



Merkblatt 447

Wärmebehandlung von Stahl – Nitrieren und Nitrocarburieren



Stahl-Informations-Zentrum

Das Stahl-Informations-Zentrum ist eine Gemeinschaftsorganisation Stahl erzeugender und verarbeitender Unternehmen. Markt- und anwendungsorientiert werden firmenneutrale Informationen über Verarbeitung und Einsatz des Werkstoffs Stahl bereitgestellt.

Verschiedene **Schriftenreihen** bieten ein breites Spektrum praxisnaher Hinweise für Konstrukteure, Entwickler, Planer und Verarbeiter von Stahl. Sie finden auch Anwendung in Ausbildung und Lehre.

Vortragsveranstaltungen schaffen ein Forum für Erfahrungsberichte aus der Praxis.

Messebeteiligungen und Ausstellungen dienen der Präsentation neuer Werkstoffentwicklungen sowie innovativer, zukunftsweisender Stahlanwendungen.

Als **individueller Service** werden auch Kontakte zu Instituten, Fachverbänden und Spezialisten aus Forschung und Industrie vermittelt.

Die **Pressearbeit** richtet sich an Fach-, Tages- und Wirtschaftsmedien und informiert kontinuierlich über neue Werkstoffentwicklungen und -anwendungen.

Das Stahl-Informations-Zentrum zeichnet besonders innovative Anwendungen mit dem **Stahl-Innovationspreis** aus (www.stahlinnovationspreis.de). Er ist einer der bedeutendsten Wettbewerbe seiner Art und wird alle drei Jahre ausgelobt.

Für die Aus- und Weiterbildung von Bauingenieuren steht das **Stahlbau-Lehrprogramm** mit Fachbeiträgen und Berechnungsbeispielen auf CD-ROM zur Verfügung.

Die **Internet-Präsentation** (www.stahl-info.de) informiert u. a. über aktuelle Themen und Veranstaltungen und bietet einen Überblick über die Veröffentlichungen des Stahl-Informations-Zentrums. Schriftenbestellungen sowie Kontaktaufnahme sind online möglich.

Impressum

Merkblatt 447

„Wärmebehandlung von Stahl – Nitrieren und Nitrocarburieren“
Ausgabe 2005
ISSN 0175-2006

Herausgeber:

Stahl-Informations-Zentrum,
Postfach 10 48 42,
40039 Düsseldorf

Autor:

Dr.-Ing. Dieter Liedtke,
71636 Ludwigsburg

Redaktion:

Stahl-Informations-Zentrum

Die dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Informationen wurden mit größter Sorgfalt recherchiert und redaktionell bearbeitet. Eine Haftung ist jedoch ausgeschlossen.

Ein Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur mit schriftlicher Genehmigung des Herausgebers und bei deutlicher Quellenangabe gestattet.

Titelbild:

Plasmanitrieren/-nitrocarburieren von Zahnrädern (Fa. Plasma Technik Grün).

Mitglieder des Stahl-Informations-Zentrums:

- AG der Dillinger Hüttenwerke
- Agozal Oberflächenveredelung GmbH
- Arcelor RPS Sàrl, Luxemburg
- Benteler Stahl/Rohr GmbH
- EKO Stahl GmbH, Gruppe Arcelor
- Gebr. Meiser GmbH
- Georgsmarienhütte GmbH
- Mittal Steel Germany GmbH
- Rasselstein GmbH
- Remscheider Walz- und Hammerwerke Böllinghaus u. Co. KG
- Saarstahl AG
- Salzgitter AG Stahl und Technologie
- Stahlwerke Bremen GmbH, Gruppe Arcelor
- ThyssenKrupp Electrical Steel GmbH
- ThyssenKrupp GfT Bautechnik GmbH
- ThyssenKrupp Stahl AG
- ThyssenKrupp VDM GmbH
- Wickedder Westfalenstahl GmbH

Inhalt

	Seite		Seite		Seite
1	4	7	23	10	31
1.1	4		23		31
1.2	4	7.1	23	10.1	31
1.3	5	7.2	23	10.2	31
2	6	7.3	27	11	32
3	7	7.4	27		32
4	10	8	27	11.1	32
4.1	10	8.1	27	11.2	32
4.2	11	8.1.1	27	11.3	33
5	13	8.1.2	28	12	33
5.1	13	8.1.3	28	12.1	33
5.2	17	8.2	28	12.2	36
5.2.1	17	8.2.1	29	12.2.1	36
5.2.2	18	8.2.1.1	29	12.2.2	36
6	19	8.2.1.2	29	12.2.3	38
6.1	19	8.2.1.3	29	13	39
6.2	21	8.2.1.4	29	13.1	39
6.3	22	8.2.2	29	13.2	39
		8.2.3	30	13.3	39
		9	30	13.4	41
		9.1	30	14	41
		9.2	30		
		9.3	30		
		9.4	30		
		9.5	30		

1 Allgemeines

1.1 Zweck des Wärmebehandelns

Der Werkstoffzustand, in dem Werkstücke aus Stahl, Gusseisen oder Sinterisen hergestellt und bearbeitet werden, erfüllt nur selten gleichzeitig auch die Anforderungen, die sich aus dem Anwendungszweck ergeben. Um die erforderlichen Gebrauchseigenschaften herzustellen, ist es daher notwendig, den Werkstoffzustand zu ändern. Hierzu eignet sich besonders ein Wärmebehandeln. Damit lassen sich Härte, Verschleißwiderstand, Festigkeit bei ruhender und schwingender Belastung, Korrosionswiderstand sowie weitere Eigenschaften den vorliegenden Anforderungen optimal anpassen. Gleichzeitig lässt sich damit auch das Verhältnis zwischen Belastbarkeit und Werkstückform und -abmessung optimieren, so dass die Sicherheit gegen einen frühzeitigen

Ausfall oder ein Versagen vergrößert oder bei gleich großer Sicherheit die Abmessung verringert werden kann.

Wärmebehandeln heißt nach DIN EN 10052 „ein Werkstück ganz oder teilweise Zeit-Temperatur-Folgen zu unterwerfen, um eine Änderung seiner Eigenschaften und/oder seines Gefüges herbeizuführen. Gegebenenfalls kann während der Behandlung die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs geändert werden“.

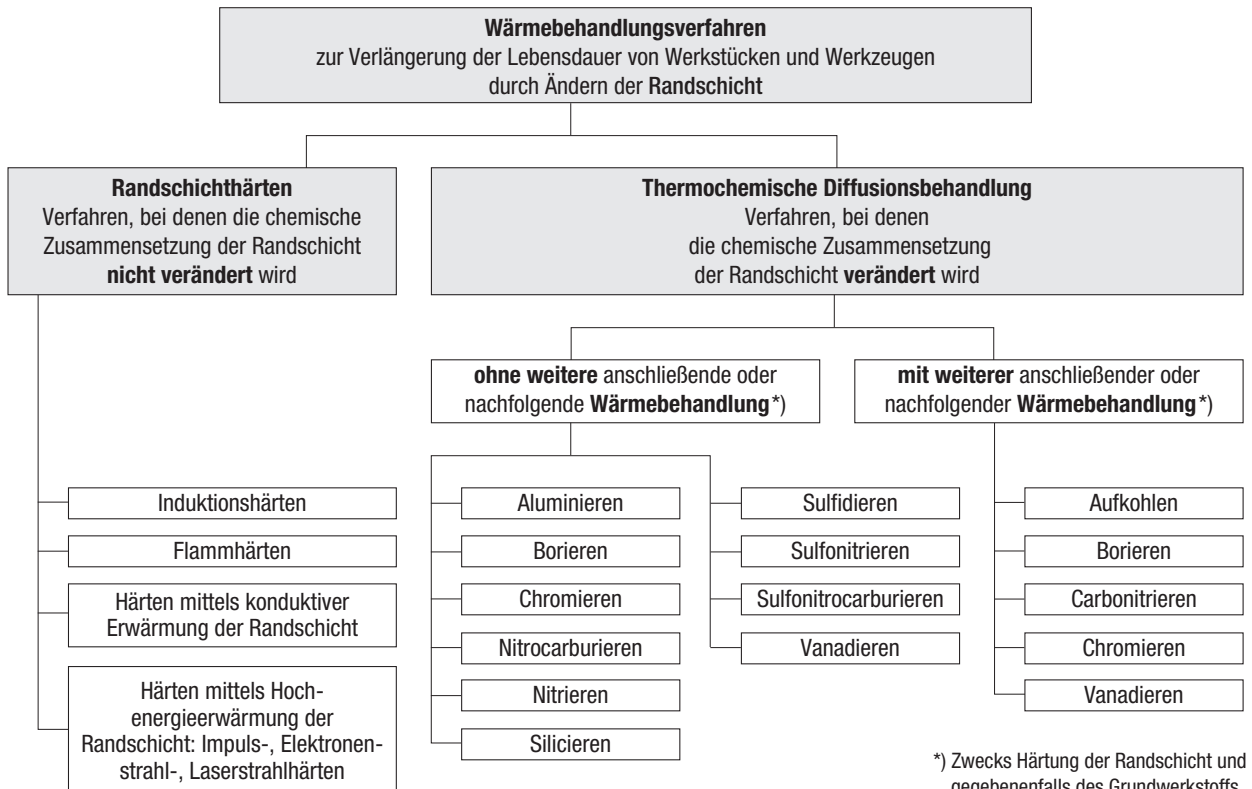
Je nach Werkstoff und Ziel des Wärmebehandelns stehen mehrere unterschiedliche Verfahren zur Auswahl. Bei einigen Verfahren wird der Werkstoffzustand gezielt über den gesamten Querschnitt verändert. Dies trifft auf das Glühen, Härten, Anlassen, Vergüten oder Bainitisieren zu, vgl. Merkblatt 450. Bei anderen Verfahren ist vorzugsweise eine Veränderung der Randschicht beabsichtigt, wie beim Randschichthärten, beim Nitrieren oder beim Nitrocarburieren.

Bei einer weiteren Gruppe von Verfahren zielt das Wärmebehandeln zwar primär auf die Randschicht ab, jedoch ist es unvermeidbar, dass auch das Werkstückinnere ebenfalls beeinflusst wird. Dies ist der Fall beim Einsatzhärten – vgl. Merkblatt 452 – oder z. B. bei den Diffusionsbehandlungen Borieren und Chromieren.

Bild 1 gibt eine Übersicht über die derzeit industriell gebräuchlichsten Verfahren zum Ändern von Randschichteigenschaften. In diesem Merkblatt werden das Nitrieren und Nitrocarburieren behandelt.

1.2 Begriffsbestimmungen für das Nitrieren und Nitrocarburieren

Nach DIN EN 10052 soll der Begriff **Nitrieren** für das „thermochemische Behandeln zum Anreichern der Randschicht eines Werkstückes mit Stickstoff“ benutzt wer-



*) Zwecks Härtung der Randschicht und gegebenenfalls des Grundwerkstoffs.

Bild 1: Übersicht über die Wärmebehandlungsverfahren zum Ändern von Randschichteigenschaften

den. Statt von Nitrieren wird in der industriellen Praxis gelegentlich auch der Begriff Aufsticken – analog dem Aufkohlen – verwendet.

Beim **Nitrocarburieren** handelt es sich dagegen um ein „thermochemisches Behandeln zum Anreichern der Randschicht eines Werkstücks mit Stickstoff und Kohlenstoff unter Bildung einer Verbindungsschicht. Unter der Verbindungsschicht befindet sich eine mit Stickstoff angereicherte Diffusionsschicht.“

Aus diesen Festlegungen geht hervor, dass der Unterschied zwischen den beiden Verfahren hauptsächlich darin besteht, dass zum Nitrieren Behandlungsmittel verwendet werden, die der Werkstückrandschicht nur Stickstoff anbieten, während zum Nitrocarburieren Mittel benutzt werden, die neben Stickstoff gleichzeitig auch Kohlenstoff anbieten. Die Begriffsbestimmung für das Nitrocarburieren macht deutlich, dass die aufgestickte Randschicht den Charakter einer Doppelschicht hat, was in den Kapiteln 3 und 4 erläutert wird. Zu beachten ist, dass im Regelfall auch beim Nitrieren eine Verbindungsschicht und eine Diffusionsschicht entstehen. Die Verbindungsschicht ist allerdings nicht vorrangig die Zielgröße der mit dem Nitrieren beabsichtigten Eigenschaftsänderungen.

Erfolgt das Nitrieren in einem Mittel, das neben Stickstoff auch Sauerstoff anbietet, ist der Begriff Oxinitrieren zu verwenden; bietet das Behandlungsmittel außer Stickstoff auch Schwefel an, der Begriff Sulfonitrieren (Das Sulfonitrieren wird vorzugsweise in Frankreich angewendet). Sinngemäße Bezeichnungen gelten auch für das Nitrocarburieren.

Darüber hinaus kann es zweckmäßig sein, das Verfahren durch die Bezeichnungen Gasnitrieren, Gasnitrocarburieren, Salzbadnitrocarburieren, Plasmanitrieren, Plasmanitrocarburieren usw. genauer zu kennzeichnen.

Beanspruchungsart	Zielgröße	Werkstoff	Verfahren
Adhäsions-Verschleiß („Fressen“)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren (Nitrieren)
Abrasions-Verschleiß (Furchungverschleiß)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren
	Nht	Nitrierstähle	Nitrieren
Wälzverschleiß	Nht	Nitrierstähle	Nitrieren
		Legierte Vergütungsstähle	Nitrieren (Nitrocarburieren)
Tribooxidation („Passungsrost“)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren
Dauerschwingfestigkeit	Nht	Nitrierstähle	Nitrieren
		Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren

Tabelle 1: Nitrier- bzw. Nitrocarburier-Verfahren in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart und vom Werkstoff

1.3 Zweck des Nitrierens und Nitrocarburierens

Mit dem Nitrieren und Nitrocarburieren wird bezweckt, bei Werkstücken und Werkzeugen aus Eisenwerkstoffen das

- Verschleißverhalten
- Festigkeitsverhalten
- Korrosionsverhalten

zu verbessern. In **Tabelle 1** sind wichtige Verschleißmechanismen und die Dauerschwingfestigkeit durch das Nitrieren bzw. Nitrocarburieren angestrebten Zielgrößen Verbindungsschicht VS und Nitrierhärte Nht (Kriterium für die wirksame Nitriertiefe siehe DIN 50190-3 und Kapitel 5.1) sowie den hierfür zweckmäßigerweise zu verwendenden Werkstoffen gegenübergestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass die Verbindungsschicht zwar bei nahezu allen Eisenwerkstoffen ausgebildet werden kann, dass es jedoch zweckmäßig ist, hierzu das Nitrocarburieren und nicht das Nitrieren anzuwenden. Erfordern die Beanspruchungen eine hohe Härte an der Oberfläche bzw. eine hohe Härte in einigen Zehntel Milli-

metern Tiefe, sollten vorzugsweise speziell legierte Stähle, die Nitrierstähle, benutzt und nitriert werden. Die Nitrierstähle (Technische Lieferbedingungen siehe DIN EN 10085) sind legierte Stähle mit Kohlenstoffanteilen zwischen 0,30 und 0,40 Masse-%, ähnlich den Vergütungsstählen, aber im Hinblick auf die angestrebten spezifischen Eigenschaften mit speziellen metallischen Elementen legiert. Damit können ähnliche Werkstoffzustände wie nach dem Einsatzhärten erreicht werden.

Beim Nitrocarburieren steht demgegenüber die Erzeugung einer sehr stickstoffreichen und kohlenstoffhaltigen Verbindungsschicht im Vordergrund. Mit dieser soll gezielt der Reibungskoeffizient erniedrigt werden, um so den Verschleißwiderstand gegenüber Adhäsion und Abrasion zu erhöhen. Außerdem ergibt sich aus dem Charakter der Verbindungsschicht ein günstigeres Verhalten gegenüber Korrosionsangriffen.

2 Die Wechselwirkung zwischen Eisen und Stickstoff bzw. zwischen Eisen, Stickstoff und Kohlenstoff

Die Stickstoffatome sind etwa halb so groß wie die Eisenatome. Das ermöglicht ein Einlagern auf Zwischenplätzen des Eisengitters. Aus energetischen Gründen kommen hierfür hauptsächlich die Oktaederlücken in Frage. Die Menge des interstitiell löslichen Stickstoffs ist nicht beliebig, sondern ergibt sich aus dem Lösungsvermögen der jeweils vorliegenden Gefügeanteile. Im Ferrit sind beispielsweise bei 590 °C höchstens 0,115 und im Austenit bei 650 °C höchstens 2,8 Massenanteile Stickstoff in % löslich (im Vergleich dazu sind im Ferrit bei 723 °C nur 0,02 und im Austenit bei 1146 °C nur 2,08 Massenanteile Kohlenstoff in % löslich). Die Löslichkeit ändert sich mit der Temperatur: Bei Raumtemperatur beträgt sie im Ferrit nur noch 0,001 Masse-%. Vorhandene Legierungselemente beeinflussen das Lösungsvermögen.

Daneben ist Stickstoff aber auch dazu fähig, mit dem Eisen und einer ganzen Reihe seiner Legierungselemente wie z. B. Aluminium, Chrom, Titan, Vanadium oder Molybdän Verbindungskristalle zu bilden, die *Nitride*. Bei den Eisen-

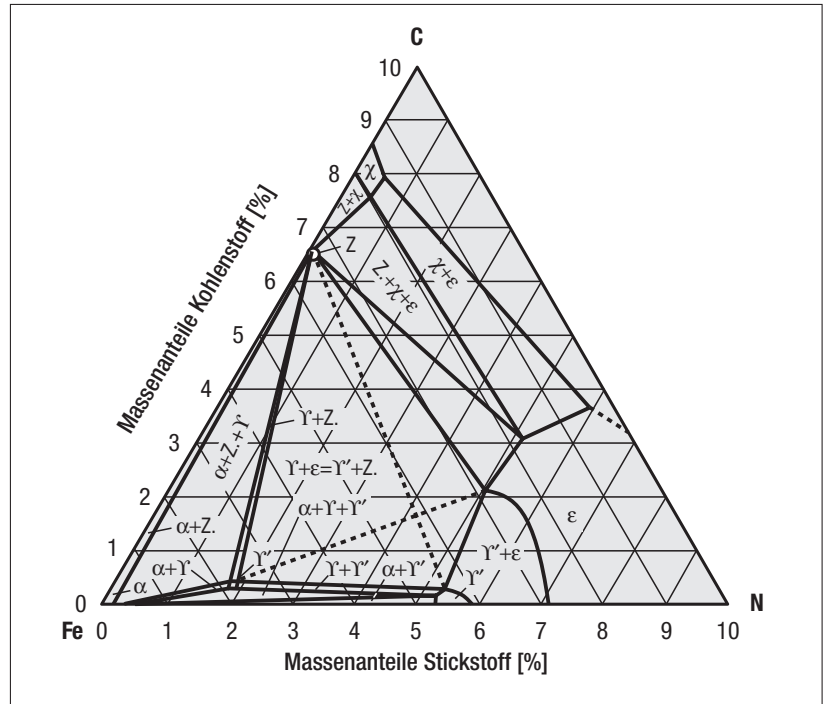


Bild 3: Dreistoff-Zustands-Schaubild Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff, Schnitt bei 575 °C nach G. Langenscheidt [2]

nitriden ist zwischen den stabilen γ' - und ϵ -Nitriden und dem metastabilen α' -Nitrid zu unterscheiden. In der Zweistofflegierung Eisen-Stickstoff besitzt das γ' -Nitrid bei ca. 680 °C einen stöchiometrischen Stickstoffanteil von 5,88 Masse-%, entsprechend Fe_4N . Es besitzt eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur, ähnlich dem Austenit. Das ϵ -Nitrid hat einen Stickstoffanteil von 7,7 bis 11,1 Masse-%,

entsprechend Fe_{2-3}N . Die Struktur ist hexagonal. Für das α' -Nitrid gilt ein stöchiometrischer Stickstoffanteil von 2,95 Masse-%, und die Zusammensetzung wird mit Fe_{16}N_2 bzw. Fe_8N angegeben. Unterhalb von 500 °C und, bei einem Massenanteil Stickstoff über 11,1 % kann auch ein ζ -Nitrid mit der Summenformel Fe_2N existieren. Die Existenzbereiche der Eisen-Stickstoff-Mischkristalle und der Nitride in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung lassen sich im Eisen-Stickstoff-Zustandschaubild darstellen, siehe **Bild 2**. Daraus ist abzulesen, dass bei einer Temperatur von 575 °C und einem Stickstoffanteil von rd. 2,35 Masse-% ein Eutektoid existiert, das als Braunit bezeichnet wird, ähnlich wie der Perlit im Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff. Bei Temperaturen über 575 °C wandelt sich das Gefüge in Austenit um.

Technische Eisenwerkstoffe und Stähle enthalten jedoch auch Kohlenstoff und weitere Legierungselemente, und das Gefüge

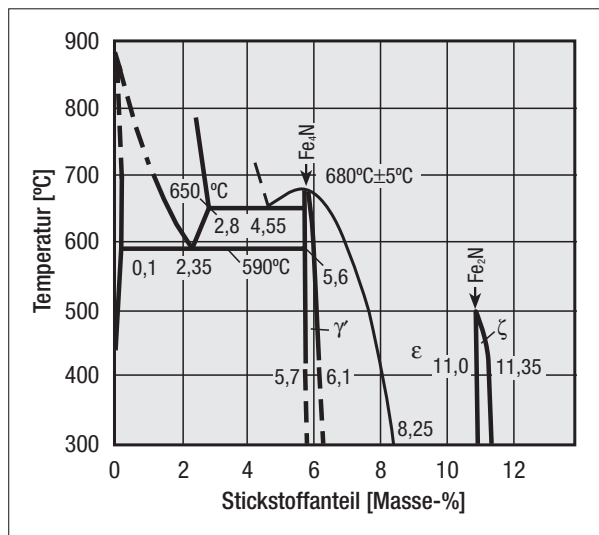


Bild 2: Zweistoff-Zustands-Schaubild Eisen-Stickstoff nach Hansen [1]

besteht aus Ferrit und Carbiden. Die Carbide können ebenfalls Stickstoff aufnehmen. Für den Zementit wurde beispielsweise eine Löslichkeit von 0,1 Massenanteilen Stickstoff in % nachgewiesen. Die Betrachtung der Existenzbereiche der verschiedenen Phasen muss dann allerdings in Mehrstoff-Zustandsdiagrammen erfolgen. Als Beispiel ist in **Bild 3** ein Schnitt des Schaubilds Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff bei 575 °C wiedergegeben. Hieraus ist ersichtlich, dass der Existenzbereich des ϵ -Nitrids durch die Anwesenheit von Kohlenstoff deutlich zu kleineren Stickstoffanteilen als 7 Masse-% erweitert wird. Daraus resultiert, dass das Wachstum der Verbindungsschicht durch eine Eindiffusion von Kohlenstoff simultan zu der des Stickstoffs (\rightarrow Nitrocarburieren) gefördert wird. Aber auch Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt begünstigen die Bildung einer an ϵ -Nitriden reichen Verbindungsschicht.

3 Die Vorgänge in der Werkstoffrandschicht beim Nitrieren und Nitrocarburieren

Das Nitrieren wird üblicherweise im Temperaturbereich von 450 bis 600 °C, vorzugsweise jedoch zwischen 500 bis 550 °C, und das Nitrocarburieren vorzugsweise bei 570 bis 580 °C durchgeführt. Dies ist ein Temperaturbereich, in dem der Ausgangs-Gefügestand der Eisenwerkstoffe – Ferrit und Carbide – sofern er thermisch stabil ist, erhalten bleibt (beim Guss-eisen kommen hierzu noch die Graphitausscheidungen). Bei Temperaturen oberhalb von 585 °C kann jedoch, je nach Stahl, Austenit entstehen, vgl. das Zustandsschaubild in Bild 2.

Die Stickstoffübertragung erfolgt in den Teilschritten

- Antransport des Stickstoffspenders an die Werkstückoberfläche,
- Adsorption des Stickstoffspenders und Freisetzen von Stickstoffatomen an der Werkstückoberfläche,
- Durchdringen (Absorption) der Werkstückoberfläche durch Stickstoffatome,
- Diffusion von Stickstoffatomen entlang der Korngrenzen und durch die Körner hindurch weiter in das Werkstückinnere.

Dadurch entsteht zunächst ein stetiges Stickstoff-Konzentrationsgefälle in der Werkstückrandschicht. In **Bild 4** sind einige charakteristische Stickstoffkonzentrationsprofile verschiedener unterschiedlich aufgestickter Stähle gegenübergestellt.

Erreicht die Stickstoffkonzentration am äußeren Rand einen

Wert von ca. 6 Masse-%, entstehen γ' -Nitride. Ausgehend von einzelnen Keimpunkten – meist den Punkten, an denen die Ecken mehrerer Körner zusammenstoßen – vergrößern sich diese Nitride und wachsen allmählich zu einer geschlossenen Schicht zusammen. Dadurch verringert sich die Geschwindigkeit des Stickstoff-Massestroms etwas, da der Stickstoff beim Durchdringen dieser Schicht gebremst wird. Im weiteren Verlauf des Aufstickens nehmen Dicke der Nitrierschicht und Stickstoffkonzentration zu. Bei einer Stickstoffkonzentration über 7,7 Masse-% entstehen schließlich ϵ -Nitride.

Beide Arten der Nitride liegen gewöhnlich nebeneinander vor. Lediglich bei Reineisen ist ein sandwichtartiger Aufbau einer äußeren ϵ -Nitridschicht und einer darunter liegenden γ' -Nitridschicht zu beobachten. Zusammen mit den im

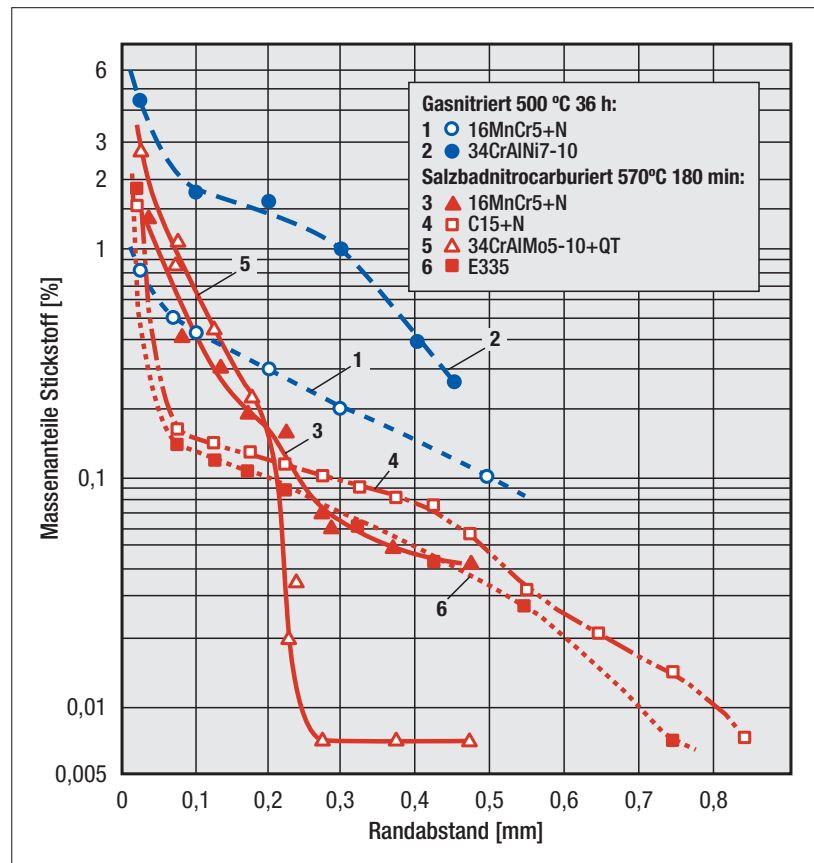


Bild 4: Charakteristische Stickstoffkonzentrationsprofile verschiedener Stähle nach unterschiedlichem Nitrieren bzw. Nitrocarburieren

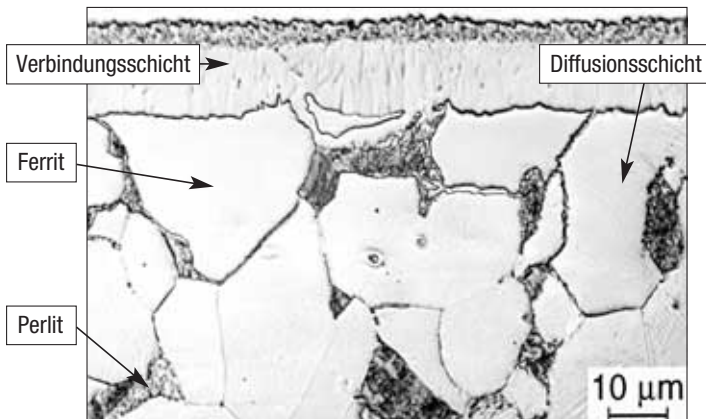


Bild 5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht des Stahls C15 nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital)

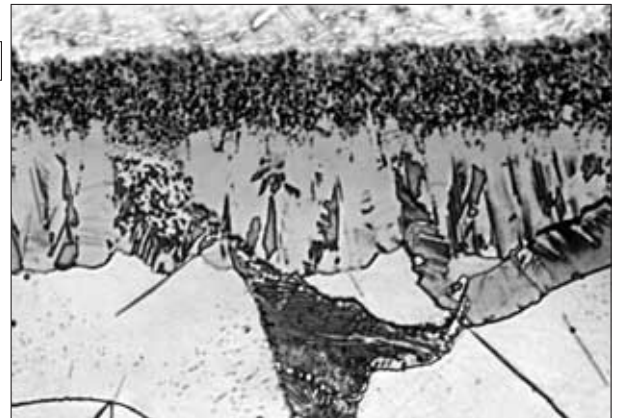


Bild 6: Verbindungsschicht des gasnitrocarburierten Stahls C15, geätzt mit chlor- und jodhaltigem Ätzmittel zur Strukturierung der Verbindungsschicht (Vergrößerung 1000:1)

Ausgangszustand vorhandenen Carbiden, die sich bei den relativ niedrigen Behandlungstemperaturen nicht auflösen können, bilden sie die so bezeichnete Verbindungsschicht, kurz: VS, wie sie lichtmikroskopisch in **Bild 5** zu sehen ist. Sie ist normalerweise einige Mikrometer dick.

Die Verbindungsschicht erscheint in dieser Aufnahme hell und strukturlos. Es ist eine deutlich ausgeprägte Grenzlinie („Phasengrenze“) zwischen der Verbindungsschicht und dem darunterliegenden Bereich zu erkennen, der hier aus Ferrit und Perlit („Normalglühgefüge“) besteht und sich gegenüber dem Ausgangszustand nicht sichtbar verändert hat.

Werden anstelle des üblichen Ätzmittels Nital (Nital ist eine schwache Lösung von Salpetersäure in Alkohol) andere Ätzmittel wie z. B. Pikrinsäure benutzt, wird innerhalb der Verbindungsschicht eine Strukturierung sichtbar. Dies deutet auf das Vorhandensein der beiden Nitridphasen ϵ und γ' hin, vgl. **Bild 6**. Die Aufnahme lässt außerdem erkennen, dass die beiden Nitridphasen nebeneinander vorliegen und dass innerhalb der VS ein Konzentrationsgefälle des Stickstoffs vorhanden ist. Dieses lässt sich durch eine Mikroanalyse, wie z. B. das GDOES-Verfahren, nachweisen.

Die Eindringtiefe des Stickstoffs endet jedoch nicht an der Phasengrenze. Die Stickstoffaufnahme reicht bis in eine Tiefe von einigen Zehntel Millimeter, jedoch ist die Stickstoffkonzentration nicht hoch genug, um eine geschlossene Nitridschicht zu bilden. Dieser mit Stickstoff angereicherte Randschichtbereich wird als Diffusionsschicht oder Stickstoff-Mischkristallschicht bezeichnet (diese Bezeichnung darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Verbindungsschicht ebenfalls durch einen Diffusionsvorgang entstanden ist). Ihr lichtmikroskopisches Aussehen zeigt **Bild 7**.

Während bei den unlegierten Eisenwerkstoffen das Vorhandensein von Stickstoff unterhalb der Verbindungsschicht lichtmikroskopisch nicht zu erkennen ist, lässt sich bei den legierten Werkstoffen die Nitrierschicht durch das Ätzen sichtbar machen, vgl. den dunkler gefärbten Bereich in **Bild 7**.

Für das Wachstum von Verbindungs- und Diffusionsschicht gilt ein Quadratwurzel-Zeitgesetz. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Diffusionsdauer das Schichtdickenwachstum nur noch proportional zur Quadratwurzel aus der Dauer zunimmt. In **Bild 8** ist dies

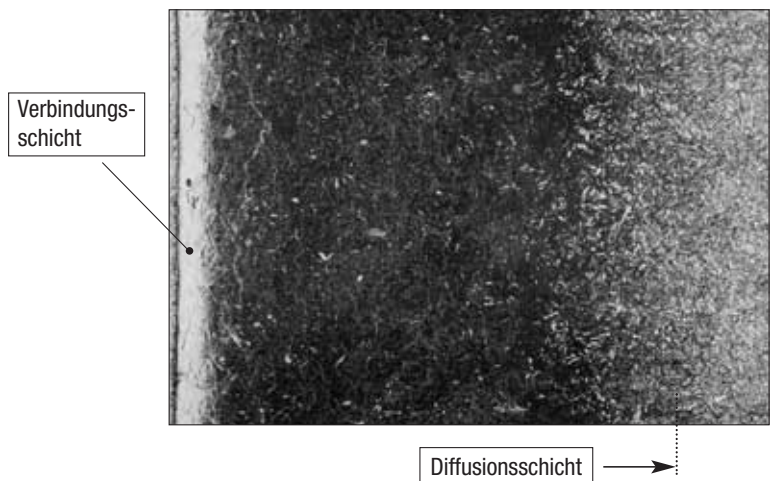


Bild 7: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht des vergüteten Nitrierstahls 34CrAlMo5-10 nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital, Vergrößerung 500:1)

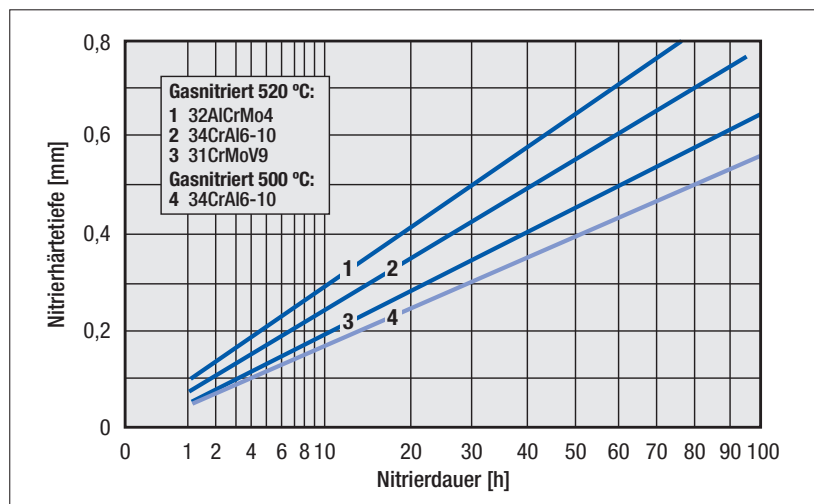
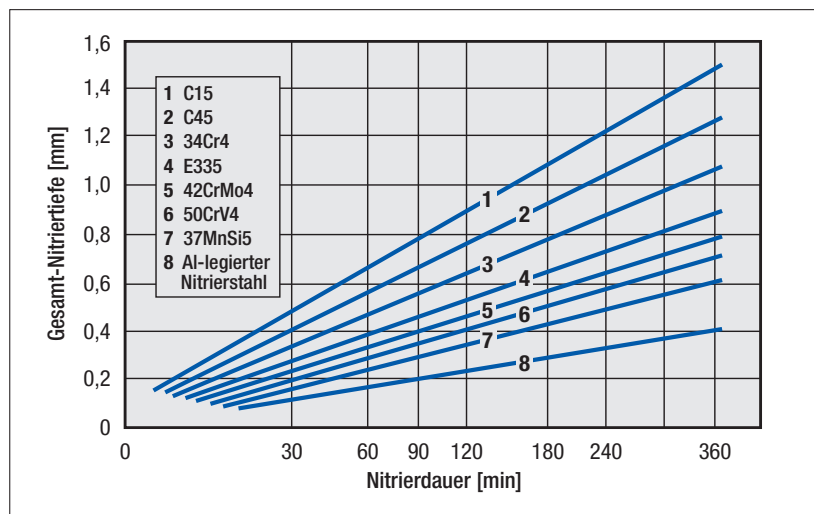
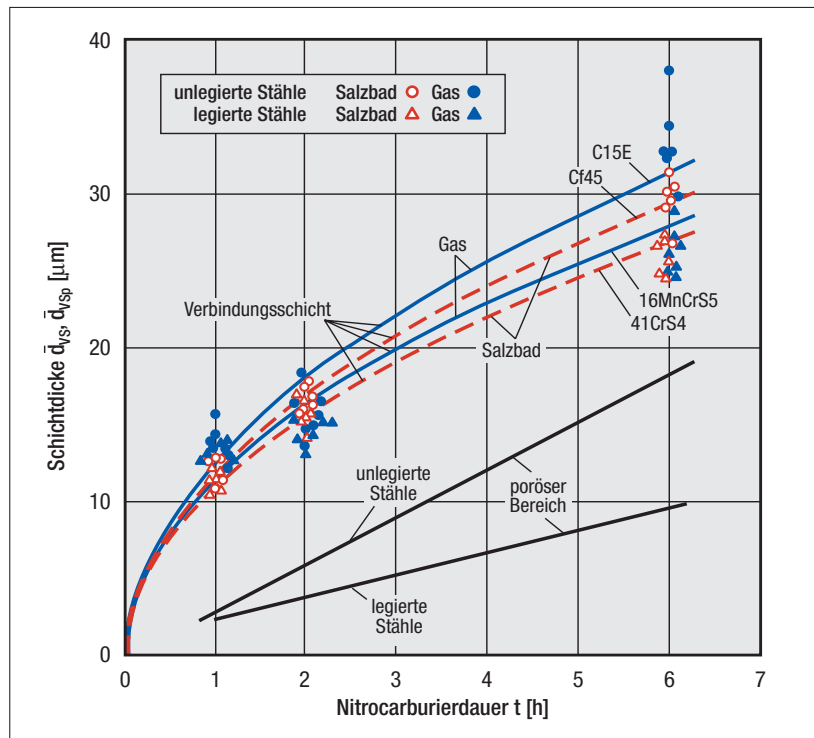
für die Verbindungsschicht am Beispiel von je zwei Einsatz- und Vergütungsstählen beim Nitrocarburieren dargestellt. Für die Schichtdicke wurden metallographisch die Mittelwerte bestimmt. Der Darstellung ist außerdem zu entnehmen, dass im Unterschied zum Aufkohlen die Wachstumsrate von der Werkstoffzusammensetzung abhängt: Die Werkstoffe, die Nitrid bildende Legierungselemente enthalten, müssen signifikant länger nitriert/nitrocarburiert werden, um die gleiche Schichtdicke zu erhalten wie unlegierte Werkstoffe. Das Wachstum der Verbindungsschicht und ihr Gehalt an stickstoffreichen ϵ -Nitriden wird durch Kohlenstoff, entweder durch Zugabe einer Kohlenstoff spendenden Komponente im Behandlungsmittel wie beim Nitrocarburieren oder durch den Kohlenstoffgehalt des verwendeten Werkstoffs, gefördert.

Beispiele für das Wachstum der Diffusionsschicht beim Nitrieren sind in den **Bildern 9 und 10** zu sehen. Auch hier ist die Wachstumsrate proportional zur Quadratwurzel aus der Behandlungsdauer, und sie nimmt mit zunehmendem Gehalt an Nitrid bildenden Legierungselementen unter sonst gleichen Behandlungsbedingungen deutlich ab. Dies hängt damit zusammen, dass ein Teil des eintreffenden Stickstoffs mit Legierungselementen Nitride bildet und nur der Rest weiter in das Werkstückinnere diffundiert. Eine höhere Nitriertemperatur beschleunigt die Diffusion und erhöht dadurch die Nitriertiefe.

Bild 8 (oben): Zusammenhang zwischen Dicke der Verbindungsschicht und Behandlungsdauer [3]

Bild 9 (Mitte): Zusammenhang zwischen Nitrierdauer und Gesamt-Nitriertiefe

Bild 10 (unten): Zusammenhang zwischen Nitrierhärte und Nitrierdauer für Nitrierstähle



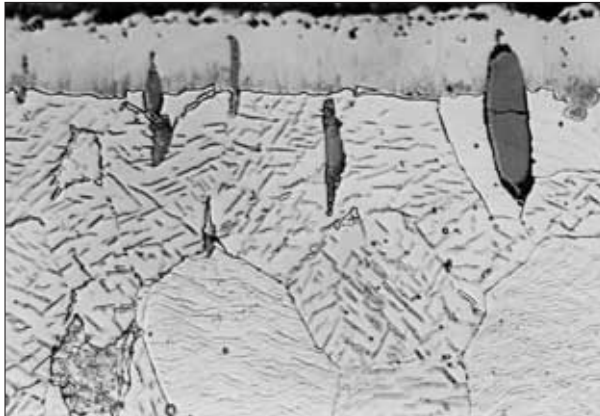


Bild 11: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht eines Automatenstahls nach einem Nitrocarburieren, Abschrecken in Wasser und Auslagern bei 300 °C (geätzt mit Nital, Vergrößerung 1000:1)

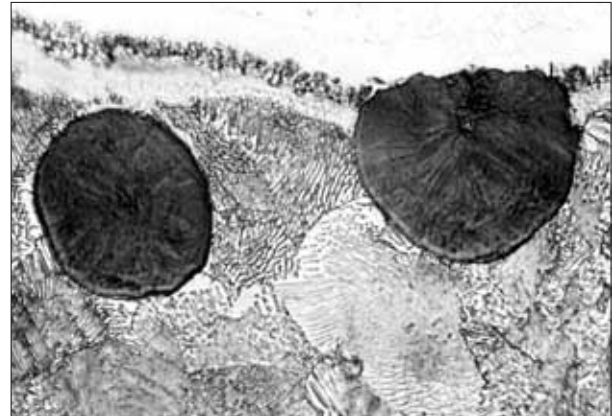


Bild 12: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht von Gusseisen mit Kugelgraphit nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital, Vergrößerung 1000:1)

4 Aufbau der Nitrier- und Nitrocarburierschicht

4.1 Verbindungsschicht

Die Verbindungsschicht entsteht infolge der Veränderung der Randschicht durch die Stickstoffaufnahme. Daraus ergibt sich im Regelfall bei einem unlegierten Stahl mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt ein Schichtaufbau wie er in Bild 5 im Lichtmikroskop zu sehen ist. Die Verbindungsschicht entsteht nicht durch eine Abscheidung wie bei einem Beschichtungsvorgang. Deshalb enthält sie weiterhin die Carbide und auch alle anderen Ausscheidungen des Ausgangszustands, z. B. Oxide, Mangansulfide, beim Gusseisen Graphit, sowie beim Sinterisen die Poren. Ein Beispiel für die Mangansulfidausscheidungen bei einem Automatenstahl ist in **Bild 11** wiedergegeben.

Bild 11 belegt darüber hinaus noch einen weiteren Effekt: Innerhalb der Ferritkörner sind nadelförmige Ausscheidungen sichtbar. Es handelt sich dabei um ausgeschiedene γ' -Nitride. Dieses Phänomen wird im Kapitel 4.2 erklärt.

In **Bild 12** ist beispielhaft die Randschicht von Kugelgraphitguss, in **Bild 13** die von Sinterisen zu sehen. In Bild 12 wird deutlich, dass die Verbindungs-

schicht nur dort entstehen kann, wo Eisen vorhanden ist, nicht aber dort, wo z. B. ein Graphiteinschluss direkt an der Oberfläche liegt.

Beim Sinterstahl sind in der Verbindungsschicht die Poren des Ausgangszustands wiederzufinden, siehe Bild 13.

Wie bereits in Bild 5 zu sehen ist, weist die Verbindungsschicht an ihrem äußeren Rand Poren auf. Die Ursache hierfür ist auf den relativ hohen Stickstoffgehalt zurückzuführen. Dadurch können Stickstoffatome zu Molekülen rekombinieren. Es entsteht dabei ein so hoher Druck, dass örtlich die Bindungen im Eisengitter getrennt werden und Mikrohohlräume ent-

stehen, die schließlich zu den lichtmikroskopisch sichtbaren Poren aufgeweitet werden. Die Poren können unterschiedlich angeordnet sein. Meist treten sie jedoch konzentriert in Form eines Saums auf, vgl. die Bilder 5, 11 und 12. **Bild 14** zeigt Beispiele für die mögliche Porenbildung der Verbindungsschicht. Die Porosität ist typisch für das Nitrieren und Nitrocarburieren und nicht zu vermeiden. Wie Bild 6 zu entnehmen ist, wächst die Dicke des porösen Bereichs schneller als die Gesamtdicke der VS. Sie lässt sich lediglich durch nicht zu dicke Verbindungsschichten und die Verwendung legierter anstelle unlegierter Stähle minimieren.

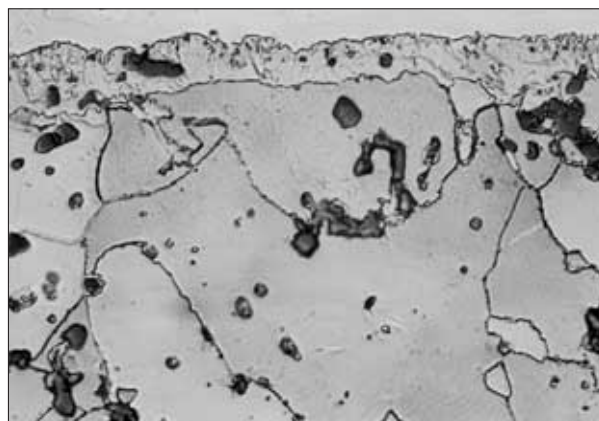


Bild 13: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht eines unlegierten Sinterstahls nach einem Nitrocarburieren (geätzt mit Nital, Vergrößerung 1000:1)

Wird das Nitrieren oder das Nitrocarburieren bei Temperaturen über 590 °C durchgeführt, im angelsächsischen Schrifttum wird dies als „austenitic nitrocarburizing“ bezeichnet, dann entsteht Austenit, vgl. das Eisen-Stickstoff-Zustandsschaubild. Bei legierten Stählen sind dazu höhere Temperaturen nötig. Die höhere Temperatur beschleunigt das Wachstum der Verbindungsschicht, und unterhalb der VS entsteht eine geschlossene Schicht von sehr stabilem Austenit. Dieser wandelt sich bei langsamer Abkühlung in das perlitähnliche Gefüge Braunit um, siehe die lichtmikroskopische Aufnahme in **Bild 15**.

Wird dagegen rasch abgekühlt, wandelt sich der Austenit teilweise in Martensit um, ein Teil des Austenits bleibt als Restaustenit beste-

hen. Das lichtmikroskopische Aussehen zeigt **Bild 16**.

Der Restaustenit lässt sich durch ein nachträgliches Auslagern bei Temperaturen über 300 °C in Bainit umwandeln.

Für eine technische Anwendung können beide Gefügeausbildungen genutzt werden. Eine austenithaltige Schicht unter der Verbindungsschicht würde z. B. in der Einlaufphase von Zahnradpaarungen bei entsprechender Belastung durch plastische Verformung des Austenits zu einer besseren Formschlüssigkeit führen. Andererseits erhöht eine martensitische Schicht unterhalb der VS deren Tragfähigkeit, was bei unlegierten Stählen bei entsprechend hoher spezifischer Flächenbelastung von Interesse sein kann.

4.2 Diffusionsschicht

Die beim Nitrieren/Nitrocarburieren aufgenommenen Stickstoffatome befinden sich bei unlegierten Stählen in der Diffusionsschicht, also unterhalb der Verbindungsschicht, auf Zwischenplätzen des Ferritgitters. Ihre Menge übersteigt das Lösungsvermögen des Ferrits. Durch rasches Abkühlen, z. B. Abschrecken in Wasser, wird dieser Zustand quasi eingefroren, es liegt ein übersättigter (Ferrit-)Mischkristall vor. Durch Lagern bei Raumtemperatur entstehen dann im Zeitraum von acht bis zehn Tagen Ausscheidungen von α' -Nitriden, die lichtmikroskopisch nicht sichtbar sind. Dieses Ergebnis kann durch Warmauslagern bei Temperaturen über 50 °C erheblich beschleunigt werden.

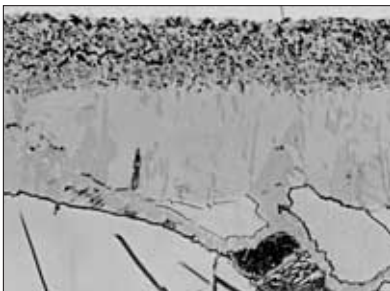


Bild 14 a: Typ 1, feine Streuporen, am Außenrand der VS saumartig konzentriert

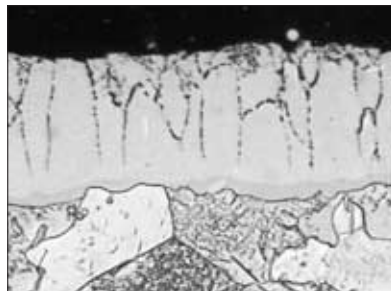


Bild 14 b: Typ 2, feine Poren, perl-schnurartig senkrecht zur Oberfläche angeordnet (Reineisen, Vergrößerung ~ 2000:1)



Bild 14 c: Grobe Streuporen, perl-schnurartig parallel zur Oberfläche angeordnet

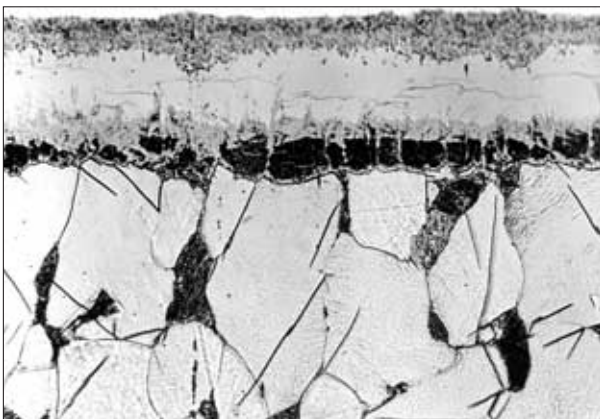


Bild 15: Braunit unter der Verbindungsschicht des Stahls C15 (gasnitrocarburiert bei 650 °C, langsam abgekühlt, Vergrößerung 1000:1)

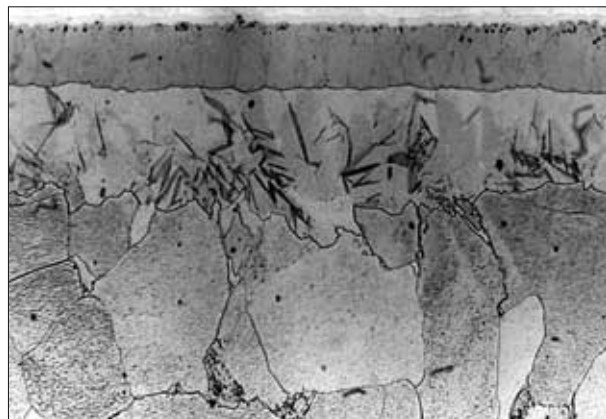


Bild 16: Austenit und Martensit unter der Verbindungsschicht des Stahls C15 (gasnitrocarburiert bei 650 °C, in Wasser abgeschreckt, Vergrößerung 1000:1)

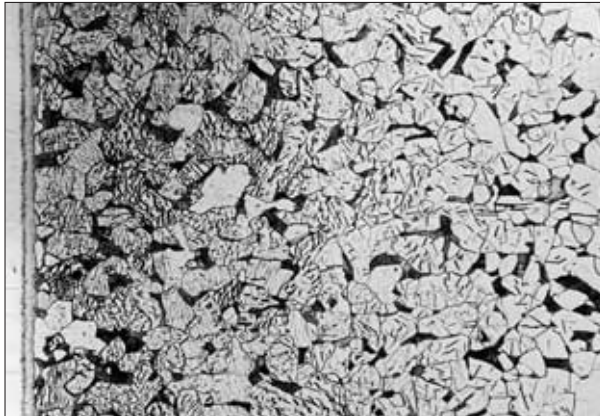


Bild 17: Stahl C15, normalgeglühter Ausgangszustand, nitrocarburiert, abgeschreckt in Wasser und bei 300 °C 30 min ausgelagert (Vergrößerung 100:1)

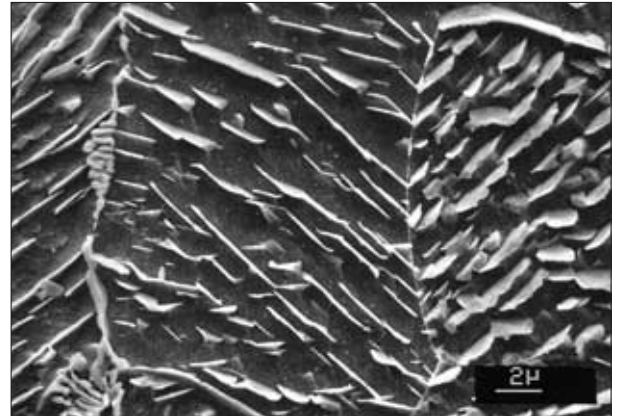


Bild 18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Stahls C15 nach einem Nitrocarburieren, Abschrecken in Wasser und Auslagern bei 250 °C für 2 h

Anstelle der α -Nitride entstehen größere und dadurch lichtmikroskopisch sichtbare γ -Nitride. In **Bild 17** ist dieser Zustand in geringer und in **Bild 18** in hoher (REM) Vergrößerung zu sehen. An der Breite des auch als „Nadelzone“ bezeichneten Bereichs kann näherungsweise die Eindringtiefe des Stickstoffs ermittelt werden.

Die Ausscheidungen erscheinen allerdings nur in der zweidimensionalen Abbildung nadelförmig. In Wirklichkeit handelt es sich um dreidimensionale, plättchenförmige und unebene Gebilde, wie bei der höheren Vergrößerung in Bild 18 zu erkennen ist.

Werden Stähle, die im Gefüge Ferrit enthalten (normalgeglüht),

nach dem Nitrocarburieren langsam abgekühlt, werden entsprechend dem mit abnehmender Temperatur verringerten Lösungsvermögen für Stickstoff, Nitride ausgeschieden. Diese erscheinen allerdings im Unterschied zum Auslagern größer und sind nur in geringerer Zahl vorhanden, vgl. **Bild 19**.

Im Unterschied zu den unlegierten Stählen treten bei den mit nitridbildenden Elementen legierten Stählen und unlegierten Stählen mit ferritfreiem Gefüge diese Ausscheidungen nicht auf. Stattdessen entstehen bereits während des Nitrierens/Nitrocarburierens lichtmikroskopisch nicht sichtbare Ausscheidungen von Chrom-, Alu-

minium-, Vanadium-, Molybdän- und anderen Nitriden. Dies reduziert den Korrosionswiderstand in der Diffusionsschicht, so dass dieser Bereich, wie bereits in Bild 7 zu sehen, infolge des stärkeren Ätzangriffs, im Lichtmikroskop dunkel erscheint. **Bild 20** zeigt hierzu die Aufnahme eines Werkzeugstahls, in der außerdem die in der Verbindungsschicht vorhandenen Carbide deutlich zu erkennen sind.

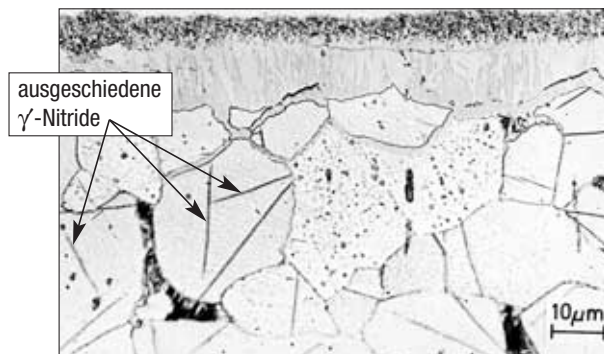


Bild 19: Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht des Stahls C15, nach dem Nitrocarburieren langsam abgekühlt



Bild 20: Randschicht des Stahls X165CrMoV12, salzbadnitrocarburiert, 570 °C, 2 h/Öl

5 Wirkung der Stickstoffanreicherung auf den Werkstoffzustand

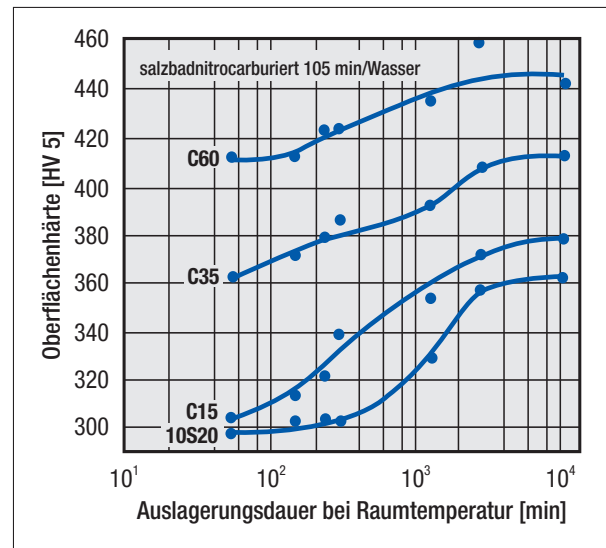
5.1 Härte und Härteprofil

Die Erhöhung des Stickstoffgehalts bewirkt eine Steigerung der Härte und der Festigkeit der Eisenwerkstoffe. Im Gegensatz zur martensitischen Härtung resultiert dies jedoch aus dem kristallographischen Aufbau der Verbindungsschicht und dem Mechanismus einer Ausscheidungshärtung durch die Nitride in der Diffusionsschicht. Die Veränderung ist an einer höheren Härte an der Oberfläche und am Rand aufgestickter Werkstücke deutlich messbar. Dabei ist zu beachten, dass wegen der Aushärtungsvorgänge bei unlegierten Stählen erst nach ca. acht bis zehn Tagen gemessen werden sollte, wie **Bild 21** zu entnehmen ist. Bei legierten Stählen dagegen kann dies unmittelbar nach dem Nitrieren/Nitrocarburieren vorgenommen werden, da die Ausscheidungshärtung – Ausscheidung von Nitriden – bereits während der Behandlung eintritt und sich auch beim Auslagern bei Raumtemperatur nicht mehr ändert.

Die Härte, gemessen im porenfreien Bereich der Verbindungsschicht, ermittelt bei Messungen im Querschliff mit Prüfkraften von 0,1 bis 0,2 N, beträgt bei unlegierten und niedrig legierten Stählen ca. 700 bis 800 HV und erreicht bei legierten Stählen Werte über 1000 HV. Im porösen Bereich ergeben sich weniger als 500 HV. Auslagern bei Raumtemperatur führt hier zu keiner Änderung.

Das Messen der Härte über den Werkstückquerschnitt ergibt Härteprofile analog zu denen randschicht- oder einsatzgehärteter Werkstücke. Hierbei ist nach DIN 50190-3 vorzugehen, wobei im Regelfall mit einer Prüfkraft von

Bild 21: Härteänderung unlegierter Stähle nach Nitrocarburieren und Abschrecken auf Raumtemperatur



4,981 N gemessen wird. Der Verlauf der Härte unterliegt folgenden Einflüssen:

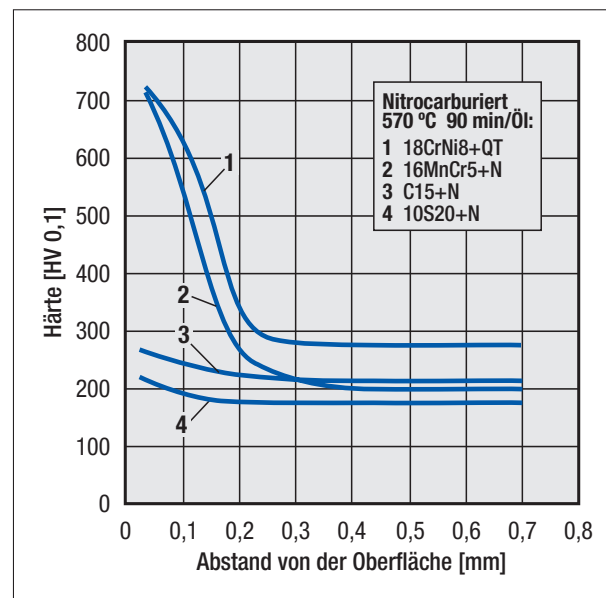
- Art und Menge der vorhandenen Legierungselemente; wobei Aluminium eine besonders starke Wirkung hat
- Temperatur beim Nitrieren/Nitrocarburieren
- Dauer des Nitrierens/Nitrocarburierens
- Gefügestand vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren
- Stickstoffangebot beim Nitrieren/Nitrocarburieren
- Art und Weise eines gegebenenfalls vorangegangenen Vergütens.

In den **Bildern 22 bis 24** sind einige Beispiele für Härteprofile von nitrierten und nitrocarburieren Stählen wiedergegeben.

Sie zeigen deutlich, dass die Werkstückrandschicht umso härter wird, je größer der Gehalt an Nitrid bildenden Legierungselementen ist. Parallel dazu wird der Gradient der Härteverlaufskurven steiler und die Nitriertiefe kleiner. Aluminium hat dabei einen besonders großen Einfluss.

Das erreichbare Härteprofil hängt davon ab, welche Menge an Legierungselementen tatsächlich für die Nitridbildung bereitsteht und nicht etwa schon in Form

Bild 22: Härteprofile unlegierter und legierter Einsatzstähle nach einem Salzbadnitrocarburieren



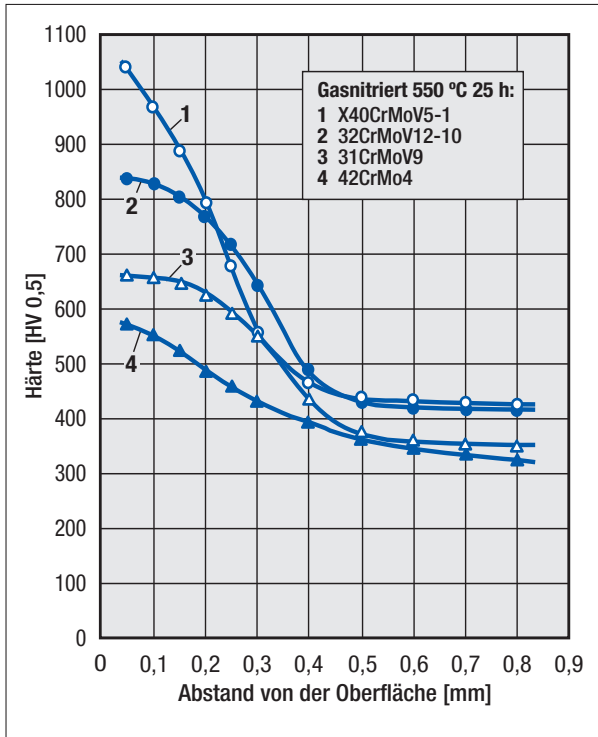


Bild 23: Härteprofile legierter Stähle nach einem Gasnitrieren

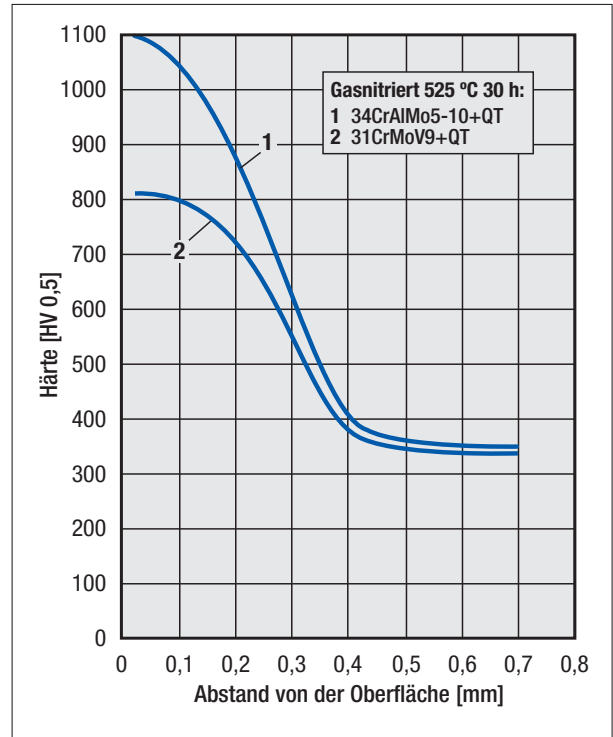


Bild 24: Härteprofile zweier typischer Nitrierstähle nach einem Gasnitrieren

von Carbiden abgebunden ist. Dies ist speziell dann relevant, wenn vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren ein Vergüten durchgeführt wird. Durch das Anlassen wird je nach Temperatur und Dauer ein mehr oder weniger großer Teil der Legierungselemente als Carbide abgebunden, so dass sie

nur noch begrenzt für die Bildung von Nitriden verfügbar sind.

Ein weiterer Einfluss auf das Härteprofil ist die Nitriertemperatur. **Bild 25** zeigt ein Beispiel dafür, wie durch eine höhere Nitriertemperatur die Randhärte verringert wird. Die Ursache hierfür ist in einer anderen Menge und Kon-

stitution der Nitridausscheidungen zu suchen.

Aus dem Härteprofil wird nach DIN 50190-3 für eine Grenzhärte, die im Regelfall auf 50 HV über der Ist-Kernhärte festgelegt ist, die Nitrierhärte, kurz: Nht, ermittelt, siehe **Bild 26**. Dies ist allerdings bei unlegierten Stählen wegen des sehr flachen Verlaufs der Härteprofile, vgl. Bild 22, un-

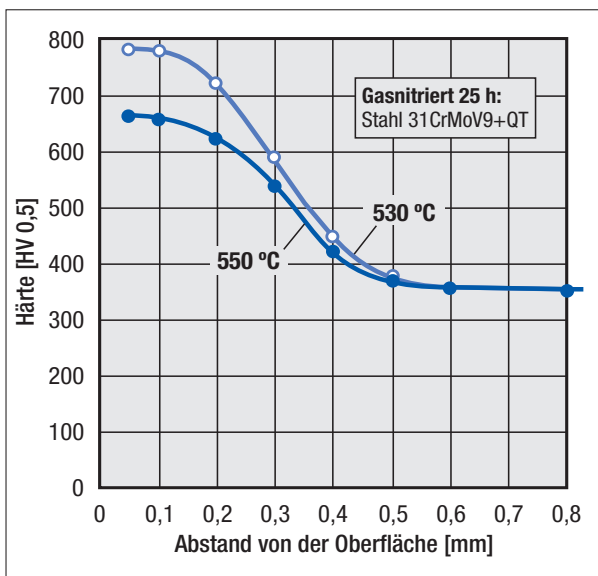


Bild 25: Einfluss der Nitriertemperatur auf die Randhärte

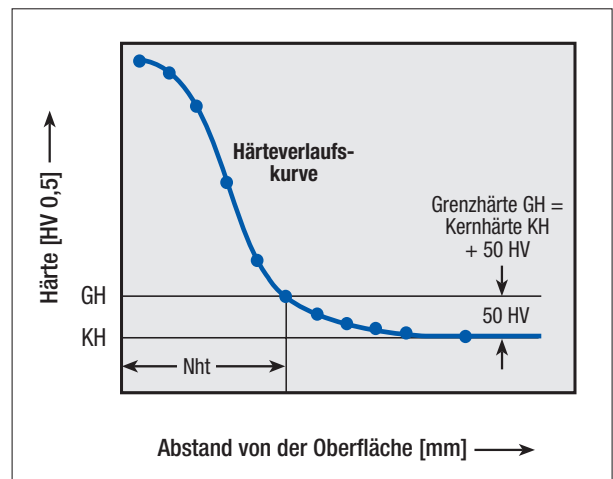


Bild 26: Ermittlung der Nht nach DIN 50190-3 aus dem Härteprofil

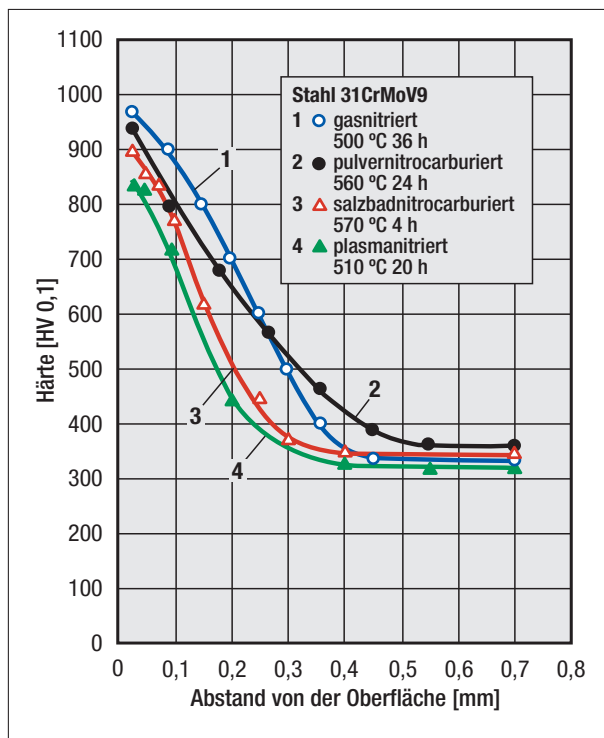


Bild 27: Härteprofile des Stahls 31CrMoV9 nach Nitrieren und Nitrocarburieren mit unterschiedlichen Verfahren

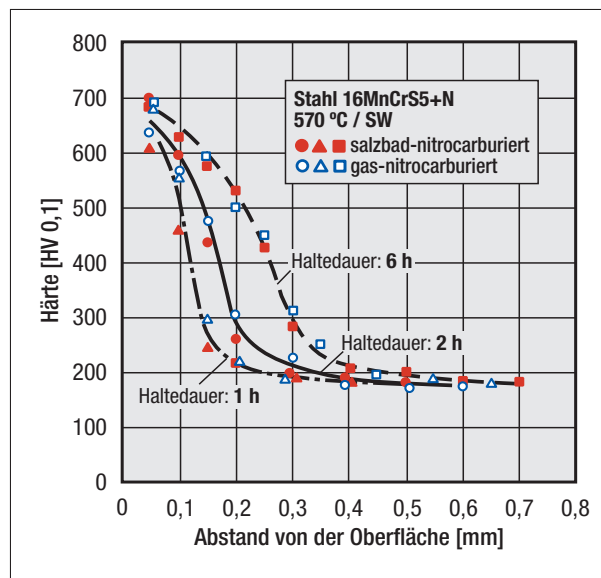


Bild 28: Einfluss der Haltedauer auf das Härteprofil beim Nitrocarburieren

Für den Härteverlauf ist es im Prinzip unerheblich, nach welchem Verfahren die Eindiffusion des Stickstoffs erfolgte. Durch entsprechende Modifikation der Behandlungsparameter Stickstoffangebot, Temperatur und Dauer lassen sich quasi deckungsgleiche Härteprofile und damit gleiche Nht-Werte erzielen. Vgl. **Bild 27**, in dem am Beispiel des Stahls 31CrMoV9 die nach unterschiedlichen Behandlungen erreichten Härteprofile gegenübergestellt sind. Die noch vorhandenen Unterschiede lassen sich durch eine bessere Abstimmung der Behandlungsparameter noch verringern.

Wie die Haltedauer beim Nitrocarburieren das Härteprofil beeinflusst, ist am Beispiel des Stahls 16MnCrS5 in **Bild 28** zu sehen: Eine längere Haltedauer verschiebt das Härteprofil und vergrößert die Nitriertiefe.

Bei den unlegierten Stählen wird das Härteprofil außer vom Ausgangszustand auch noch von der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst. Ein rasches Abkühlen (Ab-

schrecken) führt zu einem bei Raumtemperatur mit Stickstoff übersättigten Ferrit-Mischkristall mit dem oben beschriebenen Aushärtungseffekt beim Auslagern. Wird stattdessen langsam in mildem Öl, im Gas (z. B. Stickstoff oder Luft) oder im Ofen abgekühlt,

scheidet sich aus dem Ferrit eine das Lösungsvermögen übersteigende Menge Stickstoff in Form von γ' -Nitriden aus, siehe Bild 19. Die Härteprofile nach unterschiedlichem Abkühlen sind am Beispiel des Stahls C15 in **Bild 29** dargestellt.

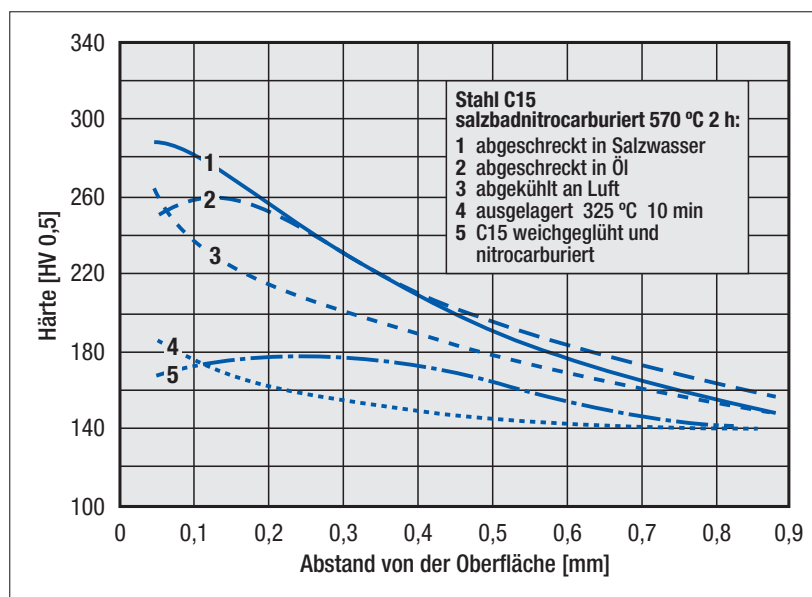
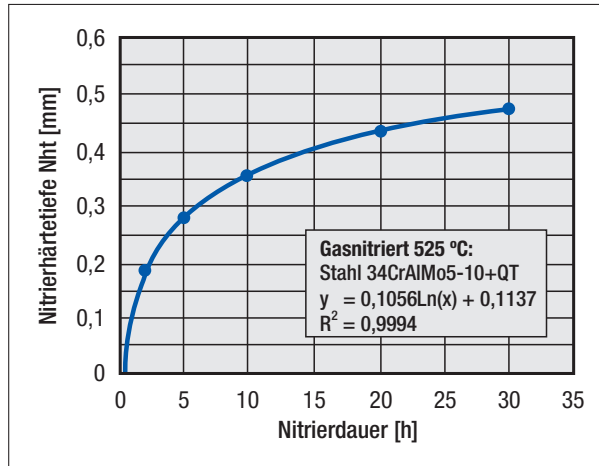


Bild 29: Einfluss des Abkühlens nach dem Nitrocarburieren auf das Härteprofil unlegierter Stähle am Beispiel des Stahls C15

Bild 30:
Zusammenhang
zwischen Nitrier-
härte tiefe Nht
und Nitrierdauer
beim Gasnitrieren
des Stahls
34CrAlMo5-10



Entnimmt man den Härteprofilen von Stählen, die unterschiedlich lange, aber ansonsten unter gleichen Bedingungen nitriert oder nitrocarburiert wurden, die Nht und stellt diese in Abhängigkeit von der Haltedauer, wird die in Kapitel 3 beschriebene Gesetzmäßigkeit für den Zusammenhang deutlich. Ein Beispiel dafür ist in **Bild 30** am Stahl 34CrAlMo5-10 zu erkennen, der bei 525 °C gasnitriert wurde.

Die unterschiedlich große Wirkung der verschiedenen Legierungselemente auf die Härtesteigerung lässt sich verdeutlichen, wenn die Härte in Abhängigkeit vom Gehalt an Legierungselementen dargestellt wird. Dies ist in **Bild 31** zu sehen. Dazu wurde Härteprofilen verschiedener, unter gleichen Bedingungen gasnitrierter Stähle, die Randhärte im Abstand von 0,05 mm von der Oberfläche entnommen. Außerdem wurde angenommen, dass die Nitrid bildenden Legierungselemente - der Norm DIN EN 10085 wurden dazu die mittleren Werte der chemischen Zusammensetzung entnommen - vollständig zur Nitridbildung zur Verfügung stehen und dass sie additiv wirken. Die eingezeichnete Schätzfunktion wurde ohne die beiden Werte der Nitrierstähle 34CrAlMo5-10 und 34CrAlNi7-10 berechnet.

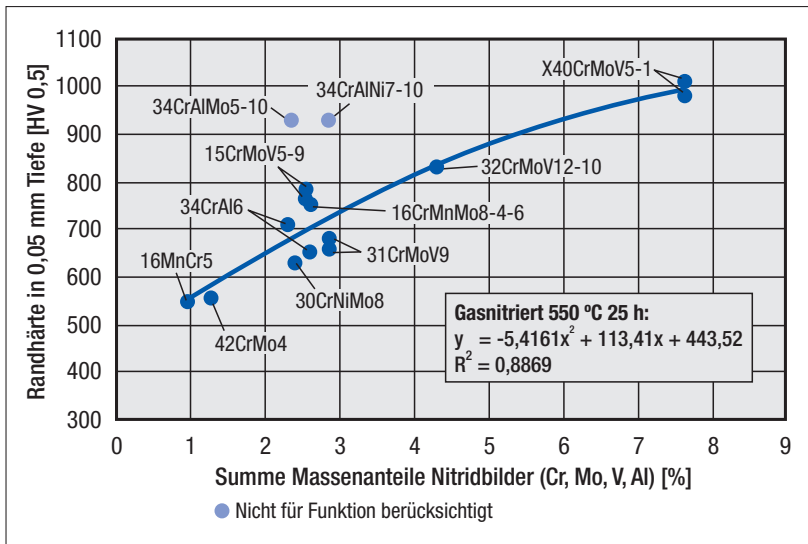
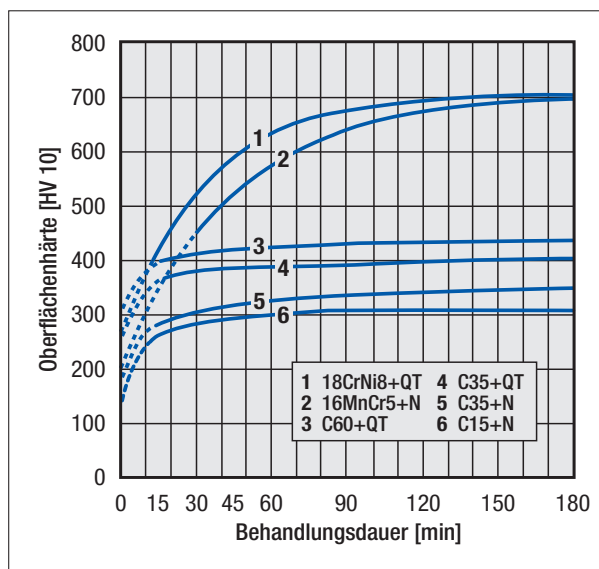


Bild 31: Zusammenhang zwischen den Nitridbildnern und der Randhärte verschiedener Stähle

Bild 32:
Einfluss der
Behandlungsdauer
auf die Oberflächen-
härte verschiedener
Stähle beim Salz-
badnitrocarburierten



Zum Ermitteln der Oberflächenhärte muss die Prüfkraft auf die Nitrierhärte tiefe gemäß DIN 6773 abgestimmt werden: Bei zu hoher Prüfkraft im Verhältnis zur Nht ergeben sich zu niedrige Werte, weil der verwendete Eindringprüfkörper nicht nur die härtere Nitrierschicht, sondern auch die weicheren darunter liegenden Bereiche erfasst. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass wegen des beschriebenen Alterungseffektes unlegierte Stähle erst nach acht bis zehn Tagen ihre „wahre“ Härte aufweisen. In den **Bildern 32 und 33** ist die Oberflächenhärte, gemessen mit HV 10, in Abhängigkeit von der Haltedauer

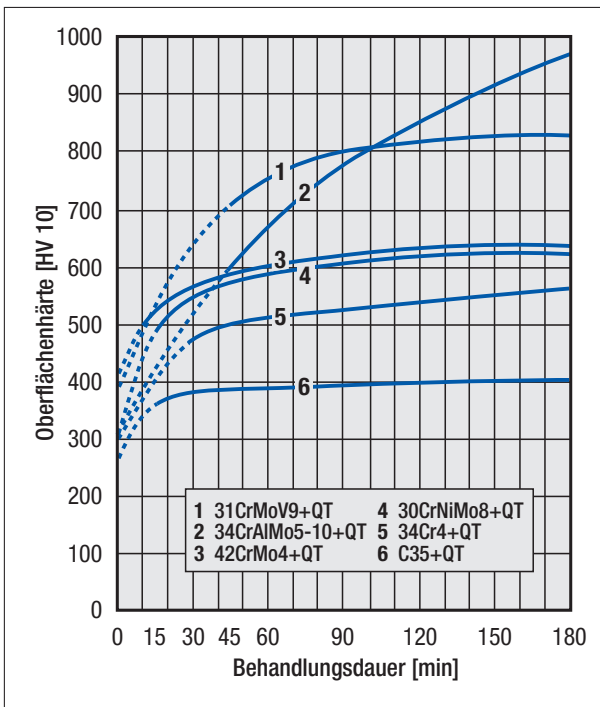


Bild 33: Einfluss der Behandlungsdauer auf die Oberflächenhärte verschiedener Stähle beim Salzbadnitrocarburieren

Stahlsorte	Härte in HV 10
Unlegierte Stähle	300 – 400
Legierte Einsatzstähle	600 – 700
Legierte Vergütungsstähle	500 – 650
Nitrierstähle	800 – 1100
Wälzlagerstahl	ca. 600
Ledeburitischer Kaltarbeitsstahl	ca. 1000
Warmarbeitsstähle	ca. 900
Schnellarbeitsstähle	1200 – 1400

Tabelle 2: Oberflächenhärte nach zweistündigem Nitrocarburieren

beim Nitrocarburieren wiedergegeben. Der Kurvenverlauf zeigt, dass die Oberflächenhärte bei den unlegierten Stählen bis zu einer Behandlungsdauer von rd. 60 min ansteigt, danach bleibt sie konstant. Bei den legierten Stählen erstreckt sich der Anstieg über eine Behandlungsdauer von 180 min.

Tabelle 2 enthält charakteristische Härtewerte für die verschiedenen Stahlgruppen nach einem zweistündigen Nitrocarburieren.

wiedergegeben, bei der die Durchmesseränderung zylindrischer Proben aus 16MnCr5 und C45 mit Abmessungen zwischen 10 und 100 mm Durchmesser beim Nitrocarburieren bis 3 Stunden ermittelt wurde. Die beiden oberen Linien entsprechen der mittleren Schichtdicke der VS beider Stähle, die beiden unteren der mittleren Durchmesserzunahme. Diese nimmt linear mit der Behandlungs-

dauer zu, und zwar beim Stahl 16MnCr5 wegen der geringeren Nitriertiefe etwas weniger als beim unlegierten Stahl C45. Aus dem Vergleich der beiden Größen ergibt sich, dass die Durchmesserzunahme etwa 50 % der jeweiligen mittleren Schichtdicke entspricht. Das heißt, bei einer Verbindungsschichtdicke von 10 Mikrometer ist eine Durchmesserzunahme von 5 Mikrometer zu erwarten.

5.2 Geometrie

5.2.1 Maße und Formen

Die Stickstoffanreicherung vergrößert das Volumen der Werkstückrandschicht, was sich zwangsläufig auf die Werkstückabmessungen auswirkt. Die Längenänderungen betragen jedoch im allgemeinen nur einige Mikrometer. Dies ist deutlich weniger als beim Härten, Einsatzhärten oder Randschichthärten. In **Bild 34** sind die Ergebnisse einer Untersuchung

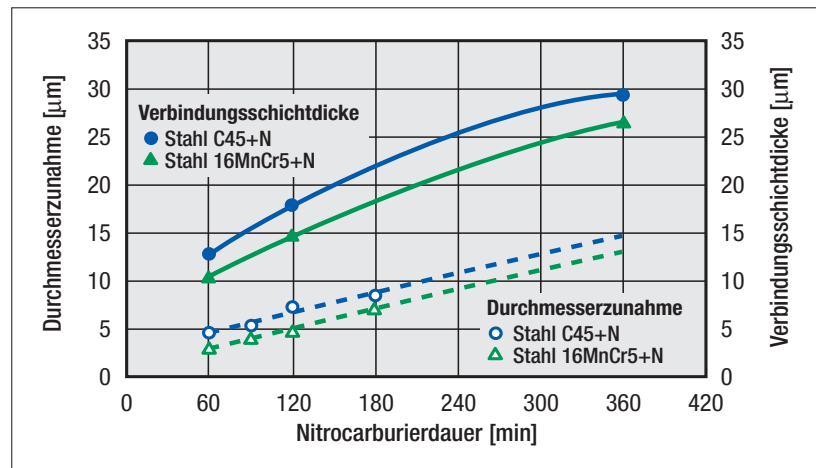


Bild 34: Einfluss der Nitrocarburierdauer auf das Wachstum des Durchmessers von Rundproben [4]

Die Maß- und Formänderungen sind jedoch größer und ungleichmäßiger, wenn

- beim Erwärmen auf und Abkühlen von Behandlungstemperatur im Werkstück größere Temperaturunterschiede zwischen Rand und Kern oder verschiedenen Werkstückbereichen auftreten, so dass auf Grund hoher innerer Spannungen plastische Verformungen entstehen;
- bei Behandlungstemperatur instabile Werkstoffzustände, z. B. gehärtete, einsatz- oder rand-schichtgehärtete oder vergütete Werkstücke, die nicht genügend hoch oder nicht lange genug angelassen wurden, nitriert/nitrocarburieren werden (diese erfahren dann beim Nitrieren/Nitrocarburieren ein Anlassen, was zu einer Volumenverkleinerung führt);
- Werkstücke nitriert/nitrocarburieren werden, die vom Ausgangsmaterial her oder durch das Bearbeiten (Zerspanen mit stumpfen Werkzeugen, Schweißen u. Ä.) mit Eigenspannungen behaftet sind;
- Werkstücke mit ungleichmäßiger Formgestaltung nitriert/nitrocarburieren werden, z. B. einseitig geschlossene Hülsen, Hebel, Zahnstangen;
- Werkstücke in verschiedenen Bereichen absichtlich oder unabsichtlich ungleichmäßig aufgestickt werden.

Dementsprechend ist es zweckmäßig,

- Eigenspannungen durch ein Spannungsarmglühen vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren zu reduzieren;
- gehärtete, einsatz- oder rand-schichtgehärtete Werkstücke vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren 30 °C oberhalb der vorgesehenen Nitrier-/Nitrocarburier-temperatur mindestens eine Stunde lang anzulassen;
- beim Salzbadnitrocarburieren die Werkstücke bei 350 bis 400 °C vorzuwärmen, um den

Einfluss einer gegebenenfalls zu raschen Erwärmung auszuschließen;

- kompliziert geformte Teile möglichst langsam abzukühlen;
- beim Chargieren darauf achten, dass alle Werkstückbereiche einer gleichmäßigen Wirkung des Behandlungsmittels ausgesetzt sind und gleichmäßig abkühlen.

Werden diese Grundregeln beachtet, kann mit geringen und reproduzierbaren Maß- und Formänderungen gerechnet werden. Diese können gegebenenfalls beim Fertigbearbeiten vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren vorgehalten werden.

Unvermeidbar ist die Formänderung an Werkstückkanten. Hier erfolgt die Stickstoffaufnahme von zwei Seiten, und die Eindiffusion ist tiefer. Dies führt im Regelfall zu einem Kantenaufwurf in der Größenordnung von einigen Mikrometern. **Bild 35** zeigt dies schematisch. Gegebenenfalls kann es zweckdienlich sein, an Kanten eine Fase anzubringen.

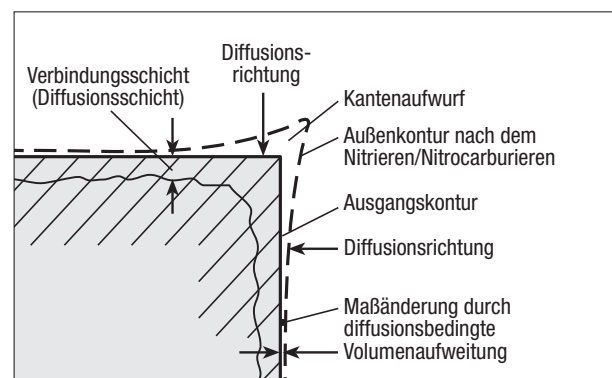
5.2.2 Oberflächenrauheit

Durch das Nitrieren/Nitrocarburieren wird die Werkstückoberfläche messbar aufgeraut. Dafür sind je nach Verfahren unterschiedliche Einflüsse maßgebend. Zum einen wachsen die Nitridkristallite auch einige Nano- bzw. Mikrometer aus der Werkstückoberfläche

heraus. Hinzu kommt die Rekristallisation der beim vorangegangenen Bearbeiten des Werkstücks verformten oberflächennahen Rand-schicht. Beim Salzbadnitrocarburieren in Salzschnmelzen werden außerdem sehr kleine Partikel aus dem porösen Bereich der Verbindungsschicht herausgelöst. Der Betrag, um den die Oberflächenrauheit vergrößert wird, richtet sich nach der Rauheit vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren: Je größer diese ist, umso mehr wird sie vergrößert. Im Allgemeinen muss bei einer Ausgangsrauheit von 0,5 bis 2 µm bei einer 10 bis 15 µm dicken Verbindungsschicht mit einer Zunahme von 1 bis 3 µm gerechnet werden. In **Bild 36** sind Ergebnisse eines Versuchs wiedergegeben, bei dem die Rautiefe R_t von Rundstäben aus C45 mit einem Durchmesser zwischen 5 und 100 Millimeter vor und nach einem Salzbadnitrocarburieren gemessen wurde. Die Oberflächen besaßen eine Rautiefe R_t zwischen 0,3 und 1,4 µm. Nach dem Nitrocarburieren wurde eine Rautiefe R_t zwischen 1,0 und 3,0 µm, mit Ausreißern bis 3,5 µm gemessen. Eine Korrelation mit der Abmessung der Versuchsteile war nicht festzustellen.

Wegen der relativ hohen Härte der Verbindungsschicht wirkt die aufgeraute Oberfläche in Verschleißsystemen wie eine Schleifscheibe. Werden nitrierte oder nitrocarburiierte Werkstücke mit weichen Gegenwerkstoffen (Lagermetalle, Kunststoffe, Gummi

Bild 35:
Entstehen eines
Kantenaufwurfs
beim Nitrieren/
Nitrocarburieren



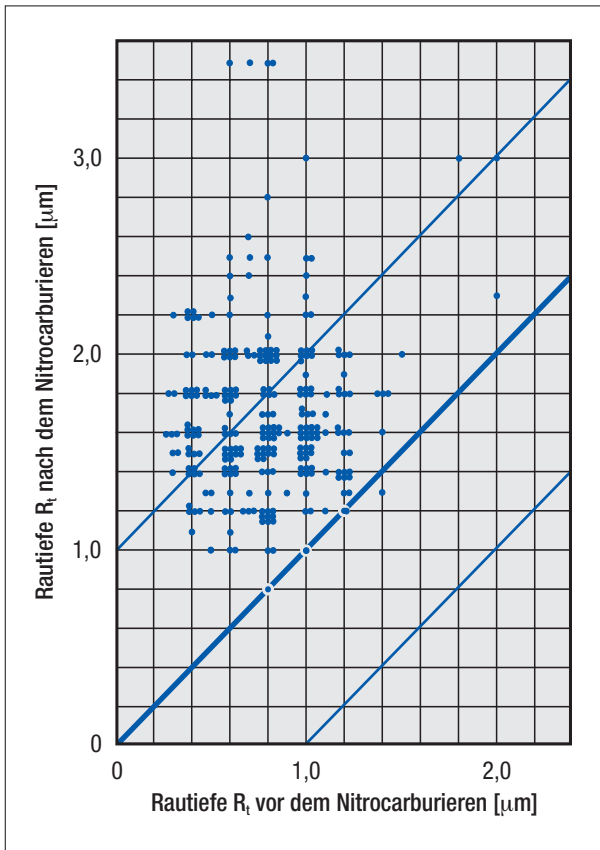


Bild 36:
Änderung der Rautiefe von Zylindern mit einem Durchmesser zwischen 5 und 100 mm aus C45+N durch Salzbadnitrocarburieren

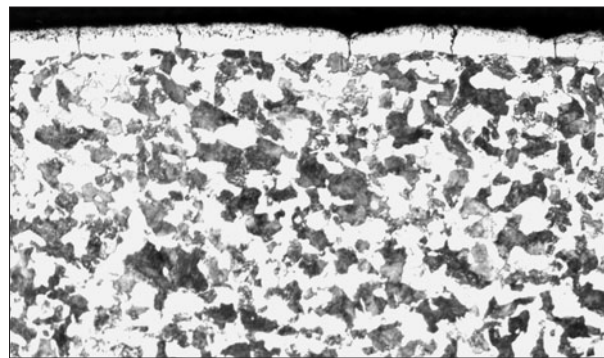


Bild 37: Risse in der Verbindungsschicht nach einem Glattwalzen (nach F. Hoffmann [5], Vergrößerung 500:1)

o. Ä.) gepaart, kann es notwendig sein, durch eine spanende Nachbearbeitung die Oberflächenrauheit zu verringern. Dies vergrößert auch generell den Tragflächenanteil aufeinander gleitender Flächen und wirkt sich positiv auf das Verschleißverhalten aus.

Wegen der relativ geringen Dicke der Verbindungsschicht darf allerdings das Nachbearbeiten nicht durch ein Schleifen erfolgen, da – ausgenommen das Ultrapräzisionsschleifen – die Spantiefe nicht in der erforderlichen Tiefe von weniger als 5 µm einstellbar ist und dementsprechend die VS mehr oder weniger abgetragen wird. Stattdessen kommen nur Feinstbearbeitungen wie Läppen, Polieren, Gleitschleifen, Superfinishen in Frage. Von einem Glattwalzen sollte abgesehen werden, da hierbei je nach Walzkraft in der VS Anrisse entstehen, siehe **Bild 37**.

6 Wirkung des Nitrierens/ Nitrocarburierens auf die Werkstückeigenschaften

6.1 Statische Festigkeit und Schwingfestigkeit

Entsprechend der Härteerhöhung in der aufgestickten Randschicht nimmt auch die Festigkeit zu. Dazu kommen ferner im Regelfall Druckeigenstressungen. Um-

gekehrt verringert sich dadurch das Formänderungsvermögen. Dabei wirken sich die Veränderungen in der Nitrierschicht auf das gesamte Werkstück aus. In **Tabelle 3** sind Ergebnisse von Zugversuchen mit normalgeglühten, vergüteten und nitrocarburierten Zugproben aus dem Stahl 34Cr4 mit 12 Millimeter Durchmesser wiedergegeben. Sie lassen erkennen, dass sich die Zugfestigkeit und die Streckgrenze nur wenig gegenüber dem normalgeglühten Zustand ändern.

Gefügezustand	Zugfestigkeit R_m in N/mm ²	Streckgrenze R_p in N/mm ²	Bruchdehnung Z in %	Bruchdehnung A_5 in %
normalgeglüht	660	377	54	26
vergütet	900	832	68	18
nitrocarburiert 90 min	682	–	31	18
nitrocarburiert 180 min	673	394	22	16

Tabelle 3: Ergebnisse von Zugversuchen am Stahl 34Cr4



Bild 38: Zugproben aus dem Stahl 34Cr4 mit unterschiedlichem Gefügezustand

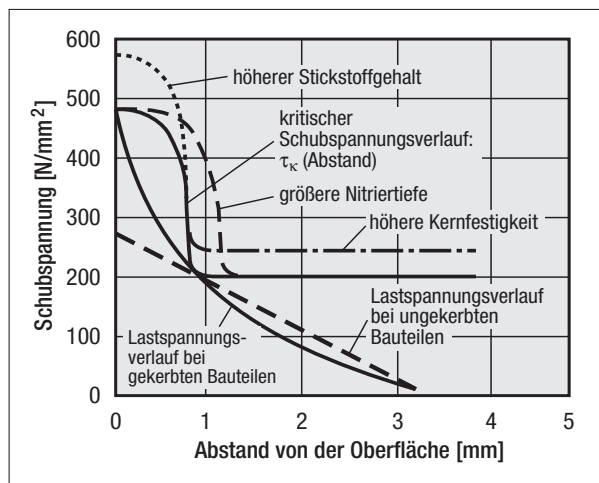


Bild 39: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Bauteilfestigkeit im nitrocarburierten Zustand und Beanspruchung durch Biegung (nach Krzyminski [6])

Die Brucheinschnürung und die Bruchdehnung dagegen werden deutlich verringert. Im Vergleich zum vergüteten Zustand ist die Steigerung der Festigkeit bei statischer Belastung allerdings so gering, dass daraus kein technischer Nutzen zu ziehen ist.

Das Aussehen der geprüften Zugproben lässt bei den beiden nitrocarburierten deutlich das verringerte Formänderungsvermögen erkennen (**Bild 38**). Außerdem ist die gesamte Oberfläche mit einer Vielzahl radialer Risse übersät. Hier spiegelt sich die geringe Zähigkeit der aufgestickten Randschicht, insbesondere der Verbindungsschicht, wider. Daraus resultiert, dass die Randschicht bei örtlicher Überbeanspruchung ohne nennenswerte Verformung spontan anreißen und sich der Riss rasch über den gesamten Querschnitt ausbreiten kann, wenn eine formändernde Belastung oder eine Beanspruchung unterhalb der Raumtemperatur auftritt.

Bei Kerbschlagbiegeversuchen, die häufig zur Beurteilung des Verhaltens der Werkstoffe und Werkstoffzustände bei hoher Formänderungsgeschwindigkeit herangezogen werden, zeigt sich ebenfalls der Versprödungseffekt: Der Übergang vom Verformungs- zum Spröd-

bruch wird in den Bereich oberhalb der Raumtemperatur verschoben. Bei unlegierten Stählen kann eine größere Zähigkeit durch rasches Abschrecken von Nitrier-/Nitrocarburiertemperatur und unmittelbar folgendes Auslagern bei Temperaturen über $100\text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden.

Im Unterschied zu statischen Beanspruchungen haben die Eigenschaften der Nitrierschicht für Wechselbeanspruchungen, insbesondere für gekerbte Bauteile, eine große technische Bedeutung. Die höhere Festigkeit und die Druckeigenspannungen in der Randschicht erhöhen die Schwingfestigkeit. Verantwortlich ist dafür im Wesentlichen die durch die Nitridbildung entstehende Ausscheidungshärtung. Die Nitride, aber auch der interstitiell gelöste Stickstoff, behindern das durch Verformungen hervorgerufene Gleiten von Versetzungen („innere Reibung“).

Die bisher bekannten Werte für die Erhöhung der Schwingfestigkeit liegen im Bereich von 20 bis 200 %. Sie hängen von der Art der Schwingbeanspruchung, der Form und Abmessung sowie dem Kerbfaktor des Bauteils, dem verwendeten Werkstoff und dessen Ausgangszustand sowie der Nitrier-/Nitrocarburiertemperatur ab.

Die höchsten Werte werden durch einen vergüteten Ausgangszustand und eine ausreichende Nitriertiefe (Nht) erreicht. In **Bild 39** ist ein Modell zur Erklärung der Zusammenhänge zwischen Schwingfestigkeit, Kernfestigkeit, Kerbwirkung und Nitriertiefe dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass das Werkstoffversagen bei ungekerbten Bauteilen durch Anrisse unterhalb der Oberfläche eintritt, solange eine kritische Belastung nicht überschritten wird. Die Belastbarkeit kann in diesem Fall durch eine höhere Kernfestigkeit gesteigert werden. Bei gekerbten Bauteilen kann die kritische Schubspannung sowohl an der Oberfläche als auch darunter überschritten werden. Im ersten Fall kann die Belastbarkeit durch die Verwendung legierter Stähle mit einem höheren Gehalt an Nitrid bildenden Legierungselementen, im zweiten Fall durch Erhöhen der Kernfestigkeit und/oder Vergrößern der Nitriertiefe erhöht werden.

Mit zunehmender Abmessung nimmt die Wirkung des Nitrierens/Nitrocarburiertens bei ungekerbten Bauteilen ab. Nach Untersuchungen von Koch [7] u. a. liegt bei Rundstäben die Grenze bei 200 mm Durchmesser. Bei gekerbten Proben ist auch bei die-

ser Abmessung noch eine deutliche Steigerung der Schwingfestigkeit zu erwarten [6, 8]. Liegt der Anrissbeginn unterhalb der Oberfläche, ist es zweckmäßig, die Nitriertiefe durch Verlängern der Behandlungsdauer zu vergrößern, liegt er an der Oberfläche, ist eine Querschnittsvergrößerung der bessere Lösungsansatz.

In **Bild 40** sind Werte der Dauerschwingfestigkeit salzbadnitrocarburierter Vergütungsstähle mit unterschiedlicher Kernfestigkeit dargestellt. Die Zunahme der

Dauerschwingfestigkeit ist deutlich zu erkennen. Noch höhere Werte der Schwingfestigkeit werden allerdings erst bei längerer Behandlungsdauer, d. h. größerer Nitriertiefe erzielt.

Je größer der Gehalt an Nitrid bildenden Legierungselementen ist, umso größer ist der Effekt des Nitrierens und Nitrocarburierens auf die Schwingfestigkeit. Die absolut höchsten Werte werden bei hochfesten Stählen mit hoher Kernfestigkeit ermittelt [11, 12]. In **Bild 41** sind entsprechende Werte dar-

gestellt. Bei Gusseisen und Temperguss kann ebenfalls mit einer Steigerung der Schwingfestigkeit gerechnet werden, bei Lamellengraphitguss dagegen nicht. Es fällt auf, dass die Steigerung der Schwingfestigkeit im Zeitfestigkeitsbereich relativ gering ist und die Grenzlinie, unterhalb derer mit Brüchen zu rechnen ist, flacher verläuft als z. B. nach einem Einsatzhärten. Es ist weiter zu beachten, dass auch noch bei Lastschwingspielzahlen oberhalb von 10^6 Brüche auftreten können.

Bei unlegierten Werkstoffen wird die optimale Schwingfestigkeit nur erreicht, wenn nach dem Nitrieren/Nitrocarburieren rasch auf Raumtemperatur abgekühlt wird, so dass der interstitiell gelöste Stickstoff in diesem Zustand verbleibt. Langsames Abkühlen oder Auslagern oberhalb $50\text{ }^\circ\text{C}$ führt dagegen nur zu einer geringen Steigerung der Schwingfestigkeit.

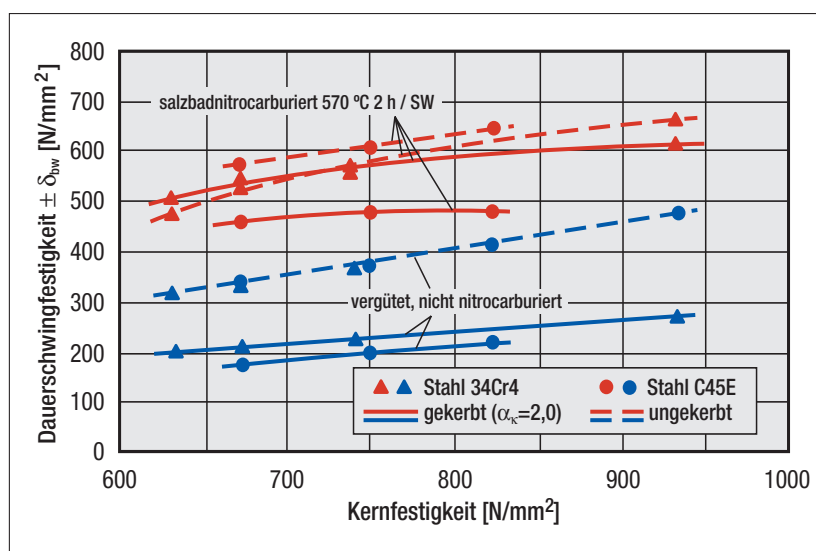


Bild 40: Dauerschwingfestigkeit vergüteter und nitrocarburierter Vergütungsstähle (nach J. Müller/H. Krzyminski [9], [10])

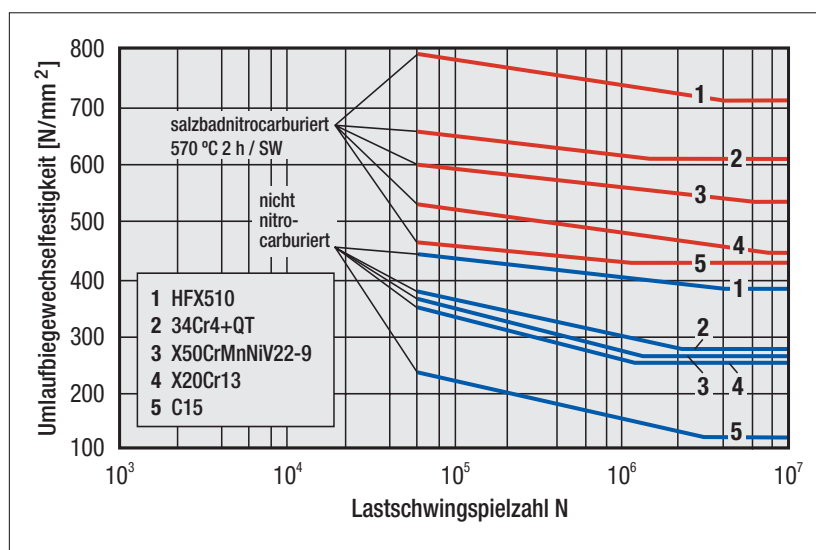


Bild 41: Umlaufbiegewechselfestigkeit verschiedener Stähle nach einem Nitrocarburieren (nach B. Finnern [11])

6.2 Verschleißverhalten

Die Nitrierschicht erniedrigt den Reibungskoeffizienten und die Adhäsionsneigung zu metallischen Verschleißpartnern, erhöht den Abriebwiderstand und die Festigkeit gegen Ermüdung durch Wechselverformungen. Hinzu kommt eine Verminderung der Reaktionsbereitschaft mit reaktiven Mitteln der Umgebung (Tribooxidation). Die Ursachen sind im spezifischen Aufbau der Verbindungsschicht, ihrem Stickstoffgehalt, ihrer relativ hohen Härte sowie der Härte und Festigkeit der darunter liegenden Diffusionsschicht begründet. Die Diffusionsschicht besitzt die Fähigkeit zur Verminderung von Adhäsion und Reibung sowie des Oxidationswiderstands in geringerem Maße als die Verbindungsschicht.

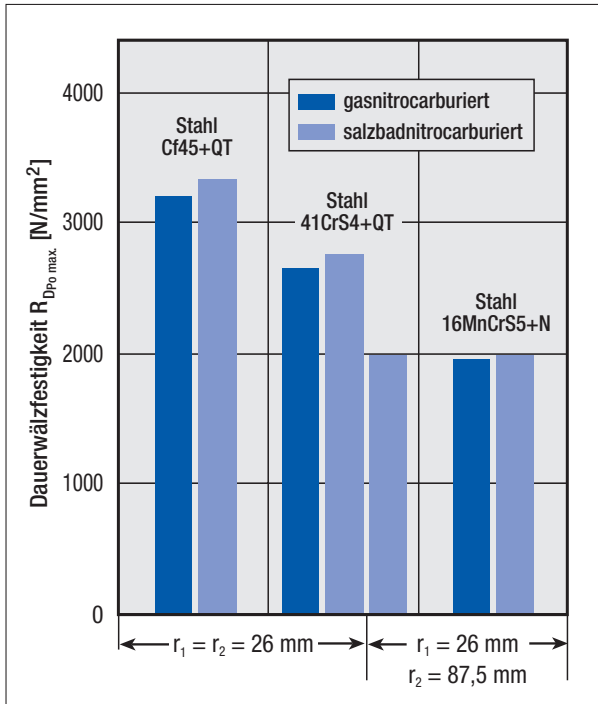


Bild 42: Dauerwälzfestigkeit ermittelt für 10^7 Überrollungen von nitrocarburierten Rollen mit 26 mm Durchmesser

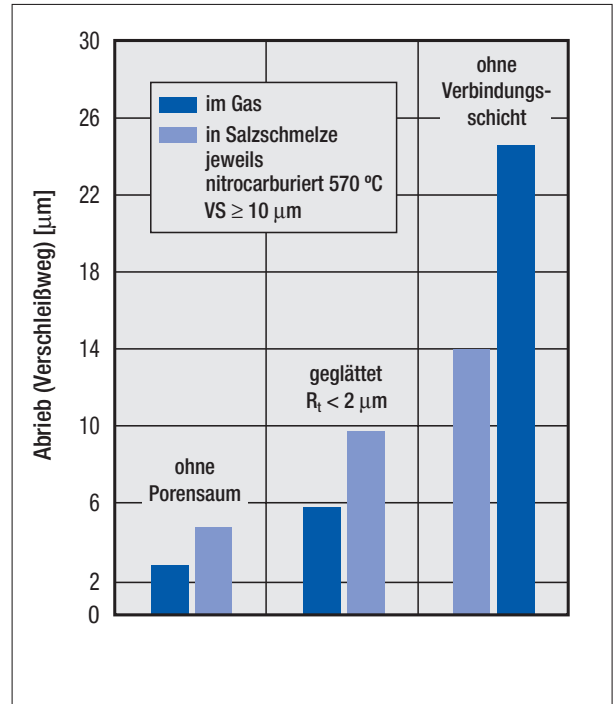


Bild 43: Verschleißverhalten von Scheiben (Stift-Scheibe-Tribometer), die nach dem Nitrocarburieren unterschiedlich nachbearbeitet wurden

Dafür ist sie maßgebend für einen höheren Wälzverschleißwiderstand, insbesondere wenn legierte Stähle benutzt werden. In diesem Fall ist auch ein hoher Widerstand gegen Abrasion zu erwarten. **Bild 42** gibt die Ergebnisse von Wälzverschleißversuchen mit drei verschiedenen Stählen wieder, die rd. 3 h lang nitrocarburiert wurden. Möglicherweise lassen sich durch Verwendung legierter Stähle und ein länger dauerndes Nitrieren ähnlich hohe Werte wie nach einem Einsatzhärten erreichen.

Die Porosität der Verbindungsschicht kann das Verschleißverhalten beeinträchtigen. Insbesondere Porenanordnungen in Form von parallel zur Oberfläche vorhandenen „Porenketten“, vgl. Bild 14, können den Verschleißwiderstand herabsetzen. **Bild 43** zeigt hierzu die Ergebnisse von Tribometerversuchen mit unterschiedlich nachbearbeiteten nitrocarburierten Proben. Aus ihnen geht hervor, dass durch das Entfernen des porösen Bereichs der Abrieb deutlich minimiert werden kann.

Unterschiedlich wird von der Fachwelt nach wie vor der Einfluss der Relation von ϵ - und γ' -Nitriden auf das Verschleißverhalten der Verbindungsschicht sowie ihres porösen Bereichs hinsichtlich seiner Bedeutung als potentielles Schmierstoffdepot beurteilt. Eindeutig ist jedoch, dass sich die positiven Wirkungen der Verbindungsschicht auch für Werkzeuge mit höheren Betriebstemperaturen nutzen lassen, da die Härte und die Verbindungsschicht bis ca. 500 °C erhalten bleiben.

6.3 Korrosionsverhalten

Die Bereitschaft der Oberfläche und der Randschicht von Bauteilen zu chemo-physikalischen Reaktionen mit einer korrosiven Umgebung wird durch die Nitrierschicht verringert. Die Verbindungsschicht leistet hierbei dem Korrosionsangriff einen wesentlich größeren Widerstand als die Diffusionsschicht, wie

dies auch auf den Gefügebildern in Kapitel 3 zu sehen ist.

Nach den praktischen Erfahrungen wird durch die Verbindungsschicht gegenüber Industrieklima und Salznebel eine äquivalente Resistenz wie von galvanisch aufgetragenen Schutzschichten erreicht. Gegenüber Säuren ist der Widerstand dagegen nicht so ausgeprägt. Es ist zu beachten, dass höher legierte Werkstoffe, insbesondere die rostbeständigen Stähle, durch das Aufsticken anfälliger gegenüber dem Korrosionsangriff werden, da z.B. das korrosionshemmende Chrom zu Nitrid abgebunden wird. Tribooxidation lässt sich jedoch wirkungsvoll mit Nitrierschichten bekämpfen.

7 Durchführung des Nitrierens und Nitrocarburierens

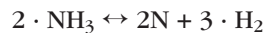
7.1 Allgemeines

Die derzeit industriell bewährten Verfahren zum Nitrieren und Nitrocarburieren sind in **Bild 44** zusammengestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass als Stickstoffspender flüssige, gasförmige und pulverförmige Mittel benutzt werden können.

7.2 Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren

Die Verwendung von Ammoniakgas als Stickstoffspender wurde für die industrielle Anwendung erstmals in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts für ein „verzie-

hungsfreies“ Verfahren als Alternative zum Einsatzhärten propagiert [13]. Ammoniak zersetzt sich thermisch bedingt, wobei die Oberfläche der aufzustickenden Werkstücke als Katalysator wirkt. Der frei werdende atomare Stickstoff („in statu nascendi“) diffundiert teilweise in die Werkstückrandschicht ein, teilweise wird er als molekularer Stickstoff Bestandteil der Ofenatmosphäre. Die Zersetzung des Ammoniaks findet außer an der Werkstückoberfläche auch an den Innenwänden des Ofens und an den Chargiervorrichtungen statt. Die dabei ablaufende Reaktion



bzw.



ist mit einer Verdopplung des Gasvolumens verbunden. In Abhängig-

keit von Temperatur, Begasungsrate, Druck und Oberfläche des Behandlungsgutes stellen sich ein bestimmter Ammoniak-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ein, wobei sich die Nitrierwirkung mit der Gaszusammensetzung ändert. Die Menge des eindiffundierenden Stickstoffs ist so gering, dass sie in der Stoffbilanz vernachlässigt werden kann.

Unter industriellen Bedingungen stellt sich ein Zersetzungs- oder Dissoziationsgrad des Ammoniaks ein, der meist zwischen 20 und 80 % liegt. Er kann im einfachsten Fall mit einer so bezeichneten Schüttelflasche gemessen werden. Dies ist ein verschließbarer, mit einer Skala versehener Glaskolben. Er wird mit dem ammoniakhaltigen Gas gefüllt und verschlossen. Danach wird ein angeschlossener zweiter, mit Wasser gefüllter Glaskolben geöffnet,

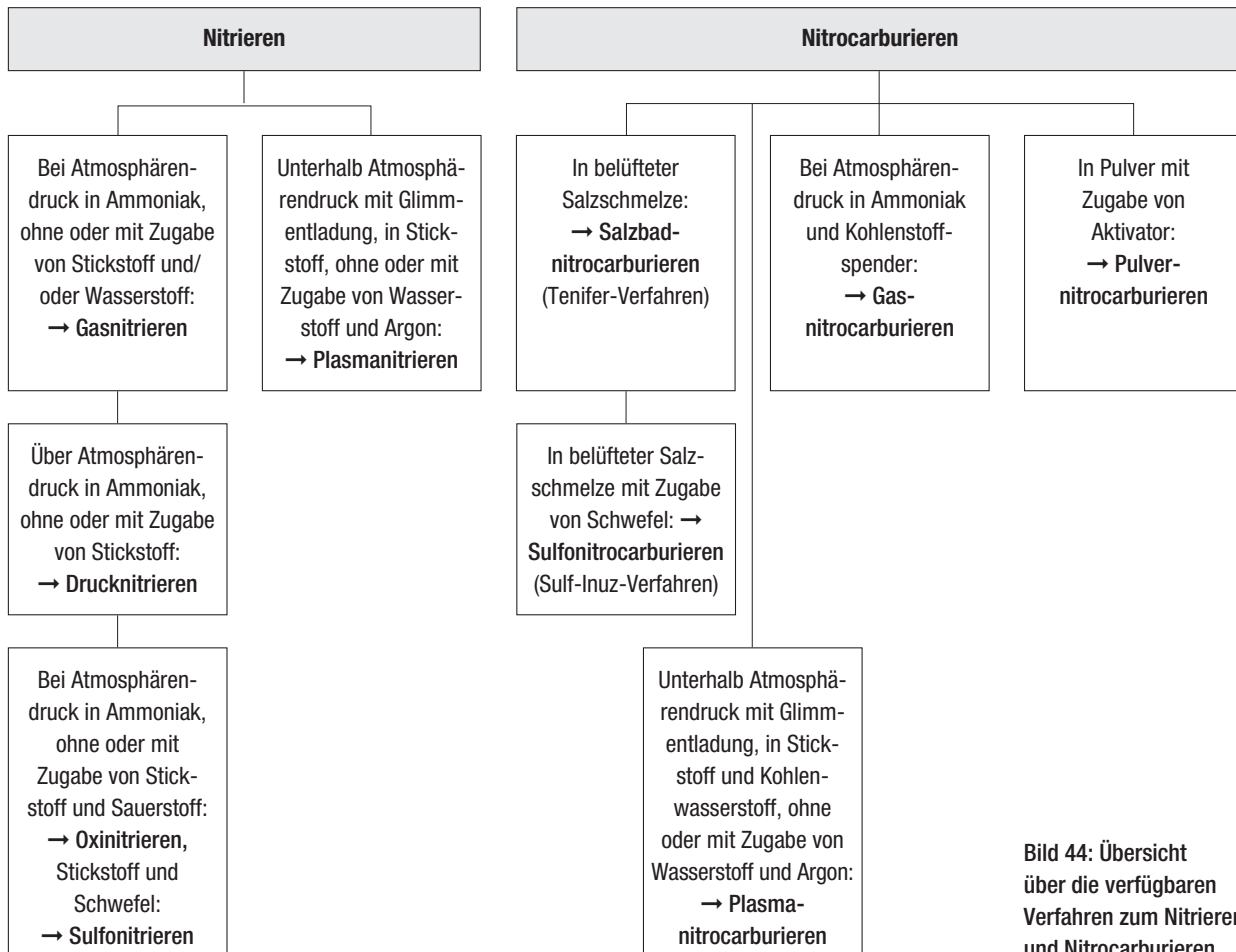


Bild 44: Übersicht über die verfügbaren Verfahren zum Nitrieren und Nitrocarburieren

so dass Wasser in den mit dem Gas gefüllten Behälter strömen kann und das Ammoniakgas als Ammoniumhydroxid löst. Ein Schütteln des Behälters unterstützt den Lösungsvorgang. Die für den Wasserstand abgelesenen Skalenteile sind ein Maß für den Ammoniakgehalt bzw. den Zersetzungsgrad β des untersuchten Gases:

$$\text{Dissoziationsgrad } \beta = \frac{\text{NH}_3 \text{ gemessen}}{\text{Ofengas} (= \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2)} \cdot 100 \%$$

Dies berücksichtigt jedoch nicht die Volumenverdopplung des Ammoniakanteils, der sich in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt hat. Der wahre Dissoziationsgrad α ergibt sich gemäß:

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{\text{NH}_3 \text{ gemessen}}{200 - \text{NH}_3 \text{ gemessen}} \cdot 100 \%$$

Darin sind die Ammoniakgehalte in Vol-% einzusetzen.

Das Messen mit der Schüttelflasche ist jedoch nicht kontinuierlich durchführbar, weshalb stattdessen die Infrarot-Absorptionsanalyse benützt werden kann. Dabei handelt es sich um ein Messgerät mit zwei Messkammern, durch deren eine das zu messende Ofengas geleitet und von einem Infrarotstrahl durchleuchtet wird. Dessen Intensität wird durch das Ammoniak geschwächt, und die Differenz der Intensität aus dem Vergleich mit einem Eichgas ergibt den Ammoniakgehalt in Vol-%. Statt des Ammoniakgehalts kann auch der Wasserstoffgehalt des Ofengases gemessen werden. Dazu wird die Wärmeabfuhr eines beheizten, vom Messgas umspülten Drahtes gemessen. Für eine andere Messmethode eignet sich ein Sensor, der aus einem für Wasserstoff semipermeablen Werkstoff besteht. Bei diesem stellt sich ein Wasserstoffpartialdruck-Gleichgewicht zwischen Außen- und Innenseite des Messrohrs ein. Der Sensor eignet sich auch für sauerstofffreie Atmosphären und soll nicht querempfindlich sein. Der Ammoniakgehalt in

Vol-% ergibt sich dann aus:

$$\text{Ammoniakgehalt} = \frac{75 - \text{Wasserstoffgehalt}}{75} \cdot 100 \text{ Vol-\%}$$

bzw. als Partialdruck:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0,75 - p_{\text{H}_2}}{0,75}$$

Ammoniakgehalt und Dissoziationsgrad sind zur Charakterisierung der Nitrierwirkung nur bedingt geeignet. Das Nitrieren und Nitrocarburieren verläuft überwiegend im Bereich der chemischen Verbindungsbildung. Anders als beim Aufkohlen, wo für die Reaktion des Gasaufkohlens bekanntlich eine funktionelle stetige Beziehung zwischen der Kohlenstoffkonzentration und dem Kohlenstoffpotenzial im Austenit von Null ausgehend bis zur Sättigungsgrenze besteht, sind die thermodynamischen Basisfunktionen beim Aufsticken noch nicht vollständig geklärt [14]. Aus diesem Grund steht der industriellen Praxis zur Prozessregelung kein Stickstoffpegel analog dem Kohlenstoffpegel zur Verfügung. Es ist stattdessen üblich, hierfür die so definierte Nitrierkennzahl K_N heranzuziehen. Sie ist aus der Zerfallsreaktion des Ammoniaks abgeleitet und ergibt sich nach

$$K_N = \frac{p_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}} \quad (\text{Druck}^{-1/2})$$

aus dem Partialdruckverhältnis der in der Ofenatmosphäre vorhandenen Komponenten Wasserstoff und Ammoniak. Mit steigendem Betrag der Nitrierkennzahl nimmt die Nitrierwirkung zu. Dies kann dazu benutzt werden, um bei gegebener Temperatur und gegebenem Ofendruck die Nitrierwirkung zu regeln und damit die Zusammensetzung bzw. den Aufbau der Nitrierschicht zu beeinflussen. Hinweise auf die sich in Abhängigkeit von der Nitrierkennzahl einstellende Zusammensetzung können dem Diagramm in **Bild 45** [15] entnommen werden.

Der Ammoniakgehalt im Ofengas kann durch Zugabe von Wasserstoff oder Stickstoff verdünnt werden. Rein rechnerisch verringert sich dadurch im Fall der Wasserstoffzugabe die Nitrierkennzahl und vergrößert sich durch Stickstoffzugabe. Trotzdem nimmt in beiden Fällen die aufstickernde Wirkung ab. Dies erklärt sich daraus, dass die Nitrierkennzahl nur unter bestimmten Bedingungen ein Maß für die Nitrierwirkung ist.

In der Praxis wird aus Sicherheitsgründen anstatt Wasserstoffs meist Ammoniakspaltgas, bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff, benutzt. Wird die dem Ofengas zugesetzte Gasmenge Stickstoff oder Spaltgas gemessen, so lässt sich auf der Basis der Wasser-

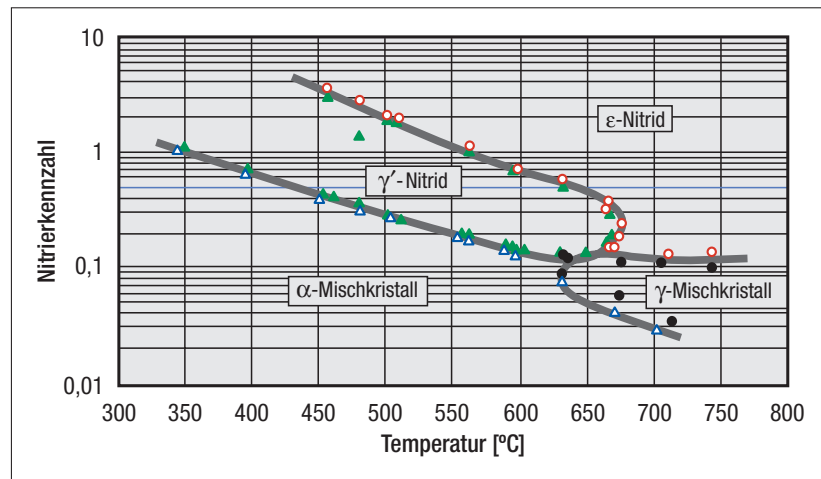


Bild 45: Zusammenhang zwischen Nitrierkennzahl, Temperatur, Mischkristall- und Nitridphasen (berechnet mit den Daten von E. Lehrer [15])

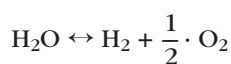
stoffmessung die Nitrierkennzahl und damit die Aufstickungswirkung regeln. Dies ist z. B. angebracht, wenn eine möglichst große Nitriertiefe bei möglichst dünner Verbindungsschichtdicke erreicht werden soll.

In **Bild 46** ist das auf den Daten des Diagramms in Bild 45 basierende Temperaturgebiet auf den für das Nitrieren relevanten Bereich eingeschränkt, und in die Existenzbereiche der Nitridphasen sind die mit den Daten von [16] berechneten Stickstoffgehalte eingetragen.

Bei der Anwendung der Bilder 45 und 46 sollte allerdings beachtet werden, dass die Bilder auf Versuchen basieren, die unter Normaldruckverhältnissen in reinen Ammoniak-Wasserstoff-Gemischen durchgeführt wurden. Als Substrat wurde dabei eine dünne Schicht Reineisen benutzt. Dies unterscheidet sich deutlich von technischen Nitrierprozessen, bei denen die Ofenatmosphäre auf Grund der thermischen Ammoniakspaltung neben Ammoniak immer auch einen entsprechenden Anteil Stickstoff enthält. In der Praxis werden zudem Werkstoffe verwendet, die sich in ihrer Zusammensetzung, und Werkstücke, die sich in ihrer Geometrie von den oben beschriebenen Versuchen erheblich unterscheiden. Außer-

dem erfolgte der Nachweis der verschiedenen Mischkristall- und Nitridphasen durch Messen der Änderung der magnetischen Eigenschaften, nicht durch Analyse des Stickstoffgehalts. Schließlich muss noch berücksichtigt werden, dass die dargestellten Zusammenhänge nur auf die äußerste Randschicht bezogen werden dürfen.

Eine Variante des klassischen Gasnitrierens ist das Oxinitrieren. Hierbei wird dem Ofengas während des Nitrierens ein Sauerstoffspender in Form von Luft oder Wasser zugegeben. Bei Anwesenheit von Wasser ergibt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfs die Reaktion:



Hieraus lässt sich die Oxidationskennzahl K_{O} ableiten:

$$K_{\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Zur Bestimmung der Oxidationskennzahl aus dem Sauerstoffgehalt eignen sich Sauerstoffsonden (Festkörperelektrolyt auf der Basis von Zirkondioxid, wie er auch beim Gasaufkohlen benutzt wird). An diesen entsteht eine Zellspannung, aus der die Oxidationskennzahl ermittelt werden kann:

$$K_{\text{O}} = \exp \left[23,148 \cdot \frac{572 - U}{T} - \frac{143339}{T^2} - 2,753 \right]$$

Für hochlegierte Stähle mit ihrer bekannten Neigung zur Oberflächenpassivierung hat sich dieses Oxinitrieren in der Praxis bewährt [18, 19]. Es wird empfohlen, eine Oxidationskennzahl z. B. für rostfreie Stähle dicht oberhalb der Oxidationsgrenze des reinen Eisens – ca. 0,3 – einzustellen. Für unlegierte Stähle sollte K_{O} unterhalb dieser Grenze liegen, da sonst Fe_3O_4 -Schichten („Magnetit“) entstehen, welche die Stickstoffaufnahme stattdessen behindern können.

In jeder Ofenatmosphäre ist zwar unter Normaldruckverhältnissen immer auch Luftsauerstoff vorhanden. Dies ergibt sich durch Undichtheiten des Ofens wie auch durch Feuchtigkeit im Ammoniak. Jedoch erscheint es im Interesse eines ungestörten Prozesses zweckmäßig, den Sauerstoffpartialdruck über die Oxidationskennzahl zu regeln. Es ist allerdings zu beachten, dass die Oxidationskennzahl und die Nitrierkennzahl nicht unabhängig voneinander geregelt werden können. Eine Änderung von K_{O} bedeutet immer auch eine solche von K_{N} .

Eine weitere Möglichkeit besteht im Messen des Sauerstoffpartialdrucks und dem Vergleich mit dem Zustand des Ofengases, in dem das vollständige Dissoziationsgleichgewicht (= Äquilibrium) des Ammoniaks hergestellt wird [16, 17, 21, 22]. Aus der Differenz der Messsignale lassen sich sowohl die Oxidationskennzahl als auch die Nitrierkennzahl bestimmen. Derartige Sonden werden als QE-Sonden und der Sensor wird als Nitriersensor bezeichnet. Der zahlenmäßige Zusammenhang wird durch die Gleichung

$$U = 0,00995 \cdot T \cdot \lg \left(1 + 1,5 \cdot \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}} \right) \text{ mV}$$

gegeben [16, 17]. In **Bild 47** sind das Prinzip und das Aussehen eines derartigen Nitriersensors zu sehen.

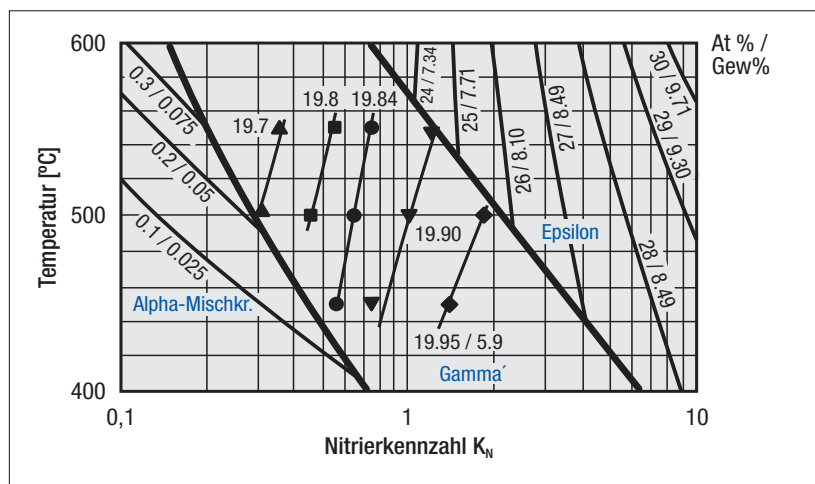


Bild 46: Zusammenhang zwischen Temperatur und Nitrierkennzahl mit den Iso-Konzentrationslinien für die Stickstoffkonzentration (nach K.-H. Weissohn [17])

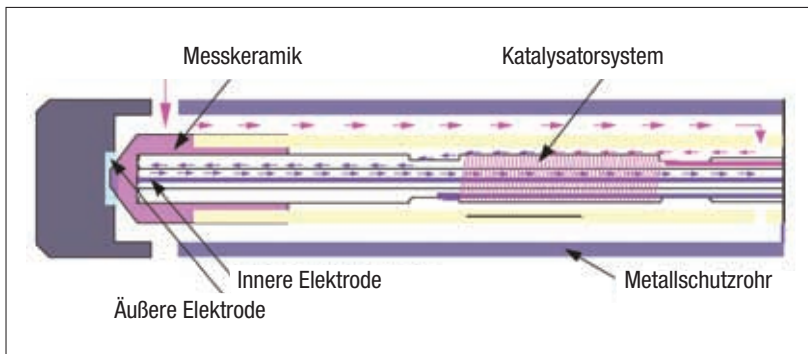


Bild 47: Prinzip des Nitriersensors (Processelectronic)

Das Nitrieren kann mit zeitlich gleichbleibender oder variabler Nitrierkennzahl durchgeführt werden. Es kann zweckmäßig sein, den Nitrierprozess mit einer großen Nitrierkennzahl zu beginnen und diese nach einer bestimmten Dauer durch Änderung der in den Ofen eingeleiteten Gase zu verringern („Zweistufen“-Prozess). Damit lässt sich beispielsweise das Dickenwachstum der Verbindungsschicht beeinflussen.

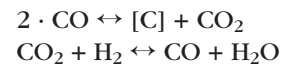
Eine Variante des klassischen Gasnitrierens bei Atmosphärendruck besteht darin, eine druckdichte Retorte zu verwenden, diese auf einen Druck von ca. 20 bar mit Ammoniak zu füllen und zu schließen und dann den Prozess ohne Gasaustausch zu betreiben → Drucknitrieren [24].

Beim Plasmanitrieren dient Stickstoff als Stickstoffspender. Die Werkstücke sind an eine Kathode und die Ofen- oder Retortenwand an eine Anode angeschlossen. Der Ofenraum wird bis auf weniger als 10 mbar evakuiert, zwischen Anode und Kathode eine Spannung von einigen hundert Volt angelegt und mit einem konstanten oder pulsierenden Gleichstrom mit einer Stromstärke von ca. 10 A eine Glimmentladung in unmittelbarer Nähe der Werkstückoberfläche erzeugt. Vorzugsweise werden heute jedoch Plasmageneratoren verwendet, die einen pulsierenden Strom liefern. In dieser Glimmentladung werden der molekulare - und ansonsten bei Nitriertemperatur

inerte - Stickstoff ionisiert und die Stickstoffionen auf die Werkstückoberfläche gelenkt, wo sie absorbiert werden. Das Stickstoffangebot wird über das Verhältnis der zugegebenen Gase Stickstoff und Wasserstoff (und gegebenenfalls Argon), die Temperatur, den Druck im Ofenraum und das Tastverhältnis geregelt (Verhältnis der Dauer eines Pulses zur Dauer der nachfolgenden Pause). Höhere Stickstoffanteile entsprechen einer größeren Nitrierkennzahl.

Zum Nitrocarburieren werden der Ofenatmosphäre Kohlenstoffspender, z.B. Kohlendioxid oder Exogas (geschützte Bezeichnung für diese Verfahrensweise (Fa. Aichelin) ist der Name „Nitroc-Verfahren“), Endogas (geschützte Bezeichnung für diese Verfahrensweise (Fa. Ipsen) ist der Name „Nikotrieren“) oder beide Gase zeitlich nacheinander zugegeben. Bei Endogas handelt es sich um das auch beim Aufkohlen als Trägergas verwendete Basisgas mit einem Kohlenmonoxidgehalt zwischen 20 und 24 Vol-%. Exogas kann anstelle von Kohlendioxid verwendet werden, wenn es ca. 5 bis 10 Vol-% Kohlendioxid enthält. Dies bewirkt eine Aufkohlung der Werkstückrandschicht bzw. eine bevorzugte Bildung des ε-Nitrids in der Verbindungsschicht. Die Aufkohlung bleibt allerdings wegen der verhältnismäßig niedrigen Prozesstemperatur auf den Bereich der Verbindungsschicht beschränkt. Je nachdem, ob CO oder CO₂ als

Zusatzgas benutzt wird, findet in der Ofenatmosphäre die Boudouard'sche Reaktion oder die heterogene Wassergas-Reaktion statt, die beide jeweils im Gleichgewicht stehen:



Die daraus abgeleiteten Aufkohlungs- oder Kohlungs-Kennzahlen K_C lauten:

$$K_C^w = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{und} \quad K_C^B = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Die beiden Kohlungskennzahlen lassen sich über die Reaktionskonstanten der beiden Reaktionen ausrechnen. Aus der gemessenen Zellspannung ergibt sich die Kohlungskennzahl:

$$K_C = \exp \left[23,148 \cdot \frac{1452,8 - U}{T} + \frac{168561}{T^2} - 11,042 \right]$$

Es ist nicht üblich, beim Nitrocarburieren die Nitrierkennzahl zu variieren.

Auch das Nitrocarburieren kann als Plasmanitrocarburieren durchgeführt werden. Als Kohlenstoff spendende Komponente wird üblicherweise Methan oder Erdgas verwendet. Die Parameter für die Regelung der Glimmentladungsparameter entsprechen denen des Plasmanitrierens.

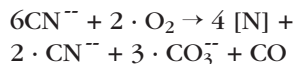
Zum Nitrieren und Nitrocarburieren werden elektrisch beheizte, gasdichte Topf-, Glocken-Retorten- oder Haubenöfen sowie Kammeröfen mit einer Retorte benutzt. Das Ammoniakgas durchströmt den Ofenraum in einer Menge, die so bemessen ist, dass ein ausreichender Austausch des verbrauchten Gases stattfindet. Zweckmäßig ist der Einbau eines Leitzylinders und eines Umwälzers, um eine gleichmäßige und unbehinderte Durchströmung des Ofengases durch das Behandlungsgut zu gewährleisten.

Soweit legierte Stähle nitriert oder nitrocarburiert werden, genügt eine Gasabkühlung. Werden jedoch unlegierte Stähle behandelt

und wird eine hohe Festigkeit erwartet, ist ein Abschrecken in Öl, Wasser oder anderen geeigneten Flüssigkeiten erforderlich. Hierauf ist die Beschaffung der jeweiligen Anlage entsprechend abzustimmen.

7.3 Salzbadnitrocarburieren

Als flüssige Stickstoffspender stehen Salzschnmelzen zur Verfügung. Diese enthielten ursprünglich ca. 50 % Natrium- und Kaliumcyanid. Die Salzschnmelzen werden vorzugsweise in Titantiegeln betrieben und elektrisch von außen beheizt. Um ein ausreichendes Stickstoffangebot zu erhalten, wird durch ein Belüftungsrohr Luft in die Salzschnmelze eingeleitet, wodurch sich ein Teil des Cyanids in Cyanat umsetzt gemäß der Reaktionsgleichung:



Das Cyanat liefert schließlich durch Zerfall Stickstoff und Kohlenstoff für die Eindiffusion in die Werkstückrandschicht. Das bedeutet, dass das Behandeln in Salzschnmelzen grundsätzlich ein Nitrocarburieren darstellt.

Da sich also ein Teil des Cyanids verbraucht, ist es erforderlich, die Salzschnmelze zu regenerieren. Dies erfolgt durch Ausschöpfen von Altsalz und Nachfüllen von Frischsalz. Die relativ hohen Cyanidgehalte des Altsalzes führten zu Problemen mit einer umweltgerechten Entsorgung (Salzabfälle werden vom Salzlieferanten zurückgenommen und umweltgerecht deponiert). Aus diesem Grunde wurden Salzschnmelzen auf Cyanatbasis entwickelt, aus denen zum Regenerieren kein Altsalz mehr ausgeschöpft, sondern nur noch ein Regenerator (TFI-Verfahren) zugegeben werden muss. Dieser lässt sich mit entsprechenden Dosiervorrichtungen kontinuierlich zugeben, so dass das Stickstoffangebot in gleicher Höhe erhalten bleibt. Derzeit werden

nahezu ausschließlich solche Salzschnmelzen verwendet.

Wichtig für eine gleichbleibende Qualität der Verbindungsschicht mit nicht zu hoher Porosität ist die Kontrolle der Salzschnmelzen auf Verunreinigungen durch eingeschleppte Metallspäne, Nichteisenmetallreste, Sand (Gusschutt von Gussteilen) oder Schwefel enthaltende Kühlschmierstoffe sowie durch die Reaktionsprodukte in der Salzschnmelze. Der Gehalt an gelöstem Eisen sollte unterhalb von 0,20 Masse-% Eisen, bestimmt als $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, liegen. Auch der Cyanatgehalt sollte in ausreichenden Zeitabständen kontrolliert werden. Die Betriebstemperatur sollte 600 °C nicht überschreiten, um eine Beeinträchtigung der Salzschnmelze und Lebensdauerverkürzung des Titantiegels zu vermeiden. Damit die Temperatur der Salzschnmelze beim Einbringen einer neuen Behandlungscharge nicht zu stark abfällt, hat es sich als zweckdienlich erwiesen, das Behandlungsgut auf Temperaturen von 250 bis 350 °C vorzuwärmen.

Nach dem Salzbadnitrocarburieren kann in Öl, Wasser oder Heißwasser oder anderen geeigneten Abschreckmitteln wie auch in speziellen Behältern im Gas oder im Unterdruckbereich abgekühlt werden.

In Frankreich werden teilweise Salzschnmelzen benutzt, die zusätzlich Alkalisulfat enthalten, so dass auch eine Eindiffusion von Schwefel und damit die Bildung von Eisensulfid im äußersten Bereich der Verbindungsschicht möglich ist („Sulfonitrocarburieren“).

7.4 Pulvernitrocarburieren

Zum Nitrocarburieren werden pulverförmige bzw. körnige Mittel auf der Basis von Calciumcyanamid, dem ein Aktivator zugegeben wird, verwendet. Die zu behandelnden Werkstücke werden in Kästen gestellt oder gelegt, mit dem Pulver und dem Aktivator (Verhältnis Pul-

ver zu Aktivator = 7:1) umgeben und mit einem Deckel geschlossen. Die Kästen können in Kammeröfen ohne erforderliche Schutzatmosphäre auf die übliche Behandlungstemperatur von 570 bis 580 °C erwärmt werden. Dabei entwickelt sich aus dem Pulver ein Gasgemisch, das Ammoniak und Kohlendioxid enthält. Das Verfahren eignet sich besonders für großvolumige Werkstücke wie z. B. Werkzeugformen, wird jedoch derzeit industriell kaum noch angewendet.

8 Vorbehandeln und Vorbereiten der Werkstücke

8.1 Vorbehandlung

Das Vorbehandeln bzw. Vorbereiten der Werkstücke dient dazu, unerwünschte Einflüsse von Eigenspannungen oder des Oberflächenzustandes auf den Endzustand zu beseitigen, den Behandlungsablauf abzusichern und gegebenenfalls das Nitrieren oder das Nitrocarburieren örtlich zu begrenzen.

8.1.1 Spannungsarmglühen

Wenn Eigenspannungen – z. B. durch Zerspanen erzeugt – das Verzugsverhalten beim Nitrieren oder Nitrocarburieren unzulässig beeinflussen können, ist ein Spannungsarmglühen möglichst 30 °C oberhalb der Nitrier- oder Nitrocarburieretemperatur zu empfehlen. Die dadurch eintretenden Maß- und Formänderungen können durch eine nachfolgende spanende Bearbeitung beseitigt werden, wofür ein ausreichendes Aufmaß vorzusehen ist. Dieses ist so zu bemessen, dass gegebenenfalls beim Spannungsarmglühen eingetretene Randschichtveränderungen, z. B.

eine Entkohlung, möglichst vollständig entfernt werden. Die Temperatur muss unter der Umwandlungstemperatur A_{c1} , des Werkstück-Werkstoffs liegen; sie sollte dieser Temperatur aber möglichst nahe sein. Bei vergüteten Werkstücken muss die Temperatur jedoch niedriger als die vorangegangene Anlassstemperatur sein, wenn die Festigkeit erhalten bleiben soll. Ein längeres Halten von mehr als 30 min nach dem Erwärmen ist dann nicht erforderlich. Das Erwärmen und Abkühlen ist so langsam durchzuführen, dass keine neuen Eigenspannungen entstehen können. Bei kalt umgeformten Werkstücken ist statt dem Spannungsarmglühen ein Normalglühen vorzuziehen, wenn infolge Rekristallisation eine Grob- oder Mischkornbildung eintreten kann.

8.1.2 Normalglühen

Eigenspannungen im Werkstück-Rohteil können anstatt durch ein Spannungsarmglühen auch durch ein Normalglühen verringert werden. Gleichzeitig können dadurch der Gefügestand verbessert und Grob- oder Mischkornbildung in kritisch verformten Bereichen vermieden werden. Die zum Normalglühen erforderlichen Behandlungsdaten (Temperatur, Dauer, Abkühlung) sind den Technischen Lieferbedingungen der Stähle oder entsprechenden Unterlagen der Stahlhersteller zu entnehmen.

8.1.3 Vergüten

Um bestimmte Festigkeitswerte einzustellen, kann es zweckmäßig sein, das Werkstück vor dem Nitrieren oder Nitrocarburieren zu vergüten. Zur Durchführung des Vergütens siehe DIN 17022-1 und DIN 17022-2.

Beim Vergüten sollte die Anlassstemperatur etwa 30 °C über der späteren Temperatur beim Nitrieren oder Nitrocarburieren liegen. Dadurch wird im Allgemeinen eine ausreichende thermische Stabilität erreicht, so dass beim Nitrieren/Nitrocarburieren das Anlassen nicht fortgesetzt wird. Bei sehr langer Nitrierdauer lässt es sich jedoch nicht mit ausreichender Sicherheit vermeiden, dass die nach dem Vergüten vorliegende Kernhärte mehr oder weniger stark abnimmt.

Es ist zu beachten, dass Anlass-temperatur und -dauer sich auf die Härteverlaufskurve des nitrierten und nitrocarburierten Zustands auswirken.

Außerdem wird durch das Vergüten die Bereitschaft der Nitrid bildenden Legierungselemente zur Bildung von Nitriden beeinflusst. Dies hängt damit zusammen, dass diese gleichzeitig auch Carbidbildner sind und je nach den Bedingungen beim Vergüten (Austenitisierung, Anlassstemperatur und -dauer) mehr oder weniger als Carbid abgebunden sein können.

Um auszuschließen, dass Veränderungen der Randschicht beim Vergüten (z. B. Entkohlung, Oxi-

dation) das Behandlungsergebnis beeinträchtigen, ist es zweckmäßig, nach dem Vergüten eine spanende Zwischenbearbeitung der zu nitrierenden oder der zu nitrocarburierten Werkstückoberflächenbereiche vorzunehmen.

Bei mehrstündigem Nitrieren und Nitrocarburieren ist je nach der Anlassbeständigkeit des Werkstück-Werkstoffs mit einem Abfall der Härte und Festigkeit im Kernbereich des Werkstücks zu rechnen.

8.2 Vorbereiten der Werkstücke

Rückstände von der spanenden bzw. spanlosen Bearbeitung, z. B. Kühlschmierstoffe, Oxidschichten, Rückstände von Wasch- und Konservierungsmitteln, können die Stickstoffaufnahme – speziell beim Nitrieren oder Nitrocarburieren im Gas – mehr oder weniger stark beeinträchtigen [25]. Vermieden werden müssen auch Rückstände von Nichteisenmetallen, z. B. von Blei, Zinn, Zink oder Kupfer, sei es als Abrieb auf der Werkstückoberfläche oder als anhaftende Späne. Beispiele für die Behinderung der Stickstoffeindiffusion sind in den **Bildern 48 und 49** zu sehen. Bild 48 zeigt die Beeinträchtigung des Wachstums der Verbindungsschicht durch Zinkrückstände. Diese stammen von den zum Korrosionsschutz verzinkten Transportbehältern. In Bild 49 ist ein Werkstück abgebildet, bei dem die Diffusionsschicht ungleichmäßig

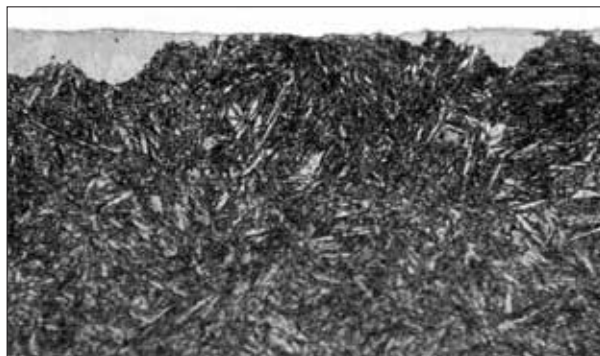
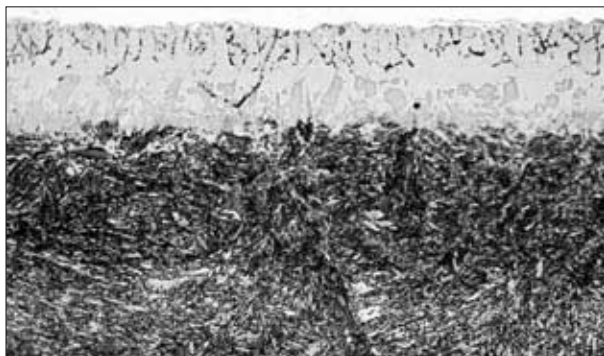


Bild 48: Behinderung des Wachstums der Verbindungsschicht: links normale, rechts anomale Ausbildung

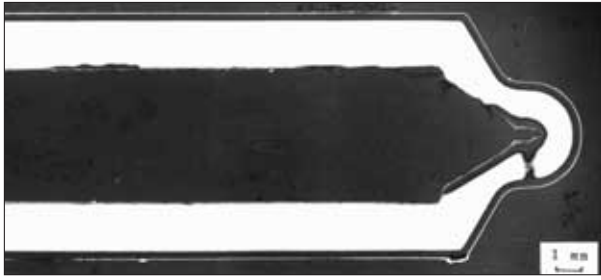


Bild 49:
Aufsticker-
behinderung beim
Gasnitrieren

ausgebildet ist: An der Innenseite ist stellenweise keine Nitrierschicht vorhanden.

Späne, Grate, Rost, Zunder und Nichteisenmetalle können aber auch bei Salzschnmelzen die chemische Zusammensetzung und damit deren Wirkung verändern.

Je nach Verschmutzung der Oberfläche und den Qualitätsanforderungen ist es notwendig, die Werkstücke vor dem Nitrieren oder Nitrocarburieren auf geeignete Weise sorgfältig zu reinigen und/oder zu behandeln. Nach dem Reinigen müssen die Werkstücke und die Werkstückträger oder Chargiervorrichtungen getrocknet werden.

Bolzen oder Schrauben, die zum Verschließen von Bohrungen oder Gewindelöchern benutzt werden, sind vor dem Reinigen zu entfernen. Teile mit verschlossenen Hohlräumen dürfen aus Sicherheitsgründen nicht nitriert oder nitrocarburiert werden.

8.2.1 Reinigen der Werkstücke

Das Reinigen wird angewendet, um die Rückstände von Bearbeitungshilfsstoffen, z. B. Kühlschmierstoffe oder Konservierungsmittel, Zunder, Rost, Farb- oder Lötflussmittelreste, von der Werkstückoberfläche zu entfernen. Auch anhaftende Späne, Walz- oder Schmiedehaut sollten entfernt werden.

Das Reinigen kann erfolgen durch

- Waschen,
- Entgraten,
- Strahlen,
- Beizen.

8.2.1.1 Waschen

Üblich ist das Waschen in heißem Wasser mit geeigneten Reiniger-Zusätzen. Die Zusätze sollten frei sein von Boraten, Phosphaten und Silicaten. Um eine ausreichende Reinigungswirkung zu erzielen, kann es zweckmäßig sein, den Waschvorgang zu unterstützen, indem die Werkstückoberfläche gezielt mit Wasserstrahlen (Spritzverfahren) oder Ultraschall beaufschlagt wird.

Nach dem Waschen müssen die Werkstücke ausreichend getrocknet werden. Mit den Werkstücken in den Ofen eingeschleppte Feuchtigkeit kann beim Erwärmen durch Verdampfen zu hohem Druckanstieg führen. Insbesondere können sich dadurch beim Nitrocarburieren in Salzschnmelzen gefährliche Salzeruptionen ereignen.

8.2.1.2 Entgraten

Durch spanende Bearbeitung entstandene Grate lassen sich durch Strahlen, chemisches oder thermisches Entgraten entfernen. Es ist jedoch zu beachten, dass beim thermischen Entgraten die Werkstückoberfläche oxidiert wird und beim chemischen Entgraten der Werkstoff mit dem Elektrolyten reagiert, so dass u. U. eine Beeinträchtigung der Stickstoffaufnahme eintreten kann.

Zur Entfernung anhaftender Späne ist es zweckmäßig, die Werkstücke zu entmagnetisieren.

8.2.1.3 Strahlen

Durch trockenes oder nasses Strahlen mit für das Reinigen geeigneten Mitteln können Grate, Zunder, Walz-, Schmiede- oder

Gusshaut, Farb- oder Lötflussmittelreste von der Werkstückoberfläche entfernt werden. Es ist darauf zu achten, dass nach dem Strahlen Strahlmittelreste möglichst vollständig von den Werkstücken entfernt werden, um die Stickstoff spendenden Behandlungsmittel nicht zu beeinträchtigen.

8.2.1.4 Beizen

Bei Werkstücken aus legierten Stählen kann es notwendig sein, die Oberfläche für die Stickstoffaufnahme zu aktivieren. In manchen Anwendungsfällen hat es sich als nützlich erwiesen, speziell vor einem Gasnitrieren zu beizen. Beim Plasmanitrieren und Plasmanitrocarburieren wird ein ähnlicher Effekt durch ein vorgeschaltetes Sputtern (Plasmaätzen) erreicht. Beizen eignet sich auch dazu, Rost, Zunder sowie Walz-, Schmiede- oder Gusshaut von den Werkstücken zu entfernen.

Es ist jedoch zu beachten, dass auch die Rückstände der benutzten Beizmittel möglichst vollständig von der Werkstückoberfläche entfernt werden, da diese sonst zu korrodieren beginnen kann. Außerdem darf nicht so intensiv gebeizt werden, dass Vertiefungen („Beiznarben“) in der Werkstückrandschicht entstehen.

8.2.2 Voroxidieren

In manchen Anwendungsfällen hat es sich als nützlich erwiesen [19, 26], vor dem Nitrieren oder Nitrocarburieren im Gas die Werkstücke gezielt zu oxidieren. Damit lassen sich eine gewisse thermische Reinigung und eine Aktivierung der Oberfläche erreichen, was die Stickstoffaufnahme verbessert. Für Werkstücke aus unlegierten und niedrig legierten Stählen ist eine Temperatur von etwa 300 °C, für Werkstücke aus hochlegierten Stählen 400 bis 500 °C zu empfehlen.

8.2.3 Vorbereiten für ein örtlich begrenztes Nitrieren oder Nitrocarburieren

Sollen bestimmte Bereiche eines Werkstücks nicht nitriert oder nitrocarburiert sein, kann

- ein Aufmaß vorgesehen werden, das nach dem Nitrieren oder Nitrocarburieren spanend abgearbeitet wird;
- ein gegen Aufstickung schützender Überzug, z. B. eine Paste oder eine galvanisch erzeugte Kupfer-, Nickel- oder Zinnschicht, aufgebracht werden (beim Nitrocarburieren in Salzschnmelzen darf nur Nickel benutzt werden);
- ein Schutzkörper, z. B. Kappen auf Wellenenden, angebracht werden (eine zuverlässige Schutzwirkung ist jedoch damit nur beim Plasmanitrieren und Plasmanitrocarburieren zu erreichen).

In den nicht aufgestickten Bereichen können dann nur noch thermisch bedingte Änderungen des Werkstoffzustands eintreten.

9 Nachbehandeln

Ein Nachbehandeln nitrierter oder nitrocarburiertter Werkstücke soll den Zustand der Nitrierschicht oder der Oberfläche der Werkstücke durch ein zusätzliches Wärmebehandeln, ein Reinigen oder ein spanendes Bearbeiten optimieren.

9.1 Reinigen

Reinigen der nitrierten oder nitrocarburierten Werkstücke ist erforderlich, um nach dem Salzbadnitrocarburieren Salzreste bzw. nach einem Abschrecken in Öl oder in Emulsionen Reste des Abschreckmittels zu entfernen.

Die Salzreste sind zwar relativ leicht wasserlöslich, jedoch kann es notwendig sein, den Waschvor-

gang in einer Einrichtung vorzunehmen, die ein Spritzen, Quelfluten, Auskochen oder Bürsten ermöglicht, bzw. die zu reinigenden Teile im Waschmittel zu bewegen.

Hier wie auch im Abschreckmittel bleiben die Salzreste salzbadnitrocarburiertter Werkstücke zurück, was bei der Entsorgung entsprechend zu beachten ist.

Werkstücke, die in Öl oder an Luft abgekühlt werden, verfärben sich häufig. Dies lässt sich nicht durch Waschen verändern, sondern nur durch Abkühlen in Inertgas (Stickstoff) oder in einer Unterdruckkammer vermeiden bzw. durch ein nachträgliches Lämpfstrahlen verbessern.

Aufgebrachte Isoliermittelschichten müssen je nach ihrer Zusammensetzung abgewaschen, galvanisch abgelöst oder mechanisch abgearbeitet werden. Von einem Beizen ist abzuraten, da sonst die Verbindungsschicht beschädigt bzw. abgetragen wird.

9.2 Auslagern

Bei nitrocarburierten Werkstücken aus unlegierten Eisenwerkstoffen kann durch ein Auslagern der Lösungszustand des Stickstoffs verändert und damit das Formänderungsvermögen verbessert werden. Andererseits verringert sich dadurch die Dauerschwingfestigkeit. Das Auslagern ist jedoch nur dann erfolgreich, wenn nach dem Nitrocarburieren auf Raumtemperatur abgeschreckt wird. Zum Auslagern ist auf eine Temperatur von 120 bis 300 °C zu erwärmen und ca. 60 min lang zu halten. Das anschließende Abkühlen kann beliebig erfolgen.

9.3 Nachoxidieren

Zur weiteren Steigerung des Korrosionswiderstandes der Verbindungsschicht hat es sich bewährt, nach dem Nitrieren oder

Nitrocarburieren in Wasserdampf, Luft oder speziellen Salzschnmelzen die Werkstücke bei Temperaturen zwischen 350 und 550 °C zu oxidieren. Das Oxidieren kann je nach Ofenanlage auch mit dem Abkühlen kombiniert werden. Dabei wird eine bis etwa 1 Mikrometer dicke Oxidschicht angestrebt. Gleichzeitig werden auch die Poren der Verbindungsschicht mit Oxid gefüllt.

9.4 Diffusionsbehandeln

Werkstücke aus hochlegierten Werkstoffen erhalten eine relativ hohe Oberflächen- und Randhärte. Je nach Beanspruchung kann dies zu Ausbrüchen von Materialpartikeln aus der Randschicht führen. Um dieses Risiko zu reduzieren und die Zähigkeit etwas zu verbessern, kann es zweckmäßig sein, durch ein Diffusionsbehandeln das Stickstoff- und damit auch das Härteprofil zu verändern. Die Behandlungstemperatur sollte entweder so hoch sein wie die Nitrier-/Nitrocarburiertemperatur oder nur wenig darüber liegen. Allerdings sind je nach Temperatur Beeinträchtigungen der Verbindungsschicht durch die Diffusion des Stickstoffs nicht auszuschließen. Die Haltedauer richtet sich nach dem geforderten Verlauf des Härteprofils. **Bild 50** zeigt ein Beispiel für die Absenkung der Randhärte durch ein Diffusionsbehandeln beim Stahl X40CrMoV5-1.

9.5 Spanendes Bearbeiten

Dieses kann notwendig sein, um die für den Einbauzustand erforderliche Oberflächengüte zu erreichen, um Kantenaufwölbungen oder andere Formabweichungen zu beseitigen oder um gezielt einen Teil der Verbindungsschicht, z. B. den porösen Bereich, oder die ganze VS abzutragen. Hiernach richtet sich die Wahl des Bearbeitungsverfahrens.

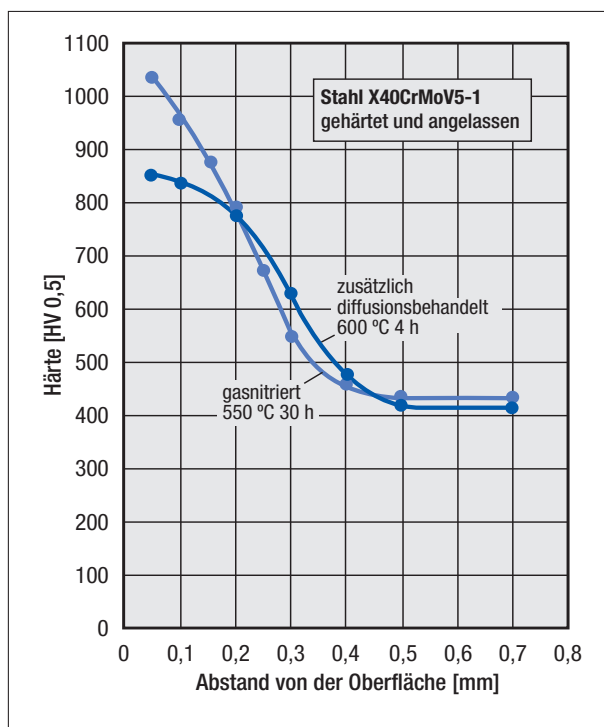


Bild 50:
Beeinflussung
des Härteprofils
durch ein nach-
trägliches Diffu-
sionsbehandeln

Soll die Verbindungsschicht möglichst weitgehend erhalten bleiben, kommt Honen, Superfinishen, Gleitschleifen oder Polieren in Frage. Schleifen ist nur zulässig, wenn die VS abgetragen werden darf oder muss.

Durch Strahlen mit Glas- oder Quarzperlen kann ebenfalls ein Abtrag in der Größenordnung von 1 bis 2 Mikrometern vorgenommen werden. Bürsten ergibt dagegen nur einen Reinigungseffekt.

Richten verzogener Wellen, Glattwalzen, Biegen oder Bördeln lässt sich bei Werkstücken aus unlegierten Werkstoffen in begrenztem Maß durchführen, wobei ein Abschrecken und Auslagern vorteilhaft ist. Bei legierten Werkstoffen besteht dagegen die Gefahr, dass Anrisse entstehen.

10 Prüfen nitrierter und nitrocarburierter Werkstücke

Je nach dem Zweck des Nitrierens/Nitrocarburierens ist vorwiegend entweder die Verbindungsschicht oder die Nitrierhärte oder beides die maßgebende Zielgröße, vgl. Tabelle 1. Dementsprechend kommt es darauf an, die Dicke der Verbindungsschicht oder die Nht zu prüfen. Auf das zusätzliche Messen der Oberflächenhärte kann im allgemeinen verzichtet werden.

10.1 Dicke der Verbindungsschicht

Ein qualitativer Nachweis der Verbindungsschicht kann mit der so bezeichneten Tüpfelprobe vorgenommen werden. Hierzu wird die sorgfältig gereinigte Oberfläche mit einem Tropfen einer 10%-igen Kupferammoniumchloridlösung benetzt. Verfärbt sich der zunächst bläuliche Tropfen, so bedeutet dies ein Ausfällen von Kupfer auf der Werkstückoberfläche wegen zu geringer Dicke der VS.

Eine genauere Messung ist zerstörungsfrei mit einem nach dem Wirbelstrom-Prinzip arbeitenden Schichtdickenmessgerät möglich. Durch sorgfältiges Kalibrieren kann die Dicke mit $\pm 20\%$ Genauigkeit bestimmt werden.

Eine andere, jedoch aufwendigere zerstörungsfreie Messung ist mittels Röntgenbeugung möglich (zweckmäßig ist die Verwendung der Mo-K α -Strahlung). Aus dem Verhältnis der ϵ -Nitrid-Reflexe zum Ferritreflex kann anhand einer Eichkurve die VS-Dicke bestimmt werden. Sie lässt sich auch aus dem Stickstoff-Konzentrationsprofil einer GDOES-Mikroanalyse entnehmen.

Die eindeutig besten Ergebnisse und Zusatzinformationen z. B. über die Porosität der VS liefert zweifellos die zerstörende metallographische Untersuchung an einem Querschliff. Bei der Präparation muss allerdings darauf geachtet werden, dass die Verbindungsschicht unzerstört bleibt. Das galvanische Aufbringen einer Schutzschicht vor dem Schleifen und Polieren der Querschlifffläche ist zu empfehlen.

10.2 Nitrierhärte

Auch ein exaktes Ermitteln der Nitrierhärte ist nur zerstörend möglich. Für die Bestimmung der Nitrierhärte Nht ist nach DIN 50190-3 vorzugehen. Im Regelfall wird auf der entsprechend präparierten Schliifffläche mit einer Prüfkraft von 4,9 N gemessen und aus dem Härteprofil der Abstand von der Oberfläche des Prüflings bis zu dem Punkt entnommen, an dem die Härte (Grenzhärte) noch 50 HV höher ist als die Kernhärte, vgl. Bild 26.

Zusätzlich kann es zweckdienlich sein, auch die Randhärte in einem Oberflächenabstand von 0,05 oder 0,1 mm zu prüfen und mit dem gegebenenfalls vorgeschriebenen Sollwert zu vergleichen.

11 Hinweise für die Konstruktion nitrierter und nitrocarburierter Werkstücke

11.1 Stahlauswahl

Grundsätzlich können alle Eisenwerkstoffe nitriert oder nitrocarburieren werden. Ausgehend von den geforderten Gebrauchseigenschaften sind für die Werkstoffauswahl verschiedene Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Dies sind neben den Werkstoffeigenschaften wie z. B. Kernfestigkeit, Anlassbeständigkeit oder Randhärte auch Verfügbarkeit und Kosten des Werkstoffs, Form und Gestalt des Werkstücks sowie die Fertigungsbedingungen. Ein für alle Anwendungsfälle passendes Rezept kann selbst unter Zusammenfassung aller bisher bekannten Erfahrungen nicht angegeben werden.

Ist die Nht die Zielgröße und muss eine hohe Randhärte erreicht werden, sind bevorzugt die legierten Stähle, insbesondere die Nitrierstähle (siehe **Tabelle 4**) zu verwenden. Dies gilt auch für den Fall, dass eine ausreichende Stützwirkung für die VS erforderlich ist oder geschliffen werden muss.

Besteht das Risiko, dass die Verbindungsschicht durch den Verschleißangriff abgetragen wird, empfiehlt sich z. B. die Verwendung von Kaltarbeitsstählen mit

12 % Chrom und 2 % Vanadium oder von Schnellarbeitsstählen, die nach Härten, Anlassen und Nitrocarburieren noch eine Grundhärte von 60 HRC und mehr aufweisen.

Muss nach dem Nitrieren/Nitrocarburieren gerichtet, gebördelt oder glattgewalzt werden, sind unlegierte Stähle vorzuziehen.

Demgegenüber ist die Stahlauswahl für Werkzeuge meist sehr viel einfacher. Entsprechend der Werkzeugart ist die Stahlgruppe Kalt-, Warm- oder Schnellarbeitsstahl bereits vorgegeben. Es ist lediglich zu berücksichtigen, dass durch die Anlasswirkung beim Nitrieren/Nitrocarburieren ein Härteabfall eintreten kann, so dass für hohe Kernfestigkeiten entsprechend anlassbeständige Stähle auszuwählen sind, siehe DIN EN ISO 4957.

Bei korrosionsbeständigen Stählen ist zu beachten, dass keine VS wie bei den niedriger legierten und unlegierten Stählen entsteht und dass die Korrosionsbeständigkeit durch Nitrieren oder Nitrocarburieren herabgesetzt wird.

11.2 Wärmebehandlungsgerechte Formgestaltung

Wegen der relativ geringen Dicke der Nitrierschicht können Maß- und Formänderungen nicht durch ein nachträgliches Schleifen beseitigt werden. Andererseits sind die durch die Stickstoffauf-

nahme in der Randschicht verursachten Maß- und Formänderungen relativ gering. Es ist deshalb besonders wichtig, dafür zu sorgen, dass die zu behandelnden Werkstücke thermisch stabil und frei von Eigenspannungen sind. Gegebenenfalls ist vorher ein Spannungsarmglühen durchzuführen.

Der Betrag der Maß- und Formänderungen kann möglicherweise beim Bearbeiten vor dem Nitrieren/Nitrocarburieren eingeplant und vorgehalten werden. Dies gilt besonders für Werkstücke mit komplizierter Formgestaltung, wie beispielsweise in **Bild 51**. Der hülsenförmige Kolben ist am Kugelende geschlossen. Der Außendurchmesser am rechten Ende erfährt beim Nitrocarburieren eine stärkere Volumendehnung als an der Seite mit der Kugel, so dass er konisch wird. Durch statistische Auswertung der Maßänderungen durch das Nitrieren/Nitrocarburieren einer ausreichend großen Anzahl von Teilen können die erforderlichen Maße ermittelt werden, die in der Serienfertigung beim Bearbeiten vorgehalten werden müssen.

Es ist zweckmäßig, die Werkstückform so weit wie möglich zu vereinfachen, die Massenverteilung in den verschiedenen Querschnittsbereichen zu optimieren, Massenanhäufungen zu verringern u. v. a. m., um so Maß- und Formänderungen zu minimieren.

Stahlsorte		Vergüten			Nitrieren Gas Plasma °C	Nitrocarburieren	
Kurzname	Werkstoff- Nummer	Härten °C	Anlassen °C	Gas Salzbad °C		Pulver Plasma °C	
31CrMo12	1.8515	870 – 910	Öl	570 – 700	500 – 520	570 – 580	≤ 580
31CrMoV9	1.8519	840 – 880	Öl, Wasser	570 – 680			
15CrMoV5-9	1.8521	940 – 980		600 – 700			
34CrAlMo5-10	1.8507	900 – 940	570 – 650				
34CrAlNi7-10	1.8550	850 – 890	Öl	570 – 660			

Tabelle 4: Nitrierstähle nach DIN EN 10085 (Auszug)

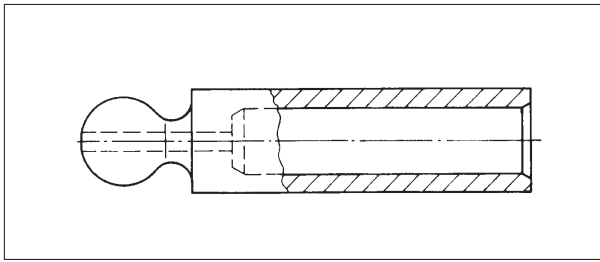


Bild 51: Querschnitt eines Hydraulikkolbens

Bei Werkzeugen mit Kühlbohrungen ist besonders darauf zu achten, dass die Bohrungen nicht verschlossen sind. Enthaltene Feuchtigkeit kann explosionsartig verdampfen, wodurch Verschlüsse aufgesprengt, der Ofen beschädigt, Salz aus Schmelzen herausgeschleudert und Personen verletzt werden können.

11.3 Zeichnungsangaben

Der nitrierte bzw. nitrocarburierter Werkstoffzustand wird im Wesentlichen durch die Dicke der Verbindungsschicht VS oder die

Nitrierhärte N_{ht} gekennzeichnet. Diese Werte sind prüfbar und gemäß DIN 6773 je nach Anwendungsfall in die Zeichnung – neben der Werkstoffangabe und der Verfahrensbenennung einzutragen. In den **Bildern 52 und 53** sind zwei Beispiele gezeigt.

Die Art und Weise, auf welchem Wege der vorgeschriebene Zustand zu erreichen ist, kann in ergänzenden Unterlagen, wie z. B. einer Wärmebehandlungs-Anweisung (WBA, siehe DIN 17023) oder einem Wärmebehandlungs-Plan angegeben werden.

12 Anwendungsbeispiele

Im Folgenden sind – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – einige charakteristische Beispiele für das Nitrieren bzw. Nitrocarburieren von Bauteilen und Werkzeugen aufgeführt und die typischen Gründe für das Anwenden dieser Verfahren angegeben.

12.1 Bauteile

Antriebs- und Fördererteile:

Zahnräder, Zahnkränze und -stangen, Ritzel, Schrauben-, Steuer-, Synchron-, Schneckenräder, Schnecken, Schneckengetriebe und -wellen, Differentialgehäuse, Extruderschnecken und -zylinder, Förderketten, Leit-, Gewinde-, Transport-, Stellspindeln, Führungen, Steuerstangen, Achsschenkel, Kupplungslamellen, Schaltgabeln, Synchronkörper, Tachometerantriebe, Treibachsen für Elektrolokomotiven, Seiltrommelscheiben, Rütteltöpfe.

Verbrennungsmotorenteile:

Zylinderköpfe, -blöcke, -laufbuchsen, Einlassventile, Pleuel, Kolbenringe und -bolzen, Kurbelwellen, Kipphebel, -brücken und -achsen, Ventilhebel, Lagerschalen, Nocken und Nockenwellen, Stoßelführungen.

Hydraulikteile:

Ventile, Ventil- und Steuerschieber, Pumpenritzel, -wellen, -zylinder, -körper, Kolben, Gleitteile, Pumpengehäuse, Verstell- und Hydraulikzylinder, Dichtungsringe.

Maschinenelemente:

Federn, Passfedern, Federbeine, -führungen, -teller, Stifte, Bolzen.

Sonstige Teile:

Führungsbolzen, -buchsen, Gabel- und Messerführungen, Gelenkkörper, Gleitbahnen, Türangeln, Lagerschalen, Nadellagerkäfige, Drucklagerringe, Anlaufscheiben.

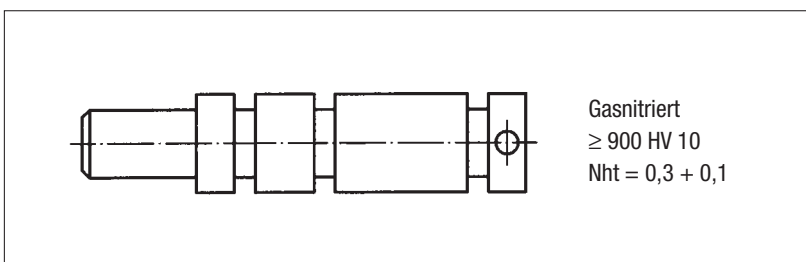


Bild 52: Beispiel für die normgerechte Zeichnungsangabe eines nitrierten Werkstücks

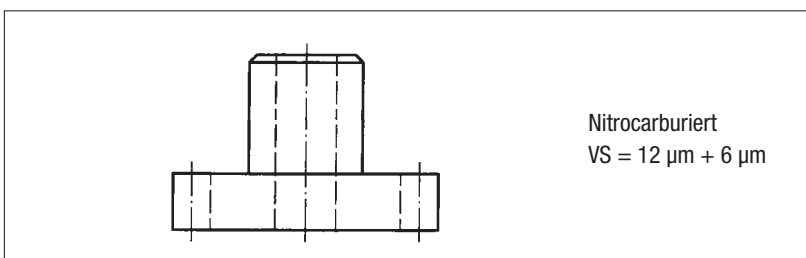


Bild 53: Beispiel für die normgerechte Zeichnungsangabe eines nitrocarburierten Werkstücks

Bild 54 zeigt Antriebs- bzw. Transportelemente aus dem Kamera- und Projektorenbau. Bei diesen spezifisch auf abrasiven Verschleiß beanspruchten Teilen kommt es auf eine möglichst verzugsfreie Wärmebehandlung an. Die durch das Umformen der dünnwandigen Blechteile erzeugten Eigenspannungen werden bei einem Einsatzhärten ausgelöst und führen zum Verzug. Ein Richten oder Schleifen scheidet aus. Ein Nitrocarburieren gewährleistet einen ausreichenden Verschleißwiderstand und bewirkt nahezu keine Maß- und Formänderungen.

Werkstücke mit geometrisch ungleichmäßiger Form wie die in **Bild 55** gezeigte Zahnstange verziehen sich durch Härten oder Einsatzhärten. Aufwendiges Schleifen lässt sich vermeiden durch Nitrocarburieren, wenn die spezifische Flächenbelastung nicht zu hoch ist.

Die Mantelfläche des in **Bild 56** abgebildeten Steuernockens wird durch ein relativ aufwendiges Fein-Kopierdrehen hergestellt und ist dem adhäsiven und abrasiven Verschleiß des Abtaststiftes ausgesetzt. Härten oder Einsatzhärten würde eine Nachbearbeitung durch Hartdrehen erfordern. Auch hier ist der einfachere Weg ein Nitrocarburieren.

Die Lochscheibe in **Bild 57** stammt aus einer Axialkolbenpumpe. In den Bohrungen tritt Verschleiß auf. Neben starkem Verzug sind an den vorhandenen dünnen Stegen nach einem Härten oder Einsatzhärten Risse zu befürchten. Dies ist bei einem Nitrocarburieren zu vermeiden.



Bild 54: Kleinteile für Filmkameras und -projektoren

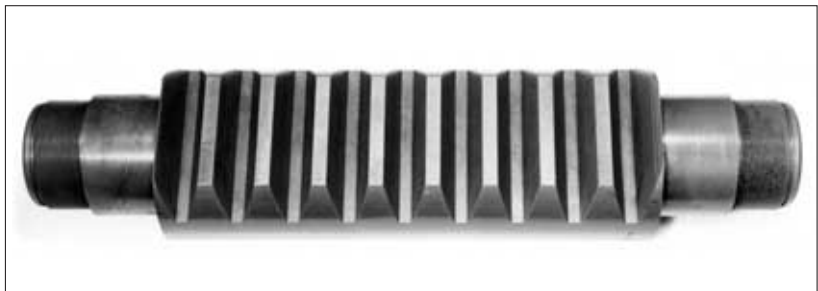


Bild 55: Nitrocarburierte Zahnstange



Bild 56: Nitrocarburiertes Steuernocken

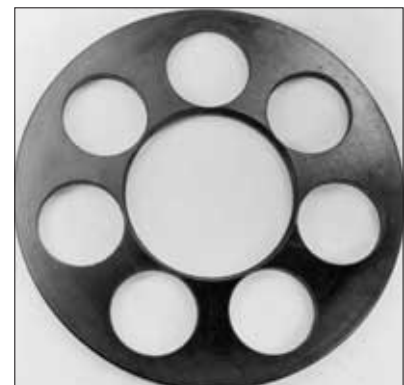


Bild 57: Nitrocarburierte Lochscheibe einer Axialkolbenpumpe

Die elektromagnetischen Eigenschaften der Eisenwerkstoffe werden durch eine Härtung deutlich verschlechtert. Dies tritt bei einem Nitrieren oder Nitrocarburieren nicht im selben Maße ein. Deshalb eignet es sich vorzüglich für verschleißbeanspruchte Bauteile in Magnetschaltern. **Bild 58** zeigt hierzu ein Beispiel.



Bild 59: Nitrocarburierter Pumpenzylinder einer Axialkolben-Hydraulikpumpe



Bild 58: Nitrocarburierter Anker und Scheibe aus einem Steuerventil

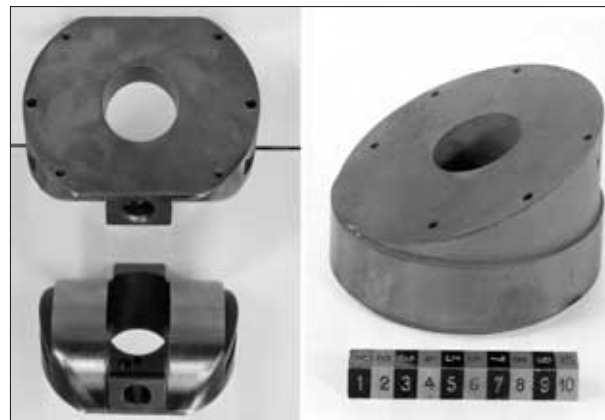


Bild 60: Nitrocarburierte Steuerscheiben einer Axialkolben-Hydraulikpumpe

Die **Bilder 59 bis 61** zeigen weitere typische Teile aus dem Hydraulikpumpenbau, **Bild 62** Extruderschnecken.

Für Bauteile beträgt die Behandlungsdauer üblicherweise beim Nitrocarburieren je nach Anwendungsfall 30 min bis 4 h, was zu einer Dicke der Verbindungsschicht von 5 bis 20 Mikrometern führt. Dies ist für die meisten Anwendungsfälle, bei denen es auf das Vorhandensein der Verbindungsschicht ankommt, ausreichend.

Beim Nitrieren liegt die Behandlungsdauer je nach Stahl und erforderlicher Nht bei 10 bis 60 h.



Bild 61: Nitrocarburierter Kolben einer Hydraulikpumpe

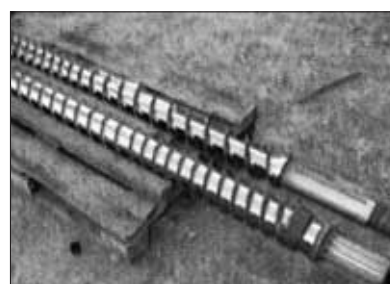


Bild 62: Plasmanitrierte Extruderschnecken (Eltro GmbH)

12.2 Werkzeuge

Auch auf dem Werkzeugsektor gibt es zahlreiche Beispiele für die seit Jahrzehnten erfolgreiche Anwendung des Nitrocarburierens, insbesondere des Salzbadnitrocarburierens, zur Standzeiterhöhung und damit Kostensenkung. Im Folgenden werden einige typische Anwendungsbeispiele näher erläutert.

12.2.1 Kaltarbeitswerkzeuge

Dies sind Zieh-, Biege-, Roll-, Stanz-, Schnitt-, Press-, Fließpress- oder Lochwerkzeuge, die Betriebstemperaturen von etwa 200 bis 250 °C ausgesetzt sind. Von ihnen wird hauptsächlich gefordert:

- hohe Druckfestigkeit (Härte, Widerstand gegen Schlag),
- hohe Zähigkeit (Biegefestigkeit),
- hoher Verschleißwiderstand (Schneidhaltigkeit) und teilweise
- geringe Kaltschweißneigung.

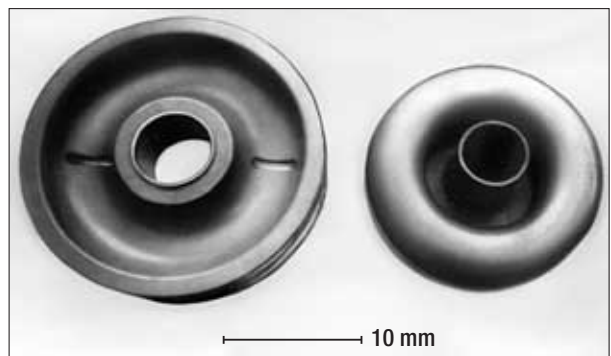
Die Kaltarbeitsstähle können zwar durch das Härten eine ausreichende Härte und Druckfestigkeit erreichen, sie sind jedoch gegenüber der Behandlungstemperatur beim Nitrieren und Nitrocarburieren nicht ausreichend anlassbeständig. Hier muss für den höheren Verschleißwiderstand und eine geringere Kaltschweißneigung eine möglicherweise geringere Druckfestigkeit in Kauf genommen werden.

Durch Nitrieren oder Nitrocarburieren kann das Aufkleben und Verschweißen von Metallpartikeln des verarbeiteten Materials, selbst bei den außerordentlich verschleißfesten, 12 % Chrom enthaltenden Stählen, verbessert werden. Um eine hohe Grundhärte der Werkzeuge zu erreichen, kann es zweckmäßig sein, vorzugsweise die ledeburitischen, mit 1 bis 2 Masse-% Vanadium legierten Stähle zu benutzen, die nach dem Nitrocarburieren noch eine Härte von 60 HRC aufweisen, oder auf Schnellarbeitsstähle auszuweichen.

Bild 63:
Nitrocarburierter
Ziehring für die
Herstellung von
Näpfen



Bild 64:
Nitrocarburiertes
Werkzeug zum
Pressen von austenitischem
Blech



Üblich ist eine Behandlungsdauer von 30 min bis 4 h, je nach Werkzeugart und Werkstoff.

In den **Bildern 63 und 64** sind typische Kaltarbeitswerkzeuge zum Tiefziehen von Stahlblech bzw. Pressen von austenitischem Blech dargestellt. Bei der Verarbeitung solcher Stoffe entsteht Adhäsionsverschleiß, wodurch der Ziehvorgang durch größere Reibung erschwert und die Oberfläche der Ziehteile verschlechtert wird. Durch das Nitrocarburieren kann die Standzeit signifikant erhöht werden.

12.2.2 Warmarbeitswerkzeuge

Dies sind Spritz-, Druckgieß-, Strangpress- und Schmiedewerkzeuge, deren Arbeitstemperaturen oberhalb von 250 °C liegen. Für die Gebrauchsfähigkeit wird gefordert:

- hohe Anlassbeständigkeit
- hohe Warmfestigkeit
- ausreichender Warmverschleißwiderstand
- hohe Zähigkeit
- hohe Wärmeleitfähigkeit
- geringe Warmrissempfindlichkeit
- gute Gleiteigenschaften der Oberfläche
- geringe Neigung zu Materialansatz durch Kleben.

Durch Nitrocarburieren können Anlassbeständigkeit und Temperaturunempfindlichkeit verbessert werden. Das Auftreten der typischen Warmrisse wird auf einen späteren Zeitpunkt verschoben. Die Reibung und die bei den relativ hohen Arbeitstemperaturen stärkere Klebneigung werden durch günstigeres Gleitverhalten und geringere Adhäsion verringert.

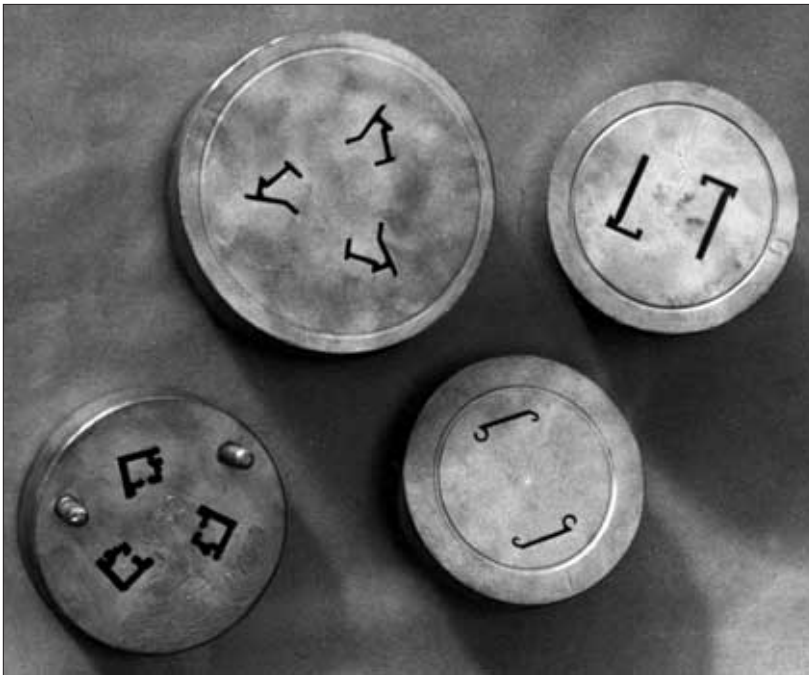


Bild 65: Nitrocarburierte Strangpressmatrizen

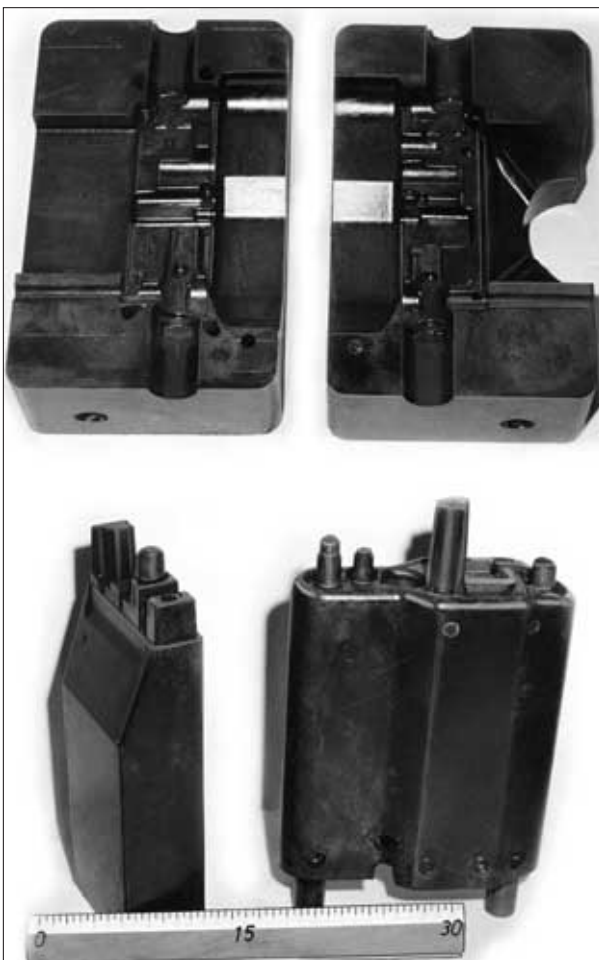


Bild 66: Nitrocarburierte Druckgießwerkzeuge

Die Nitrierschicht wird von der Betriebstemperatur bis etwa 550 °C kaum beeinträchtigt, bei höheren Temperaturen tritt durch die Weiterdiffusion des Stickstoffs allerdings ein allmählicher Abbau ein. Werkzeuge mit höheren Arbeitstemperaturen (Schmiedewerkzeuge, Strangpresswerkzeuge für Messing und Bronze) müssen daher nach gründlicher Reinigung von Resten des verarbeiteten Materials und der Oxidhaut erneut nitrocarburiert werden, was mehrmals ohne Schaden möglich ist.

Beachtlich sind die Erfolge des Nitrocarburierens von Spritz- und Druckgießwerkzeugen, denn die aufgestickte Oberfläche ist gut polierbar. Sie erhält einen zusätzlichen Korrosionsschutz, der bei der Verarbeitung korrodierend wirkender Kunststoffe günstig ist. Nitrocarburierte Warmpressgesenke und Matrizen, wie die in **Bild 65** gezeigten Strangpressmatrizen, ertragen doppelte Standzeiten und mehr, ohne dass zeitraubender Werkzeugausbau und Reinigung von angeklebten Resten des verarbeiteten Materials erforderlich werden. Durch die verringerte Klebwirkung und die geringere Reibung lässt sich die Pressgeschwindigkeit erhöhen und der Pressdruck verringern.

Bei Druckgießwerkzeugen (siehe **Bild 66**), wird die Oberflächengüte der hergestellten Teile durch die aufgestickte Randschicht besser und dadurch ein leichteres Entformen der Teile (Auswerfen) erreicht. Beides führt zu längerer Lebensdauer und kürzeren Taktzeiten und damit zu höherer Ausbringung.

Die übliche Behandlungsdauer beträgt beim Salzbadnitrocarburieren 2 bis 3 h. Werden wie bei Druck- oder Spritzgießformen, wo relativ hohe Schließdrücke vorliegen, hohe Kernfestigkeiten verlangt, ist Plasmanitrocarburieren zu empfehlen. Hier kann bei Temperaturen unterhalb 570 °C gearbeitet werden, so dass die vorher beim Härten eingestellte Kernfestigkeit erhalten bleibt.

12.2.3 Werkzeuge aus Schnellarbeitsstählen

Schnellarbeitsstähle werden in erster Linie für Werkzeuge der Zerspantechnik, also für Bohrer, Fräser, Senker, Räumnadeln, Gewindeschneidwerkzeuge, Reibahlen, Dreh-, Form- und Abstechstähle usw. verwendet. Hier herrschen Betriebstemperaturen bis über 600 °C. Für optimale Funktion der Werkzeuge werden

- hohe Warmfestigkeit,
- hoher Warmverschleißwiderstand und
- hohe Zähigkeit gefordert.

Bei den Schneidwerkzeugen wird durch die Nitrierschicht die Reibung vermindert und damit dem Kolkverschleiß entgegengewirkt. Somit verringern sich auch die Schnitttemperaturen, und die Standzeiten werden verlängert.

Schneidwerkzeuge dürfen nur kurzzeitig nitrocarburisiert werden, so dass keine Verbindungsschicht gebildet wird, die bei diesen hochlegierten Stoffen außerordentlich hart und spröde ist. Dies bedeutet eine Behandlungsdauer von nur wenigen Minuten, was sich praktisch nur durch Salzbadnitrocarburieren realisieren lässt.

Bild 67 zeigt einen T-Nutenfräser zum Fräsen von Federkeilnuten in Achsen. Die Fräser verschleifen sowohl an den Schneidkanten als auch an den Stirnflächen. Ein Nachschärfen verbietet sich, da dann das Maß für die Nutenbreite nicht mehr einzuhalten ist. Die Fräser müssen also ausgetauscht werden, sofern sie nicht für andere Zwecke verwendet werden können. Durch kurzzeitiges Nitrocarburieren ließ sich die Standzeit signifikant erhöhen.

Die Formbohrer und -senker und die Gewindebohrer in **Bild 68** erhalten ebenfalls durch kurzzeitiges Nitrocarburieren eine erhebliche Standzeitverbesserung, die sich z. B. beim Bearbeiten von Aluminium positiv auswirkt.



Bild 67: Nitrocarburierter T-Nutenfräser

Bei Schneidstählen wird von Standzeiterhöhungen bis zum Fünffachen berichtet, wobei sich dies auf kontinuierlichen Schnitt, auf Werkzeuge für Feinbearbeitung mit hohem Flanken- oder Freiflächenverschleiß sowie auch auf Werkzeuge, die nur an der Spanfläche nachgeschliffen werden müssen, bezieht (Rundform- und Tangentialdrehmeißel, Spiralbohrer, Senker, Nutenfräser). Dabei reicht meist ein einmaliges Nitrocarburieren aus. Schneidwerkzeuge

können nach jeder Schärfoperation erneut nitrocarburiert werden, sofern beim Schärfen die für den Verschleiß maßgebliche Fläche geschliffen wurde.

Die Anwendung des Nitrocarburierens zur Standzeitverbesserung von Schneidwerkzeugen wurde in den letzten Jahren in einigen Fällen durch Entwicklungen mittels PVD-Technik abgediegtener Hartstoffschichten ersetzt.



Bild 68: Nitrocarburierte Formschneidwerkzeuge zur Aluminiumbearbeitung

13 Hinweise zur Anlagentechnik

13.1 Allgemeines

Für die Auswahl der geeigneten Anlage zum Nitrieren und Nitrocarburieren sind in erster Linie das Verfahren selbst und sein gewünschter oder erforderlicher Ablauf maßgebend. In Betracht gezogen werden müssen ferner die Art des Behandlungsmittels, die zulässige Temperaturabweichung des Ofens, sowie die Art der zu behandelnden Werkstücke, die je nach Form und Abmessung hängend, liegend, geschüttet oder gestellt in geeignete Chargiervorrichtungen gepackt werden.

Das Packen der jeweiligen Ofencharge muss so vorgenommen werden, dass alle Werkstückbereiche vom Behandlungsmittel ungehindert erreicht werden. Dies gilt natürlich auch für den Fall eines Abschreckens. Beim Plasma-nitrieren/-nitrocarburieren ist die Packungsdichte auf die Behandlungsparameter abzustimmen.

Schüttgut sollte nicht zu hoch und nicht zu dicht geschüttet werden. Gegebenenfalls ist das Hauf-

werk durch Zwischengitter aufzulockern, sind Werkstücke zu vereinzeln und/oder im Behandlungsmittel zu bewegen, oder es ist für eine entsprechende Bewegung, z. B. durch Umwälzen des Behandlungsmittels, zu sorgen.

Flächiges Berühren der Werkstücke ist zu vermeiden. Auch linienförmiges Berühren kann nachteilig sein. Punktförmige Berührung ist dagegen – außer beim plasmaunterstützten Behandeln – meist unbedenklich.

13.2 Anlagen zum Salzbadnitrocarburieren

Anlagen zum Salzbadnitrocarburieren sind im Regelfall elektrisch beheizte Tiegelöfen mit einem Tiegel aus Titan und einer Belüftungseinrichtung. Zweckmäßig ist eine Dosiervorrichtung für die Zugabe des Regenerators, wenn Regenerator-Salzschmelzen benutzt werden. Für ein kontinuierliches Entschlammn der Salzschmelze kann eine zweckentsprechende Pumpe und Filtriereinrichtung vorgesehen werden. In **Bild 69** ist ein typischer Ofen abgebildet.

Damit die Temperatur beim Eintauchen einer zu behandelnden Charge nicht zu tief absinkt, ist ein Vorwärmen der Charge in einem separaten Ofen auf ca. 300 °C zweckmäßig. Je nach den Erfordernissen wird nach dem Salzbadnitrocarburieren in Tauchbehältern mit Wasser, Emulsion oder Öl abgeschreckt oder in einer Abkühlkammer in Stickstoff abgekühlt.

Bei größeren Ofenabmessungen und/oder für einen großen Mengendurchsatz werden Vorwärmöfen, Nitrocarburieröfen (oder -öfen), Abschreckbehälter, Ofen zum nachträglichen Oxidieren und Waschanlage in Reihe aufgestellt und mit einer automatischen Ladeeinrichtung zum Beschicken und Entladen versehen, wie in **Bild 70** zu sehen ist.

13.3 Anlagen zum Gasnitrieren/-nitrocarburieren

Zum Nitrieren und Nitrocarburieren im Gas werden üblicherweise Retorten-/Schacht- oder Topföfen mit vertikaler Beschickung oder Kammer-Retortenöfen verwendet. Die Behandlungskammer



Bild 69: Salzbad-Tiegelofen zum Nitrocarburieren



Bild 70: Automatisierte Salzbad-Nitrocarburieranlage (Fa. Durferrit)

Bild 71:
Längsschnitt durch
einen Retortenofen
zum Gasnitrieren/
-nitrocarburieren

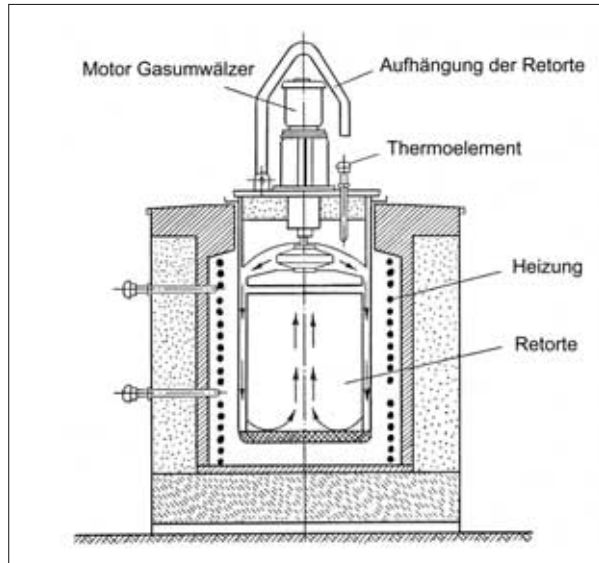


Bild 72:
Retortenofen zum
Gasnitrieren/
-nitrocarburieren
(Fa. IVA)



Bild 73: Kammer-Retortenofen zum Gasnitrieren/-Nitrocarburieren (Fa. Aichelin)

wird durch eine gasdichte Retorte gebildet. In **Bild 71** ist der schematische Aufbau eines Retortenofens dargestellt. **Bild 72** zeigt einen vertieft im Boden eingelassenen Retortenofen.

üblicherweise werden die Retortenöfen elektrisch beheizt. Die Retorte nimmt die Ofencharge auf und ist mit Leitzylinder und Umwalzer für eine Durchströmung der Charge versehen. Je nach Länge der Retorte wird die Ofentemperatur in ein oder mehreren Zonen separat geregelt. Die Öfen werden vertikal be- und entladen. Ein Übersetzen in einen Abschrecktank ist wegen der Ofenfüllung mit brennbaren Gasen erst nach einem Spülen möglich.

Eine Modifikation des Ofenprinzips sind Hubherd-Haubenanlagen, bei denen der Ofen mit der Retorte um 180 gedreht so aufgehängt ist, dass er von unten be- und entladen sowie seitlich über Behälter mit beliebigen Abschreckmitteln zum Abkühlen verfahren werden kann.

Das typische Aussehen eines Kammerofens ist in **Bild 73** wiedergegeben. Es zeigt einen Kammerofen mit horizontal angeordneter Retorte.

Kammerretortenofen bieten die Möglichkeit zum Abschrecken in Öl oder in Stickstoff. Die Möglichkeit zum Begasen mit Ammoniak, Kohlenmonoxid oder -dioxid, Stickstoff, Ammoniakspaltgas (Stickstoff und Wasserstoff) oder Wasserstoff erlaubt bei Verwendung geeigneter Mess- und Regelsysteme einen kennzahlgeregelten Prozess. Mit Hilfe einer Zusatzeinrichtung kann entweder beim Abkühlen oder in einem separaten Prozessschritt ein nachträgliches Oxidieren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes durchgeführt werden.

13.4 Anlagen zum Plasma-nitrieren/-nitrocarburieren

Der gegenwärtig industriell am meisten angewendete Ofentyp ist der Hauben-Retortenofen, wie in **Bild 74** als Beispiel zu sehen ist, jedoch sind auch Kammeröfen gebräuchlich.

Wie aus den beiden **Bildern 74 und 75** zu entnehmen ist, erfolgt der Chargenaufbau auf einem Tischgestell, das den Chargenträger darstellt und den Anschluss des

Behandlungsgutes an die Kathode herstellt. Die Retorte mit Anode ist vertikal nach oben abgehoben und wird auf die aufgebaute Charge gesetzt und druckdicht verschlossen, so dass der Behandlungsraum evakuiert werden kann.

Bild 75 zeigt schematisch den Aufbau einer Plasmaanlage im Längsschnitt.



Bild 74:
Plasmanitrier-/nitrocarburieranlage (Fa. Eltro GmbH)

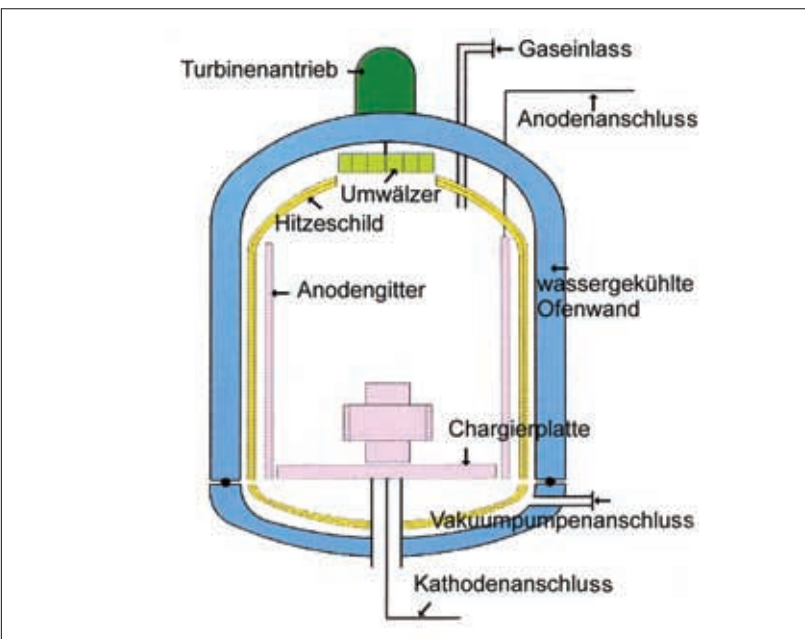


Bild 75: Schematischer Aufbau einer Plasmanitrier-/nitrocarburieranlage

14 Literaturangaben

Zitierte Literatur

- [1] Hansen, M./Anderko, K.: „Constitution of binary alloys“ McGraw Hill Book Co., Inc., New York/Toronto, 1958, S. 670 - 675
- [2] Langenscheidt, G.: „Beitrag zum System Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff“, Dr.-Ing.-Dissertation, Bergakademie Clausthal, 1964
- [3] Liedtke, D.: „Beitrag zum technisch-wirtschaftlichen Optimieren des Nitrocarburierens von Bauteilen“, Diss. TU Berlin, 1986
- [4] Liedtke, D.: „Distortion Engineering am Beispiel des Nitrocarburierens“, Härtereitechn. Mitt. 53 (1998) 1, S. 14 - 16
- [5] Hoffmann, F.: „Mikrostruktur und Schwingfestigkeit von Ck45 nach kombinierter mechanischer und thermochemischer Randschichtverfestigung“, Diss. Uni Bremen, 1986
- [6] Krzyminski, H.: „Einflüsse auf die Dauerfestigkeit von Tenifer-behandelten Bauteilen“, Durferrit-Hausmitt. 36 (1964), S. 10 - 23
- [7] Koch, M.: „Zum Einfluß des Gas- und Salzbadnitrierens auf die Eigenschaften von Konstruktionsstählen“, Diss. TH Darmstadt, 1957
- [8] Finnern, B.: „Bad- und Gasnitrieren“, Betriebsbücher Nr. 18, Carl Hanser Verlag, München, 1965

[9] Müller, J./Krzyminski, H.:
„Abhängigkeit der Dauerfestigkeit
Tenifer-behandelter Proben von
der Kernfestigkeit beim Material
34Cr4“,
TZ für prakt. Metallbearb. 57
(1963) 3, S. 150 - 155

[10] Müller, J./Krzyminski, H.:
„Einfluß des Gefüges und der Pro-
benform auf die Dauerfestigkeit
von Tenifer-behandeltem C45“,
TZ für prakt. Metallbearb. 55
(1961) 10, S. 535 - 540

[11] Finnern, B.:
„Beeinflussung der Dauerschwing-
festigkeit durch Einsatzhärten und
Badnitrieren“,
Fachber. für die Oberflächen-
technik (1964) 4, S. 147 - 155

[12] Starker, P.:
„Der Größeneinfluß auf das Biege-
wechselverhalten von Ck45 in
verschiedenen Bearbeitungs- und
Wärmebehandlungszuständen“,
Diss. TU Karlsruhe, 1981

[13] Fry, A.:
„Verziefungsfreie Oberflächen-
härtung von Sonderstahl durch
Nitrieren“,
Kruppsche Monatshefte 5 (1924),
S. 266 - 269

[14] Neumann, F.:
„Der Potentialbegriff und seine
Aussage im Rahmen thermoche-
mischer Prozesse“,
HTM 33 (1978) 4, S. 192 - 201

[15] Lehrer, E.:
„Über das Eisen-Wasserstoff-Am-
moniak-Gleichgewicht“,
Z. f. Elektrochemie 36 (1930),
S. 383 - 392

[16] Kunze, J.:
„Thermodynamische Gleichge-
wichte im System Eisen-Stickstoff-
Kohlenstoff“,
Härtereitechn. Mitt. 51 (1996) 6,
S. 348 - 355

[17] Weissohn, K.-H.:
„Steuerung und Regelung von Ni-
trierprozessen unter Einsatz von
Sauerstoffmeßzellen“,
HTM 53 (1998) 3, S. 164 - 171

[18] Spies, H.-J./Schaaf, P./Vogt, F.:
„Einfluß von Sauerstoffzusätzen
beim Gasnitrieren auf den struktu-
rellen Aufbau von Nitrierschich-
ten“,
Mat.-Wiss. und Werkstofftechnik
29 (1998), S. 588 - 594

[19] Spies, H.-J./Vogt, F.:
„Gasoxinitrieren hochlegierter
Stähle“,
HTM 52 (1997) 6, S. 342 - 349

[20] Hoffmann, F./Hoffmann, R./
Mittemeijer, E.J.:
„Zur korrekten Nutzung der „Ni-
trierkennzahl“ - Die Bedeutung der
„Nitrierkennzahl“ für die Spezifi-
zierung gasförmiger Nitrier- und
Nitrocarburiermedien“,
HTM 47 (1992) 6, S. 365/366

[21] Lohrmann, M.:
„Überwachung und Regelung von
Nitrier- und Nitrocarburieratmos-
phären mit dem HydroNit-Sensor“,
HTM 54 (1999) 5, S. 271 - 277

[22] Weissohn, K.-H.:
„Sauerstoffsonden - Anwendung
in Wärmebehandlungsanlagen“,
Härtereitechn. Mitt. 53 (1998) 4,
S. 238 - 244

[23] Sproge, L./Midea, S./Vogel, H.:
„Analyse und Steuerung von Nitrier-
und Nitrocarburieratmosphären“,
Härtereitechn. Mitt. 52 (1997) 1,
S. 28 - 31

[24] Preißer, F./Minarski, P./
Hoffmann, F./Mayr, P.:
„Hochdrucknitrieren von Titan-
werkstoffen“,
Härtereitechn. Mitt. 46 (1991) 6,
S. 361 - 366

[25] Liedtke, D.:
„Über das Reinigen vor und nach
dem Wärmebehandeln“,
HTM 43 (1988) 3, S. 137 - 142

[26] Haase, B./Stiles, H./Dong, J./
Bauckhage, K.:
„Oberflächenoxidation und ihre
Auswirkung auf das Gasnitrieren“,
Härtereitechn. Mitt. 55 (2000) 5,
S. 294 - 303

Bildnachweis

Titelbild: Fa. Plasma Technik
Grün GmbH, Siegen
Bild-Nr. 1, 4 - 8, 10 - 36, 38,
42 - 44, 48 - 61, 63 - 69, 71:

Autor

Bild-Nr. 2: Literatur [1]

Bild-Nr. 3: Literatur [2]

Bild-Nr. 9: Literatur [8]

Bild-Nr. 37: Literatur [5]

Bild-Nr. 39: Literatur [6]

Bild-Nr. 40, 41: Literatur [8]

Bild-Nr. 45: Literatur [15]

Bild-Nr. 46, 47: Literatur [17]

Bild-Nr. 62, 74, 75:

Fa. Eltro GmbH, Baesweiler

Bild-Nr. 70:

Fa. Durferrit, Mannheim

Bild-Nr. 72: Fa. IVA, Dortmund

Bild-Nr. 73: Fa. Aichelin, Mödling

Normen

DIN 6773

Wärmebehandlung von Eisenwerk-
stoffen;

Darstellung und Angaben wärme-
behandelter Teile in Zeichnungen

DIN 17022-1

Wärmebehandlung von Eisenwerk-
stoffen;

Verfahren der Wärmebehandlung
- Teil 1

Härten, Bainitisieren, Anlassen
und Vergüten von Bauteilen

DIN 17022-2

Wärmebehandlung von Eisenwerk-
stoffen;

Verfahren der Wärmebehandlung
- Teil 2

Härten und Anlassen von Werk-
zeugen

- DIN 17022-4
Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen;
Verfahren der Wärmebehandlung – Teil 4
Nitrieren und Nitrocarburieren
- DIN 17023
Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen;
Wärmebehandlungsanweisung (WBA) Vordruck
- DIN 50190-3
Härtetiefe wärmebehandelter Teile
Ermittlung der Nitrierhärte
- DIN EN 10052
Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen
- DIN EN 10085
Nitrierstähle
Technische Lieferbedingungen
- DIN EN ISO 4957
Werkzeugstähle
Technische Lieferbedingungen
- Weitere Literatur**
- AWT-Fachausschuß 5:
„Bibliographie Nitrieren und Nitrocarburieren“,
Härtereitechn. Mitt. 36 (1981)
1, S. 34 – 40; 2, S. 91 – 99;
3, S. 140 – 146; 4, S. 205 – 209;
5, S. 270 – 275
- Birk, P.:
„Das Pulvernitrieren in Theorie und Praxis“,
Microtecnic 24 (1970) 1,
S. 277 – 283
- Chatterjee-Fischer, R.
und 8 Mitautoren:
„Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen: Nitrieren und Nitrocarburieren“,
expert-verlag, Renningen, 1986,
2. Auflage
- Dengel, D.:
„Zur Dauerfestigkeit nitrierter Stähle“,
- Berichtsband ATTT-AWT-SVW-VWT-Tagung, Aachen 2002
S. 151 – 165
- Ebersbach, U./Naumann, J.:
„Bewertung der Lochfraßkorrosionsbeständigkeit von nitrocarburiertem und oxidiertem Stahl“,
Härtereitechn. Mitt. 55 (2000) 6,
S. 345 – 352
- Finnern, B./Kunst, H.:
„Über ein neues umweltfreundliches Salzbadnitrierverfahren“,
Härtereitechn. Mitt. 30 (1975) 1,
S. 26 – 33
- Hoffmann, R./Mittemeijer, E.J./Somers, M.A.J.:
„Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburieren“,
Härtereitechn. Mitt. 51 (1996) 3,
S. 162 – 169
- Kirimtay, C./Dengel, D.:
„Zum Einfluß von Grenzschwingspielzahl, Verbindungsschicht und Nitrocarburierdauer auf die Dauerfestigkeit“,
Härtereitechn. Mitt. 42 (1987) 3,
S. 181 – 195
- Klümper-Westkamp, H.:
„Entwicklung und Anwendung eines Nitriersensors zur in-situ-Erfassung des Nitrierprozesses“,
Diss. 1988, Uni Bremen,
VDI-Verlag Düsseldorf 1989
- Krzyminski, H.:
„Einfluß der Aushärtung durch Stickstoff in der Diffusionszone nitrierter unlegierter Stähle und deren Einfluß auf Festigkeit, plastische Verformbarkeit und das Verhalten bei umlaufender Biegung“,
Diss. TU Berlin, 1967
- Langenhan, B./Spies, H.-J.:
„Einfluß der Nitrierbedingungen auf Morphologie und Struktur von Verbindungsschichten auf Vergütungsstählen“,
Härtereitechn. Mitt. 47 (1992) 6,
S. 337 – 345
- Liedtke, D./Grosch, J.:
„Über das Formänderungsvermögen nitrocarburierter Stähle“,
Härtereitechn. Mitt. 41 (1986) 6,
S. 373 – 386
- Liedtke, D./Altena, H.:
„Über die Prozeßregelung beim Gasnitrieren und -nitrocarburieren in der Praxis“,
Berichtsband ATTT-AWT-SVW-VWT-Tagung, Aachen, 2002,
S. 351 – 367
- Pietzsch, S./Böhmer, S.:
„Erscheinungsformen der Porosität nitridischer Verbindungsschichten“,
Härtereitechn. Mitt. 49 (1994) 3,
S. 168 – 175
- Schröter, W./Hoppe, S./Hoffmann, F.:
„Oxidieren von Nitrocarburierschichten“,
Härtereitechn. Mitt. 52 (1997) 4,
S. 209 – 216
- Spies, H.-J./Trubitz, P.:
„Ermüdungsverhalten nitrierter Stähle“,
Härtereitechn. Mitt. 51 (1996) 6,
S. 378 – 384
- Wünning, J.:
„Carbonitrieren nach dem NITROC®-Verfahren“,
Z. f. wirtsch. Fertigung 72 (1977) 3,
S. 152 – 154
- Merkblatt 450:
„Wärmebehandlung von Stahl – Härten, Anlassen, Vergüten, Bainitieren“,
Stahl-Informations-Zentrum
- Merkblatt 452:
„Einsatzhärten“,
Stahl-Informations-Zentrum



Stahl-Zentrum

Stahl-Informations-Zentrum
Postfach 10 48 42
40039 Düsseldorf

E-Mail: siz@stahl-info.de · Internet: www.stahl-info.de