkoeffizient bei unterschiedlichen Flächenpressungen ermittelt, wofür Normalkräfte von 50 N – 1000 N aufgebracht wurden. Grundsätzlich zeigen die DC+ plasmalichtbogenbehandelten Oberflächen gegenüber dem vergüteten Grundwerkstoff ein verbessertes tribologisches Verhalten. Im Fall des 1.3343SM konnte eine Verbesserung des Verschleißverhaltens von im Mittel 10,5% gegenüber dem Grundwerkstoff erreicht werden. Ab einer Normalkraft von ca. 600 N weist die plasmalichtbogenbehandelte Oberfläche sogar ein besseres Verschleißverhalten als eine konventionell plasmanitrierte Schicht auf. Der 1.3343SM hat im Mittel ein um 12% verbessertes Verschleißverhalten als der vergütete Grundwerkstoff, was darauf schließen lässt, dass eine Plasmalichtbogenoberflächenbehandlung sich positiv auf das Verhalten von Fe-Basiswerkstoffen in einem tribologischen System auswirkt.

11. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit lag darin, ein Verfahren zu erforschen, mit dem sich die Verschleißbeständigkeit von Fe-Basiswerkstoffen partiell steigern lässt. Das Verfahren muss partiell anwendbar sein und unter atmosphärischen Bedingungen anwendbar sein, was schon durch den Versuchsaufbau, ein 6-Achs-Robotersystem und zwei Plasmaquellen, gegeben ist. Des Weiteren wird an das Verfahren die Anforderung gestellt, keine umweltschädlichen Abfälle zu produzieren, dem durch die Art des verwendeten Mediums (Ar-N₂-Plasmen) ebenfalls Rechnung getragen wird. Die letzte Aufgabe liegt darin, eine thermochemische bzw. thermische Randzonenmodifikation durchzuführen, bei der bevorzugt eine Diffusion von Stickstoff über die feste Phase realisiert wird. Der Ansatz dieser Arbeit liegt darin, unter Zuhilfenahme eines "kalten" nicht-übertragenen Plasmalichtbogens atomaren Stickstoff an der Oberfläche von Fe-Basiswerkstoffen bereit zu stellen. Dieser atomare Stickstoff soll in die Matrix der Randzone diffundieren und sich in Oktaederlücken der Matrix setzen, wo er den Eigenspannungszustand der Matrix verändert und letztendlich zu einer Aufhärtung und somit Steigerung der Verschleißbeständigkeit führt.

Ein weiterer Ansatz dieser Arbeit liegt darin, mittels übertragenem Plasmalichtbogen eine thermochemische und thermische Randzonenmodifikation hervorzurufen, mit der die Härte gesteigert werden soll. Dabei werden die zwei Gleichstrombetriebsmodi, DC- und DC+, bei denen der Ionentransport in Richtung Substratoberfläche bzw. zur Elektrode erfolgt, angewendet. Dem Plasmagas werden möglichst hohe Stickstoffgehalte zugesetzt, um eine Stickstoffdiffusion zu begünstigen. Des Weiteren wurde in diesem Rahmen untersucht, inwieweit der gewählte Plasmadüsendurchmesser Einfluss auf die Ausbildung des Brennflecks der Plasmasäule und damit thermische Beeinflussung des Grundwerkstoffes nimmt. Dabei wurde deutlich, dass steigende Düsendurchmesser eine Verbreiterung der Bearbeitungszone und eine Erhöhung der thermischen Belastung zur Folge haben.

Durch den extremen Temperaturgradienten von ca. 1500 °C und Abkühlgeschwindigkeiten im Millisekundenbereich, kommt es zur Ausbildung weißer Schichten, die aus der Literatur als mikrokristalliner Reibmartensit bekannt sind und i.d.R. hohe Härtewerte besitzen. Dauerversuche mittels übertragenem Plasmalichtbogen an der schmelz- sowie der pulvermetallurgischen Variante des

Schnellarbeitsstahls 1.3343 (HS6-5-2C) zeigen, dass sich weiße Schichten schon nach einer geringen Behandlungswiederholrate ausbilden. Wird die Behandlungswiederholrate zu hoch gewählt, kommt es zu Thermoschockrisen oder Furchen, welche die weiße Schicht letztendlich unbrauchbar machen. An einem 66fach mittels DC- geschalteten übertragenem Plasmalichtbogen kann durch wellenlängendispersive Analysen (WDX) mittels ESMA- Mapping eine 10 µm dicke Schicht detektiert werden, in der es zur Stickstoffdiffusion gekommen ist. Mikrohärteuntersuchungen nach Vickers zeigen, dass die Randzone bis in eine Tiefe von 70 µm um 100 HV0,05 aufgehärtet wurde. Röntgenbeugungsuntersuchungen an einem 1.3343, der mittels DC+ geschalteten Plasmalichtbogen oberflächenbehandelt wurde, zeigten, dass sich an der Oberfläche der Bearbeitungszone Eisenmolybdännitridstrukturen ausgebildet haben. Demnach konnte ein Fe-Basiswerkstoff mittels übertragenem Plasmalichtbogen erfolgreich thermisch und thermochemisch oberflächenbehandelt werden, ohne die Substratoberfläche im Arbeitsbereich aufzuschmelzen.

Letztendlich wurde mittels Stift-Scheibe-Versuch untersucht, wie sich die erzeugten Schichten in einem tribologischen System verhalten. Als Reibpartner wurde ein DC04 gewählt. Ziel dieser Untersuchungen lag darin, heraus zu finden, wie sich der Reibkoeffizient dieser Reibpartner bei steigenden Flächenpressungen verhält. Gegenüber dem vergüteten Grundwerkstoff kann an beiden Varianten des 1.3343, eine Steigerung des Verschleißwiderstandes um 10,5 % bzw. 12 % ermittelt werden. Im Fall des 1.3343SM kann ab einer Normalkraft von 800 N ein besseres Verschleißverhalten als das einer konventionell nitrierten Schicht nachgewiesen werden.

Für weiterführende Versuche wäre es sinnvoll, anstatt eines „kalten“ nicht übertragenen Lichtbogens ein thermisches Plasma, also einen „heißen“ nicht übertragenen Lichtbogen zu verwenden. Durch Änderung des Brennerabstandes lassen sich die Temperaturen an der Substratoberfläche gut einstellen. Da es hierbei nicht zu einem „Springen“ des Lichtbogens kommen kann, hat die Oberflächengüte für weitere Versuche keine Relevanz. Auch kann durch Änderung des Brennerabstandes ein Anschmelzen zu Prozessstart und -ende vermieden werden.

Für weiterführende Versuche mit dem übertragenem Lichtbogen wäre der Einsatz von Ein- und Auslaufblechen sinnvoll, um auch bei dieser Verfahrensvariante ein Anschmelzen zu Prozessstart und -ende zu vermeiden.

VII. Literaturverzeichnis

- Bab09 Babou, Y.; Rivière, P.; Perrin, M.-Y.; Soufiani, A.; Spectroscopic data for the prediction of radiative transfer in CO₂-N₂ plasmas; Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 110 (2009) p. 89-108
- Bac11 Bach, Fr.-W.; Skriptum: Grundlagenlabor Werkstoffkunde; Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (2011)
- Bar08 Bargel, H.-J.; Schulze, G.; Werkstoffkunde; 10.  berarbeitete Auflage; Springer Verlag Berlin; Heidelberg (2008)
- Bau03 Baudis, U.; Prietzel, K.-O.; Frank, H.; Untersuchung zum Verständnis der chemischen Reaktion beim Nitrocarburieren in Salzschnelzen; Härterei – Technische Mitteilungen 58, Nr.5 (2003) S. 251-256 in: Bau07
- Bau07 Baudis, U.; Boßlet, J.; Salzbadnitrocarburieren (2007) in: Lie07a S. 191-231
- Bec91 Beck, L.: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. 1. Abteilung, 2. Aufl., Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1890/91, S. 974 - 986, in: Spi04
- Bir70 Birk, P.; Die Pulvernitrirung in Theorie und Praxis; Mikrotechnik 24 (1970) 5; pp 185-189; in: Lie07c
- Bir57 Birr, Karl-Heinz; über organische Borverbindungen des Acetylens; Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, (1957) Braunschweig
- Bod94 Bodenhagen, R.; Burger, W.; Ziese, J. : Untersuchungsmethoden für Nitrocarburierschichten in Versuch und Serie, Praktische Metallographie 31; V. 7 (1994)
- Boe84 Böhm, G.; Oberfl chenschutzverfahren und ihr Einsatz in der Werkstoff- und Tribo-Technik; Zeitschrift für Werkstofftechnik 15 (1984) S. 214-221
- Bot91 Botstein, O.; Arone, R.; The microstructural changes in the surface layer of gun barrels; Wear 142 (1991) p. 87 in: Pfa10
- Bra96 Brand, D.; Randzonenbeeinflussung beim Hartdrehen; Dissertation, Universität Hannover, Institut für Fertigungstechnik (1996) in: Pfa10
- Bre87 Brepohl, E.: Theophilus Presbyter und die mittelalterliche Goldschmiedekunst. Verlag Edition Leipzig, (1987); in: Spi04
- Bul93 Bulpett, R.; Eyre, T.S.; Ralph B.; The characterization of white layers formed on digger teeth; Wear 162-164 (1993) pp. 1059-1065
- Bu 00 Bußmann, M.; Beitrag zur Grenzfl chenkonditionierung im Plasmanitrier-Arc-PVD-Hybridproze ; Dissertation; Universität Dortmund (2002) Dortmund
- Car05 Cary, H.B.; Helzer, S.C.; Modern welding technology; Pearson/Prentice Hall; Upper Saddle River, N.J. (2005)

- Czi03 Czychos, H.; Habig, K.-H.; Tribologiehandbuch - Reibung und Verschleiß; 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag; (2003) Wiesbaden; in: Bac11
- DB14 DB Fachbuch, Oberbauschweißen, Eisenbahn-Fachverlag Heidelberg-Mainz, Band 8/14 (2014) S. 80-83
- Die10 Diem, A.; Hanisch, T.; Surberg, C.H.; Lingenhöle, K.; Verschleiß-eigenschaften salzbadnitrocarburierter Oberflächen verschiedener Badvarianten; Berg- und Hüttmännische Monatshefte 155, Nr.9 (2010) S. 430-436
- DIN EN 8580 Fertigungsverfahren (Begriffe, Einteilung)
Deutsche Fassung, Ausgabedatum: Sep. 2003
- DIN EN 10 052 Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen.
Deutsche Fassung; Ausgabedatum: Jan. 1994
- DIN EN ISO 6506 Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Brinell - Teil 1: Prüfverfahren; Deutsche Fassung; Ausgabedatum: Mär. 2006
- Dij49 Dijkstra, L.J.; Precipitation phenomena in the solid solutions of nitrogen and carbon in alpha iron below the eutectoid temperature; Transactions of the American Institute of Mineralogie (Metall.) Engineers; 188; Journal of Metals; (1949) p. 252 in: Jac51b
- Doe95 Doege, E.; Besdo, D.; Haferkamp, H.; Tönshoff, H.K.; Wiendahl, H.-P.; Fortschritte in der Werkzeugtechnik – Schmieden-Blechumformung-Organisation (1995) Verlag Meisenbach/Universität Hannover, Bamberg, Hannover
- Dom94 Domke, W.; Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung; Cornelsen Verlag (1994) Berlin
- DPS 177 18 27 Verfahren zum Nitrieren von Eisenlegierungen; Patentschrift (1973)
in: Lie07c
- Dus82 Duston, D.; Davis, J.; Density effects on the spectral emission of a high temperature argon plasma; Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 27; No. 3 (1982) p. 267-279
- Eck68 Eckstein, H.-J. Lerche, W.: Untersuchungen zur Beschleunigung der Nitrierung in Gasphasen. Neue Hütte 13 (1968), S. 210 - 215, in: Spi04
- Eis30 Eisenhut, O.; Kaupp, E.; Das System Eisen-Stickstoff nach röntgen-graphischen Untersuchungen; Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie; V. 36; No. 6 (1930) p. 392-404
in: Jack51b
- Elt01 Eltze, A.; Lasernitrieren von Aluminiumwerkstoffen - Untersuchung zu Prozessparametern und Anwendbarkeit; Dissertation, Universität Bayreuth (2001)
- Fri91 Frisk, K.; Calphad (1991) A 15; pp. 79-106: in: Sch04
- Fry23 Fry, A.; Kruppsche Monatshefte 4 (1923) 137 in: Rec95

- Gol72 Golubets, V.M.; Wear resistance of the white layer in relation of the carbon content of steel; Fiziko-Khimicheskaya Mekhnika Materialov Vol. 9; No. 1 (1972) pp.101-102
- Gre41 Greninger A. B.; Troiano, A. R.; Transactions of the American Institute of Mineralogie (Metall.) Engineers; 188; Journal of Metals; (1949) p. 252 in: Jac51a
- Gui94 Guillermet, A.F.; Du, H.Z.; Thermodynamic Analysis of the Fe-N System using the Compound-Energy Model with Predictions of the Vibrational Entropy; Metallkunde (1994) A 85; pp. 154-163
- Hae28 Hägg, G.; X-ray studies on the nitrides of iron; Nature 121 (1928) p. 826-827
- Haf95 Haferkamp, H.; Bach, Fr.-W.; Baar, C.; Bachmann, M.; Niemeyer, F.; Pelz, C.; Verfahrenstechniken zur Herstellung von Schmiedegesenken (1995) in: Doe95 S. 116-131
- Haf00 Haferkamp, H. Niemeyer, M.; et. al.; Einsatz neuer Werkstoffe und Herstellverfahren für Schmiedegesenke; Abschlussbericht Transferbereich 10 (2000)
- Hai93 Haidar, J.; Farmer, A.J.D.; Temperature measurements for high-current-free burning arcs in nitrogen; Applied physics 26 (1993); p. 1224-1229
- Han01 Han M.; Laser nitriding of metals: Influences of the ambient pressure and the pulse duration; Dissertation, Georg-August Universität zu Göttingen (2001) Göttingen
- Han02 Hanke, M.; „Steady state“ beim Gasnitrieren; Tagungsbandf AWT-Tagung Nitrieren; 10.-12. 04. (2002) S. 307-317 in: Ler07
- Has10 Hassel, T.; Birr, Chr.; Bach, Fr. -W. Surface zone modification by atmospheric-plasma-nitriding (APN) with the aid of the transmitted plasma-arc; Key Engineering Materials Vol. 438 (2010); p 147-154
- Has11 Hassel, T.; Lizunkova, Y.; Birr, Chr.; Bach, Fr.-W.: Structure and properties of surface zone of high-speed steel 1.3343 after atmospheric plasmanitriding. In: State Key Laboratory of Advanced and joining, HIT (Hrsg.): (2011), Harbin, China: the 11th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, S. 50-51
- Hei03 Heine, B.; Werkstoffprüfung, Ermittlung von Werkstoffeigenschaften; Fachbuchverlag Leipzig; Carl Hanser Verlag München (2003) Wien
- Hey01 Heyden, D.; Nitrierung von Aluminium mit gepulsten Ionenstrahlen; Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2011) <http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/1767> (zul. online: 28.09.2011)
- Hon94 Hong, D.; Gaseous Nitriding and Nitrocarburizing - Thermodynamics and Kinetics (1994) Dissertation Tech. Hochschule Stockholm in: Lie07b
- Hof96 Hoffmann, R.; Mittemeijer, E.J.; Somers, M.A.J.; Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburieren; Härtereie –Technische Mitteilungen 51; Nr. 3 (1996) S. 162-169 in: Ler07

- Hof97 Hoffmann, F.; Bujak, I.; Mayr, P.; Löffelbein, B.; Gienau, M.; Habig, K.H. Verschleißwiderstand nitrierter und nitrocarburierter Stähle Härtereitechn. Mitt. 52 (1997) 6, S. 376 – 386
- Huc07 Huchel, U.; Plasmanitrieren und –nitrocarburieren (2007) in: Lie07a S. 171-189
- IND15 Plasmanitrieren im Niedervakuum; online verfügbar unter [http:// industrie.de/Bild: VST Keller](http://industrie.de/Bild: VST Keller) (2015)
- Jac47 Jack, K. H.; The iron-nitrogen system: the structure of Fe_4N and Fe_2N ; Proceedings of the Royal Society of London; A 195 (1947) 34
- Jac50 Jack, K.H.; Results of further X-ray structural investigations of the iron-carbon and iron-nitrogen system and of related interstitial alloys.; Acta Cryst; A 3 (1950) p. 392-394
- Jac51a Jack, K. H.; The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite; Proceedings of the Royal Society; A 208 (1951) 216
- Jac51b Jack, K. H.: The iron-nitrogen system: the preparation and crystal structures of nitrogen-austenite (γ) and nitrogen-martensite (α''); Proceedings of the Royal Society of London; A 208 (1951) 200
- Jac52 Jack, K. H.; The iron-nitrogen system: the crystal structures of ϵ -phase iron nitrides; Acta Cryst.; A 5 (1952) p. 404-411
- Jac72 Jack, D. H.; Jack, K. H.; Invited Review: Carbides and Nitrides in Steel; Materials Science and Engineering 11 (1973) pp. 1-27
- Jac95 Jacobs, H.; Rechenbach, D.; Zachwieja, U.; Structure determination of γ - Fe_4N and ϵ - Fe_3N ; Journal of Alloys and Compounds 227, (1995); p. 10-17
- Jan92 Janzen, G.; Plasmaphysik - Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik; Hüthig; Heidelberg (1992)
- Jos67 Jost, S.; Beitrag zur Ermittlung der Nitrierfähigkeit verschiedener Stähle in Abhängigkeit ihres Wärmebehandlungszustandes vor dem Nitrieren; Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt; Dissertation (1967)
- Kam95 Kamelander, G.; Grundlagen der Plasmatheorie - Vorlesung Nr. 134.359, SS 1995; 2. std. Technische Universität Wien; (1995) Wien
- Kat90 Katsaounis, A.; Untersuchung zum Lichtbogenwirkungsgrad beim WIG-Schweißen für Drücke bis 6MPa; Manuskript; GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH (1990)
- Kau70 Kaufman, L.; Bernstein, H.; Computer calculation of phase diagrams; Academic Press (1970) New York; in: Sch04
- Keg98 Kegel, W.H.; Plasmaphysik - Eine Einführung; Springer; Berlin (1998)

- Kha96 Khani, M.K.; Oxidierende Nachbehandlung von Nitrocarburierschichten – Einfluß auf die Schwingfestigkeit; Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 27 (1996) 190-198
- Kim10 Kim, S.; Heberlein, J.; Lindsay, J.; Peters, J.: Methods to evaluate arc stability in plasma arc cutting torches; Journal of physics: Applied physics 43 (2010); p. 1-11
- Klu07 Klümper-Westkamp, H.; Prüfen nitrierter/nitrocarburierter Werkstücke; (2007) in: Lie07a S. 289- 329
- Koe65 Kölbel, J.; Die Nitridschichtbildung bei der Glimmentladung; Forschungsbericht des Landes NRW; Nr. 155; Westdeutscher Verlag (1965) Köln/Opladen in: Huc07
- Koo96 Kooi, B.J.; Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J.; An Evaluation of the Fe/N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in γ' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z}; Metallurgical and Materials Transactions 27A; (1996) p. 1063-1071 in: Sch04
- Kri80 Krischner, H.; Einführung in die Röntgenfreinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physikochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen im 2. Studienabschnitt; Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH (1980) Braunschweig
- Kue91 Kühl, A.; Bergner, D.; Chemische Diffusion von Stickstoff in hochlegierten austenitischen CrNi(Mo)-Stählen; Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 22 (1991) pp. 462-467
- Kur30 Kurdjumov, G.; Sachs, G.; Über den Mechanismus der Stahlhärtung; Zeitschrift für Physik 64; (1930) p. 325 in: Jac51a
- Kur70 Kurz, R.; Anwendungsmöglichkeiten des Pulvernitrierens im Vergleich zum Badnitrieren (Tenifer-Verfahren); Journal of Materials Technology 1 (1970) No. 3; pp. 124-126
- Lee04 Lee, I.; Post-oxidizing Treatments of the compound layer on the AlSi 4135 steel produced by plasmanitrocarburizing; Surface & Coatings Technologie 188-189 (2004) pp. 669-674
- Leh30 Lehrer, E.; Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak Gleichgewicht; Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie; V. 36; No. 6 (1930) p. 383-392
- Ler07 Lerche, W.; Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren (2007) in: Lie07a S.123-171
- Lie96 Liedke, D.; Bedeutung poröser Verbindungsschichten für die technische Anwendung; Tagungsband der AWT-VWT- Tagung Nitrieren; 24.-26.4.1996; Weimar in: Lie07b
- Lie07a Liedke, D.; Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II; Nitrieren und Nitrocarburieren; 4. durchgesehene Auflage; expert Verlag (2007) Renningen
- Lie07b Liedke, D.; Spieß, H.-J.; Entstehung, Aufbau und Gefüge von Nitrierschichten; (2007) in: Lie07a S. 9-51

- Lie07c Liedke, D.; Sondernitrierverfahren zum Nitrieren/Nitrocarburieren (2007) in: Lie07a S. 231-235
- Lie07d Liedke, D.; Boßlet, J.; Baudis, X.; Huchel, U.; Klümper-Westkamp, H.; Lerche, W.; Spieß, H.-J.; Anwendungsbeispiele (2007) in: Lie07a S. 265-280
- Lie07e Liedke, D.; Vorbehandeln und Vorbereiten der Werkstücke; (2007) in: Lie07a S. 119
- Lie10 Liedke, D.; Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen 1 - Grundlagen und Anwendung; expert Verlag (2010) Renningen
- Liu90 Liu, Z.; Jian, F.; Yuzhi, Z.; Friction martensite and its tempering characteristics; Acta Metallurgica Sinica 3 (english edition) series A (1990) p. 35 in: Pfa10
- Lin93 Linse, D.; Oberflächenbehandlung mit Lichtbogenplasmabrennern zur Standmengenerhöhung von Gesenkschmiedewerkzeugen; Dissertation Universität Hannover; Institut für Werkstoffkunde; VDI-Verlag; (1993) Düsseldorf
- Lin04 Lindemann, K.; Temperaturgeregeltes Laserstrahl-Nitrieren von Titan; Dissertation, Universität Hannover, Institut für Werkstoffkunde (2004)
- Lin09 Lindemayer, M.; Lichtbogensimulation - ein Überblick; 20. VDE- Tagung Kontaktverhalten und Schalten (2009) Karlsruhe
- Mal66 Malissa, H.; Elektronenstrahl Mikroanalyse - Handbuch der Mikrochemischen Methoden; Band 4; Springer-Verlag (1966) Wien
- Mat08 Matthes, K.J.; Richter, E.; Schweißtechnik - Schweißen von metallischen Konstruktionswerkstoffen; 4., aktualisierte Auflage; Carl Hanser Verlag; Leipzig (2008)
- Men96 Menart, J.; Heberlein, J.; Pfender, E.; Line-By-Line method of calculating emission for thermal plasmas consisting of monatomic species; Journal of Quantitativ Spectroscopy and Radiative Transfer 96; No. 56 (1996) p. 377-398
- Mis01 Mishra, S.C.; Nayak, B.B.; Mohanty, B.C.; Arc plasma nitriding of low carbon steel; Surface and Coatings Technology 145, (2001), p. 24-30
- Mit51 Mittasch, A.: Geschichte der Ammoniaksynthese. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1951, S. 124, in: Spi04
- Mur94 Murphy, A.B.; Laser-scattering temperature measurements of a free-burning arc in nitrogen; Journal of physics: Applied physics 27 (1994) p. 1492-1498
- Nakagawa, H.; Nasu, S.; Fujii, H.; Takahashi, M.; Kanamaru, F.; Fe Mössbauer Study of FeNx (x=0,25 ~ 0,91) Alloys; Hyperfine Interactions 69, (1991) p. 455-458
- NAS10 NASA; Hubblesite; online verfügbar unter <http://hubblesite.org>; (2010)
- N.N.04a Werkstoffdatenblatt 1.2379 (X153CrMoV12); Dörrenberg Edelstahl GmbH; Hammerweg 7; Engelskirchen (2004)

- N.N.04b Werkstoffdatenblatt 1.3343 (HS6-5-2C); Dörrenberg Edelstahl GmbH; Hammerweg 7; Engelskirchen (2004)
- Nef59 Neff, H.; Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstrukturanalyse; R. Oldenburg (1959) München
- Pal61 Palme, R.; Track, W.; Nitrieren durch inductive Erhitzung in wäßriger Ammoniaklösung; Härterei Technische Mitteilungen 16 (1961) Nr. 1; S. 20-27 in: Lie07c
- Par50 Paranjpe, V.G.; Cohen, M.; Bever, M.; The iron-nitrogen system; Transactions of the American Institute of Mineralogic (Metall.) Engineers; 188; Journal of Metals; (1950) p. 261 in: Jac51b
- Par99 Pardo, C.; González-Aguilar, J.; Rodriguez-Yunta, A.; Calderón, M.A.G.; Spectroscopic analysis of an air plasma cutting torch; Journal of physics: Applied Physics (1999) No. 32; p. 2181-2189
- Pfa10 Pfahl, A.; Der Einfluss von Mangan auf die Verschleißbeständigkeit von Schmiedegesenken aus dem Warmarbeitsstahl 1.2365; Dissertation; Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Institut für Werkstoffkunde (2010) Hannover
- Pie96a Pietzsch, S.; Böhmer, S.; Nitridische Verbindungsschichten; Härterei-Technische Mitteilungen 51; Nr. 6 (1996) S. 364-371 in: Lie07b
- Pie96b Pietzsch, S.; Beitrag zu den Einflussgrößen beim Gasnitrieren auf den Aufbau der Verbindungsschicht unter besonderer Berücksichtigung ihrer Porosität; Dissertation Technische Universität Bergakademie Freiberg (1996)
- Pra02 Pranevicius, L.L.; Valatkevicius, P.; Valincius, V.; Templier, C.; Riviere, J.-P.; Pranevicius, L.; Nitriding of an austenitic stainless steel in plasma torch at atmospheric pressure; Surface and Coatings Technology 156 (2002) pp. 219-224
- Pye03 Pye, D.; Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing; ASM International (2003) USA; pp. 111-117
- Rec94 Rechsteiner, A. A.; Metallkundliche und metallurgische Grundlagen zur Entwicklung stickstoffreicher, zäher, hochfester austenitischer Stähle; Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1994)
- Rec95 Rechenbach, D.; Das System Eisen/Stickstoff: Strukturen und physikalische Eigenschaften von Eisennitriden - Beitrag zur Klärung des technischen Nitrierhärtungsprozesses; die Strukturen von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (X=Cl, Br); Dissertation, Universität Dortmund (1995)
- Reu01 Reuter, M.; Skriptum: Schweißtechnik; Fachhochschule Hamburg (2001) zul. online: 01.06.2011
- Rei81 Reiser, F. Das Härten des Stahls in Theorie und Praxis, Verlag Felix, 1881, in: Spi04
- Ris98 Rissanen, L.; Neubauer, M.; Lieb, K.P.; Schaaf, P.; The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering; Journal of Alloys and Compounds 274 (1998); p. 74-82

- Sav28 Savart; Ann. Chim. et. Phys. (2) 37 (1828) p. 326 in: Rec95
- Sch86 Schellhase, M.; Der Schweißlichtbogen - ein technologisches Werkzeug. Verlag für Schweißtechnik; Düsseldorf (1985)
- GreSch02 Schaaf, P.; Laser nitriding of metals; Progress in Materials Science 47, (2002) p. 1-161
- Sch06 Schnick, M.; Füßel, U. Zschetzsche, J.; Simulation of Plasma and Shielding Gas Flows in Welding and Cutting Arcs with Ansys CFX; International Scientific Colloquium "Modelling for Material Processing"; Riga (2006) p. 143-148
- Sco07 Scott, G.S. : Case Hardening. Universität Birmingham, Dissertation (1907), in: Spi04
- Sei68 Seifert, W.; Thieme, H.; Böhme, M.; Neue Erkenntnisse des Aufkohlens, Carbonitrierens und des Nitrierens metallischer Oberflächen durch induktive Erwärmung in flüssigen Medien; Z.Technik 23 (1968) S. 381-387 in: Lie07c
- SEW 088 Schweißgeeignete Feinkornbaustähle; Richtlinien für die Verarbeitung, besonders für das Schmelzschweißen; Deutsche Fassung, Ausgabedatum: Okt. 1993
- Som82 Sommer, P.; Truhla, K.; Wärmebehandlung von Stählen im Wirbelbett; Härterei Technische Mitteilungen 37 (1982) Nr. 2; S. 58-63
- Som87 Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J.; Porenbildung und Kohlenstoff-aufnahme beim Nitrocarburieren; Härterei- Technische Mitteilungen 42; Nr. 6 (1987) S. 321-329 in: Lie07b
- Som92 Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J.; Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens, und des Gas- und Salzbadnitrocarburierens; Härterei-Technische Mitteilungen 47; Nr. 1 (1992) S. 5-13 in: Lie07b
- Som97a Somers, M.A.J.; Kooi, B.J.; Maldzinski, L. et. al.; Thermodynamics and Long-Range Order of Interstitials an h.c.p. Lattice: Nitrogen in ϵ -Fe₂N₁-Z; Acta mater; V. 45, No. 5 (1997) pp-2013-2025
- Som97b Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J.; Modeling the Kinetics of the Nitriding and Nitrocarburizing of Iron; ASM Heat Treating Society Conference; 15.-18.9.1997; Indianapolis in: Lie07b
- Spi04 Spies, H.J.: Nitrieren im Spannungsfeld von Theorie und Praxis. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 59, 2004, S. 78-86
- Spi05 Spies, L.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Teichert, G.; Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker; Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH (2005) Wiesbaden
- Spi07 Spies, H.-J.; Liedke, D.; Eigenschaften; (2007) in: Lie07a S. 51-113
- Stä76 Stähli, G.; Schlicht, H.; Schreiber, E.; Die Impulshärtung von Stahl; Journal of Materials Technology 7 (1976) 198-208

- Suz93 Suzuki, K.; Morita, H.; Kaneko, T.; Yoshida, H.; Fujimori, H.; Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN; Journal of Alloys and Compounds 201 (1993); p. 11-16; in: Rec95
- Tur75 Turley, D.M.; The nature of the white-etching surface layers produced during reaming ultra-high strength steel. Materials Science and Engineering 19 (1975) p. 79-86 in: Pfa10
- Wei06 Weidmann, E.; Guesnier, A.; Metallographische Präparation von nitrierten und nitrocarburierten Teilen; Struers Application Notes (2006) Copenhagen
- Wil91 Wilbers, A.T.M.; Kroesen, G.M.W.; Timmermans, C.J.; Schram, D.C.; The continuum emission of an arc plasma; Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 45; No. 1 (1991) p. 1-10
- Wri87 Wried, H.A.; Gokcen, N.A.; Nafziger, R.H.; The Fe-N (Iron-Nitrogen) System; Bulletin of Alloy Phase Diagrams, V. 8 No. 4 (1987) p.355-377
- Wu04 Wu, X.L.; Zhong, W.; Tang, N.J.; Jiang, H.Y.; Liu, W.; Du, Y.W.; Magnetic properties and thermal stability of nanocrystalline ϵ -Fe₃N prepared by gas-nitriding method; Journal of Alloys and Compounds 385 (2004); p. 294-297
- Xu95 Xu, L.; Clough, S.; Howard, P.; StJohn, D.; Laboratory assessment of the effect of white layers on wear resistant for digger teeth; Wear 181-183 (1995) S. 112-117 in: Pfa10
- Yin07 Yin, F.; Shengsun, H.; Chaolin, Y.; Li, L.; Computational simulation of the constricted flow of argon plasma arc; Computational Materials Science 40 (2007) p. 389-398
- Zan89 Zangers, J.; Meiners, D.; Investigation of the continuum emission of argon plasmas; Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 42; No. 1 (1989) p. 25-31
- Zhe91 Zheng, X.; Nitrogen solubility in iron-base alloys and powder metallurgy of high nitrogen stainless steels; Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1991) in: Rec94

VIII. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christoph Birr
Geburtsdatum: 20.09.1979
Geburtsort: Braunschweig (Niedersachsen)
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/00 - 06/03 Berufsbildende Schule Burgdorf
08/02 - 06/03 Berufsbildende Schule Burgdorf (Fachoberschule)
Abschluss: Fachhochschulreife (Technik)

Berufsausbildung

08/00 - 06/03 Berufsausbildung zum Zerspanungsmechaniker
Fachrichtung: Drehtechnik
Dipl. -Ing. Werner Hartmann KG; Burgdorf/Ehlershausen
Abschluss: Facharbeiter

Studium

09/03 - 08/07 Studium des Wirtschaftsingenieurwesens der Fachrichtung Maschinenbau an der Fachhochschule Hannover
Abschluss: Diplom Wirtschaftsingenieur (FH)

08/08 - 08/13 Promotionsstudium an der Fakultät für Maschinenbau der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover; Institut für Werkstoffkunde

02/14 - 04/14 Lehrgang zum Schweißfachingenieur (SLV Hannover)
Abschluss: Schweißfachingenieur (SFI) / International Welding Engineer (IWE)

Beruflicher Werdegang

09/07 - 07/08 Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Maschinenbau (Fachhochschule Hannover)

08/08 - 10/09 Arbeit als technischer Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Fakultät für Maschinenbau (Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover)

11/09 - 03/13 Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Fakultät für Maschinenbau (Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover)

11/13 - 05/15 Arbeit als Abteilungsleiter Schweißtechnik
Hartmann Valves GmbH; Ehlershausen/Celle