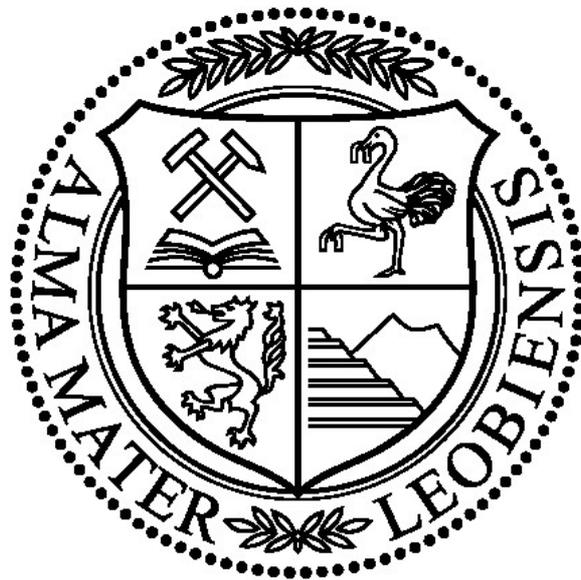


Montanuniversität Leoben

Korrosionsbeständigkeit nitrierter und beschichteter
Oberflächen von un- und niedriglegierten Stählen



Dissertation

von

Dipl.-Ing. Christian Dipolt

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Firma Rübigen GmbH & CO KG in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, 10.10.2015

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Datum

Unterschrift

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb möchte ich mir hier bei allen Menschen bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit zur Seite gestanden sind.

Herr Dipl. Ing. Günter Rübiger, Ihnen gilt mein besonderer Dank, denn ohne Ihre Weitsicht und Ihren Forschungsdrang wäre dieses Themengebiet nie für eine wissenschaftliche Arbeit zur Verfügung gestanden. Nicht nur das Forschungsthema wurde von Ihnen so stark unterstützt, auch wurden mir, durch Sie und Ihre Geschäftsführung, die notwendigen Rahmenbedingungen geboten, um während des regulären Berufslebens diese Forschungsarbeiten durchführen zu können.

Herr Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori, lieber Gregor, Dir danke ich im speziellen für Deine vielen unermüdlichen Diskussionen und Anregungen. Deine direkte Art die Dinge beim Namen zu nennen schätze ich sehr und hat viel fruchtbaren Input für die Arbeit geleistet.

Herr Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Mitterer, lieber Christian, ich danke Dir dass Du für dieses Thema für als zweiter Betreuer zur Verfügung gestanden bist, ohne Deinen wertvollen akademischen Rat wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Alle Mitarbeiter/innen und Kollegen/innen der Fa. Rübiger GmbH & CO KG, die mich durch Diskussionen und Anregungen auf neue Ideen gebracht haben und mich immer unterstützt haben.

Alle Mitarbeiter/innen und Kollegen/innen vom Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, die mir stets mit hilfreichen Tips und Beiträgen die letzten Jahre zur Seite gestanden sind.

Eine ganz besondere Stellung in jeglicher Hinsicht nimmt meine Familie ein. Für Euch war waren die letzten Jahre aufreibend und speziell die Wochenenden entbehrungsreich, ihr habt mich in jeder Phase dieser Arbeit unterstützt. Euch gilt mein ganz besonderer Dank.

Für Karin,
Lukas und Lisa

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Literatur ausgewählter thermischer Oberflächenveredelungsverfahren	9
2.1	Nitrieren	9
2.1.1	Gasnitrieren	15
2.1.2	Plasmanitrieren	17
2.1.3	Korrosionsbeständigkeit von Nitrierschichten	22
2.2	Oxidation	32
2.2.1	Korrosionsbeständigkeit von Oxidschichten	35
2.3	Beschichten mittels Diamond Like Carbon (DLC)	44
2.3.1	Element Kohlenstoff	44
2.3.2	Struktur des Kohlenstoffs	45
2.3.3	Korrosionsbeständigkeit von DLC	49
3	Experimenteller Teil	57
3.1	Werkstoffe	57
3.2	Thermische Oberflächenveredelung	60
3.2.1	Gasnitrieren	60
3.2.2	Plasmanitrieren	61
3.2.3	Oxidation nach dem Nitrieren	62
3.2.4	PACVD Beschichten	63
3.3	Wärmebehandlungsparameter	63
3.3.1	Gasnitrieren	63
3.3.2	Plasmanitrieren	63
3.3.3	Oxidieren	64
3.3.4	PACVD Beschichten	64
3.4	Probenbezeichnung	64
3.5	Schichtcharakterisierung vor und nach den Korrosionstests	65
3.5.1	Mikroskopie	65
3.5.2	Chemische Analyse	65
3.5.3	Härteprüfung	66
3.6	Korrosionsprüfung	66
3.6.1	Salzsprühtest	66
3.6.2	Elektrochemische Methoden	67
4	Ergebnisse	69
4.1	Unbehandelte Proben	69

4.2	Gasnitrieren	71
4.2.1	Einfluss der Werkstoffreinheit auf die Korrosionsbeständigkeit.....	71
4.2.2	Einfluss unterschiedlicher Verbindungsschichtdicken auf die Korrosionsbeständigkeit	77
4.3	Plasmanitrieren.....	83
4.3.1	Einfluss der Werkstoffreinheit auf die Korrosionsbeständigkeit.....	83
4.3.2	Einfluss höherer N-Gehalte und Oberflächenrauigkeit auf die Korrosionsbeständigkeit	87
4.4	Oxidieren	92
4.4.1	Einfluss der Oxidschichtdicke auf die Korrosionsbeständigkeit.....	92
4.5	Beschichten mit Diamond like Carbon.....	100
4.5.1	Einfluss der Vorbehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit	100
4.5.2	Einfluss unterschiedliche Beschichtungstemperaturen auf die Korrosionsbeständigkeit	102
4.5.3	Einfluss der Schichtdicke auf die Korrosionsbeständigkeit	107
5	Diskussion der Ergebnisse	114
5.1	Nitrieren.....	114
5.2	Oxidieren	120
5.3	Beschichten mit Diamond like carbon.....	122
6	Zusammenfassung.....	126
7	Literatur.....	128

1 EINLEITUNG

Un- und niedriglegierte Stähle sind typische Konstruktionswerkstoffe für den allgemeinen Maschinenbau. Diese Stähle zeichnen sich insbesondere durch hohe Festigkeiten bei gleichzeitig guten Zähigkeitswerten, leichte Verfügbarkeit und geringe Kosten aus.

Aufgrund ihrer Eigenschaften haben diese Stähle ein breites Anwendungsspektrum. Dieses reicht von Rahmenkonstruktionen für Maschinen bis hin zu hochbelasteten Kurbelwellen in Dieselaggregaten. Ein wesentlicher Nachteil dieser Stähle ist die geringe Beständigkeit in korrosiven Umgebungen. Die Gehalte an Chrom liegen in der Regel unterhalb von 1,5 Massenprozent.

Um Bauteile in korrosiven Umgebungen einsetzen zu können, wie zum Beispiel im Winter auf salznasser Straße, müssen diese Bauteile zusätzlich vor Korrosionsangriff geschützt werden. Der Korrosionsschutz kann unter anderem durch das Aufbringen von korrosionshemmenden Überzügen oder Beschichtungen erfolgen.

Ein solcher Schutzüberzug kann durch das thermochemische Wärmebehandlungsverfahren "Nitrieren" erzeugt werden. Bei dieser Wärmebehandlung wird Stickstoff in die äußersten Bereiche der Bauteile eingelagert. An der Oberfläche kann sich eine neue Phase, das Eisennitrid, bilden. Diese neue Phase besitzt einen höheren Widerstand gegenüber Korrosion als die ferritische Phase des Stahles. Um die Korrosionsbeständigkeit von nitrierten Bauteilen noch weiter zu verbessern, kann eine nachträglich gezielte Oxidation der Oberfläche durchgeführt werden. Dabei wird das vorhandene Eisennitrid in Eisenoxid umgewandelt. Die Eisenoxidphase an der Oberfläche bildet eine dichte und dünne Schicht aus, wodurch das Bauteil zusätzlich vor Korrosion geschützt ist.

Für das Erzeugen solcher Schichten stehen für die vorliegende Arbeit zwei Verfahren zur Verfügung, das Gasnitrieren und das Plasmanitrieren. Beim Gasnitrieren können Nitridschichten mit einer Dicke von bis zu 25µm und sehr guten Korrosionsbeständigkeiten eingestellt werden. Das Gasnitrieren kann sich mit mehrlagigen Hartchromschichten messen, sofern die Nitridschichten auch oxidiert worden sind. Bei gasnitrierten Oberflächen kann es nach unterschiedlichen Einsatzzeiten immer wieder zu punktförmiger Korrosion kommen. Die Ursachen für die auftretende Korrosion konnten noch nicht ermittelt werden, ebenso wenig wie eine geeignete Abhilfemaßnahme.

Das Plasmanitrieren weist gegenüber dem Gasnitrieren in einigen Bereichen Vorteile auf, wie zum Beispiel Oberflächen örtlich abdecken zu können. Jedoch reicht die Korrosionsbeständigkeit der im Plasma erzeugten Schichten nicht an die Beständigkeit der Gasnitrierschichten heran.

Eine weitere Möglichkeit die Korrosionsbeständigkeit von un- und niedriglegierten Stählen zu verbessern, ist das Aufbringen von Schichten mittels PACVD Technologie (plasma assisted chemical vapour deposition). Eine geeignete Schicht für die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit sind die kohlenstoffbasierten Hartstoffschichten, auch unter dem Namen "diamond like carbon" kurz DLC bekannt.

Diese Schichten bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff sowie Dotierungselementen wie Silizium oder Titan. Problematik der DLC-Schichten ist, dass aufgrund ihrer geringen Schichtdicke und relativ hohen Defektdichte, nur eine geringe Korrosionsbeständigkeit erzielt werden kann.

Die vorliegende Arbeit teilt sich in drei Schwerpunkte auf: das Nitrieren (Gas und Plasma), das nachträgliche Oxidieren sowie das Beschichten mittels "diamond like carbon". Ziel für diese Schwerpunkte ist es, die Korrosionsvorgänge an Proben mit unterschiedlichen Behandlungszuständen zu verstehen und die Zusammenhänge mit den Prozessparametern unter Berücksichtigung der Literatur zu erarbeiten.

2 LITERATUR AUSGEWÄHLTER THERMISCHER OBERFLÄCHEN-VEREDELUNGSVERFAHREN

2.1 NITRIEREN

Nitrieren gehört zu der Gruppe der thermochemischen Wärmebehandlungsverfahren ohne nachfolgenden Behandlungsschritt [1]. Bei diesem Verfahren wird die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des Stahles durch Diffusion von Stickstoff verändert [2, 4, 6]. Die resultierende Härtesteigerung beruht nicht auf Martensitbildung, sondern auf der Bildung von Eisennitriden beziehungsweise von Sondernitriden aus den Elementen Aluminium, Chrom, Vanadium und Titan [3, 7]. Stickstoff liegt bei den angewendeten Verfahren nicht in atomarer Form vor, sondern muss erst im Rezipienten gespalten werden. Dies kann durch unterschiedliche Möglichkeiten durchgeführt werden. Die Spaltung wird im Anschluss bei den Verfahrensbeschreibungen Gas- bzw. Plasmanitrieren näher erläutert. Die Prozesstemperatur bei den Nitrierbehandlungen liegt im Bereich von 500 - 580°C [5, 8, 9, 10].

Ist das primäres Ziel des Nitrierens die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, so muss an der Oberfläche der Bauteile oder Proben ausreichend Stickstoff für das Bilden einer Eisennitridphase vorhanden sein. Durch das Anbieten von Stickstoff und das Erreichen entsprechender Stickstoffpotentiale wird die Bildung einer Verbindungsschicht gesteuert. Um ein Eisennitrid bilden zu können, müssen folgende Prozessschritte durchgeführt werden.

- Aufspaltung von stickstoffspendenden Molekülen
- Adsorption des atomaren Stickstoffes an der Oberfläche des Bauteiles
- Diffusion und damit verbunden eine Anreicherung der Randbereiche des Bauteiles mit Stickstoff laut Schema in Abbildung 1
- Bildung von Eisennitridphasen durch Erreichen der entsprechenden Stickstoffgehalte laut dem Zweistoff System Fe-N (Abb. 2)

Um den Diffusionsvorgang starten zu können, muss atomarer Stickstoff mittels Adsorption an der Oberfläche angereichert werden [11].

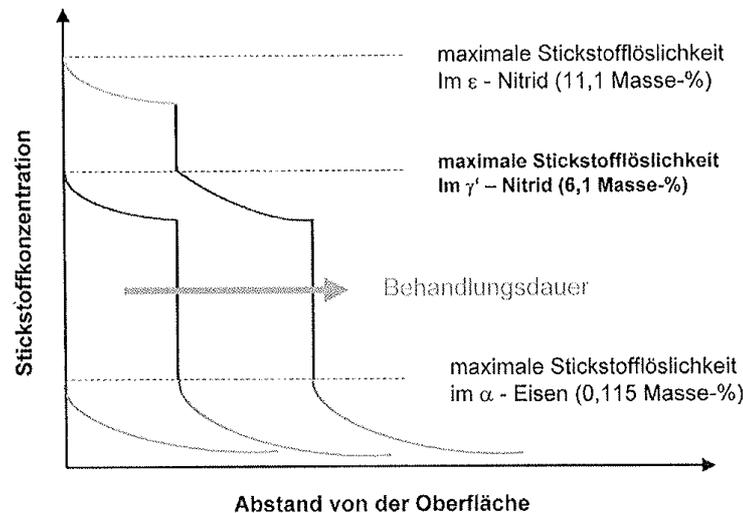


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Stickstoffverläufen in Stahl nach unterschiedlichen Nitrierzeiten in Abhängigkeit von Löslichkeitsgrenzen [12].

Abbildung 1 zeigt schematisch den Stickstoffverlauf in α -Eisen in Abhängigkeit der Diffusionszeit und der Löslichkeitsgrenzen der einzelnen Nitride. Die Existenzgrenzen der Eisennitride können aus dem Zweistoffsystem Eisen-Stickstoff entnommen werden (Abbildung 2).

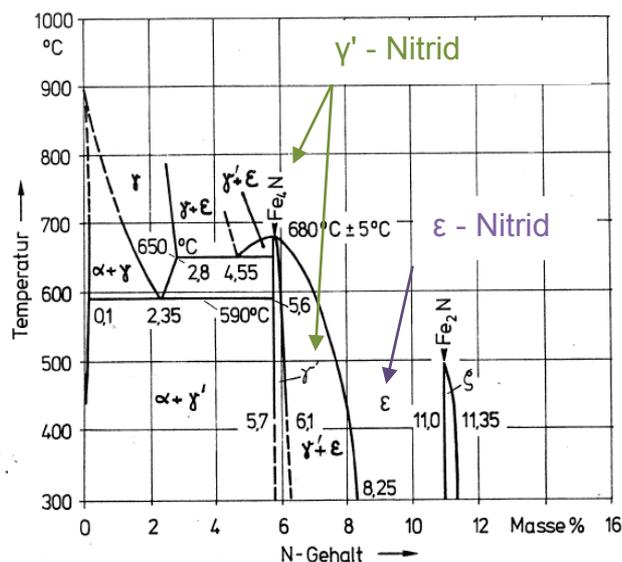


Abbildung 2: Zweistoffsystem Eisen-Stickstoff. Die für das Nitrieren von Stählen relevanten Nitride sind das γ' -Nitrid (Fe₄N) und das ϵ -Nitrid (Fe₂₋₃N) [8].

Während des Nitrierens kann neben Stickstoff noch Kohlenstoff in das Prozessgas gemischt werden. Es entsteht eine stickstoff- und kohlenstoffhaltige Verbindungsschicht. Bei diesem Verfahren spricht man vom Nitrocarburieren [6].

Aufgrund der geringeren Größe der Stickstoffatome können diese in dem Eisengitter auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. Am energetisch günstigsten sind die Oktaederlücken [14]. Die Menge des interstitiell gelösten Stickstoffes hängt von dem Lösungsvermögen der Gefügebestandteile und der Temperatur ab. Bei 590°C können in Ferrit 0,115 Massen% N gelöst werden, im Austenit bei 650°C höchstens 2,8 Massen% [8]. Neben dem gelösten Stickstoff im Grundgefüge können noch Eisennitride gebildet werden. Abbildung 3 zeigt die beiden stabilen Nitride des Eisens, γ' -Nitrid (Fe_4N) und ϵ -Nitrid (Fe_{2-3}N oder $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$). Im Zweistoffsystem Eisen-Stickstoff besitzt das γ' -Nitrid einen Stickstoffgehalt von 5,88 Masse% (stöchiometrisch bei 680°C), es weist eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur auf. Das ϵ -Nitrid hat einen Stickstoffgehalt von 7,7 bis 11,1 Masse% und weist eine hexagonale Struktur auf.

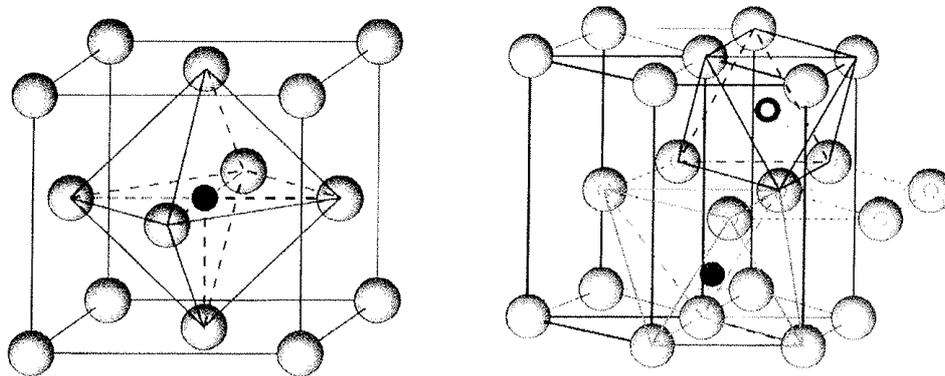


Abbildung 3: Gitterstruktur des kubischen γ' -Nitrids (links) und des hexagonalen ϵ -Nitrids (rechts) (schwarz - Stickstoffatom) [13].

Eisenwerkstoffe und Stähle enthalten auch Kohlenstoff und andere Legierungselemente. Carbide können ebenfalls Stickstoff aufnehmen. Für Zementit wurde eine Löslichkeit von Stickstoff von 0,1 Massen% nachgewiesen. Da hier mehrere Phasen existieren, ist es zweckmäßig, die Phasen in einem Mehrstoffzustandsdiagramm zu betrachten.

Abbildung 4 zeigt einen isothermen Schnitt durch das Dreistoffsystem Eisen, Stickstoff und Kohlenstoff bei 575°C. Es ist ersichtlich, dass der Existenzbereich des ϵ -Nitrids durch die Anwesenheit von Kohlenstoff zu Stickstoffgehalten unter 7% verschoben werden kann. Das bedeutet, dass durch das Vorhandensein oder die Zugabe von Kohlenstoff das ϵ -Nitrid stabilisiert werden kann.

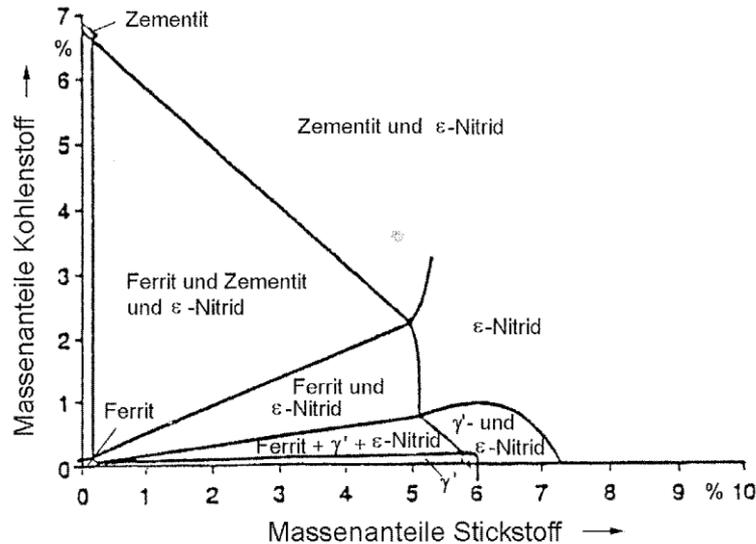


Abbildung 4: Isothermer Schnitt bei 575°C Zustandsschaubild Fe-C-N nach Slycke [9].

Abbildung 5 zeigt schematisch den Kohlenstoff- und Stickstoffverlauf als Funktion des Oberflächenabstandes. In der Verbindungsschicht kann es zur Einlagerung von Stickstoff und Kohlenstoff kommen, wobei der Kohlenstoffgehalt zur Oberfläche hin abnimmt. In der Diffusionszone wird der Kohlenstoff des Grundmaterials durch die Stickstoffdiffusion verdrängt. Der verdrängte Kohlenstoff wird am Ende der Diffusionszone aufgestaut. Dieser Aufstau an Kohlenstoff führt zu einer Verringerung der Diffusion des Stickstoffes, da der Widerstand, der der Diffusion entgegen wirkt, immer größer wird. Es kann durch diesen Effekt die Diffusion komplett zum Erliegen kommen.

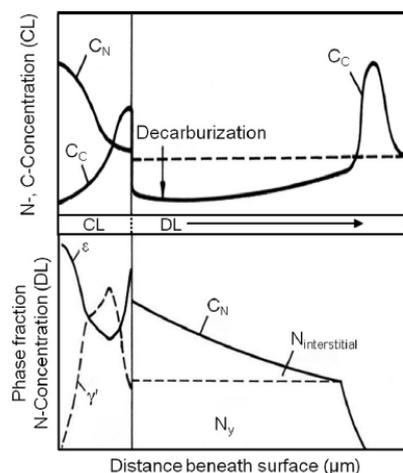


Abbildung 5: Schematischer Kohlenstoff- Stickstoffverlauf und Phasenanteile als Funktion des Oberflächenabstandes [14].

CN...Konzentration Stickstoff,
 CC... Konzentration Kohlenstoff,
 CL...Verbindungsschicht,
 DL...Diffusionszone

An der Oberfläche von Stahl entstehen während des Nitriervorganges bei einem Stickstoffgehalt von ca. 6 Massen% γ' -Nitride. Ausgangspunkt sind Keimstellen wie Korngrenzen und Knotenpunkte (Abbildung 6) [15].

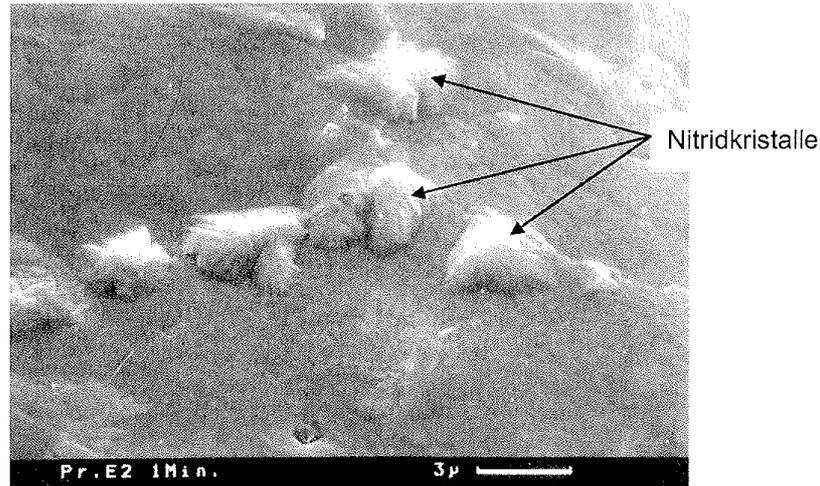


Abbildung 6: Nitridkristalle nach sehr kurzer Nitrierdauer an der Oberfläche einer Probe aus Reineisen [15].

In weiterer Folge vergrößern sich diese Kristalle und breiten sich aus, bis eine durchgängige Schicht erzeugt ist. An der Oberfläche der γ' -Nitride bilden sich ϵ -Nitride, sobald eine Stickstoffkonzentration von 7,7 Massen% erreicht wird (Abbildung 7) [15,16].



Abbildung 7: Schema zum Wachstum der Eisennitride. Durch Einlagerung von Stickstoff können ab einem Stickstoffgehalt von ca. 6mass% γ' -Nitride zu wachsen beginnen. Wird ein Stickstoffgehalt von 7,7mass% erreicht, bilden sich ϵ -Nitride [15].

Die Schicht aus Nitriden und Carbonitriden wird als "Verbindungsschicht" beziehungsweise als "white layer" oder "compound layer" bezeichnet. Die Verbindungsschicht weist am äußeren Rand einen porösen Bereich auf (Abbildung 8). Je nach verwendetem Wärmebehandlungsverfahren kann dieser Bereich bis zu 50% der Verbindungsschichtdicke ausmachen. Die Ursache für das Entstehen des porösen Anteils ist nicht restlos geklärt. Die wahrscheinlichste Ursache ist die

Metastabilität der vorhandenen Nitride und der Zerfall derselben. In weiterer Folge kommt es zu einer Rekombination von N Atomen zu N_2 (Abbildung 9) [15].

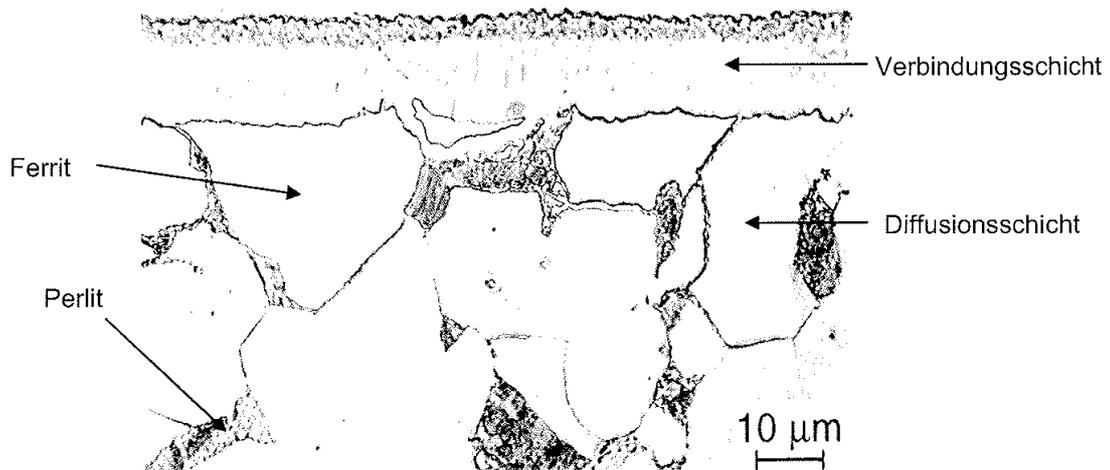


Abbildung 8: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Verbindungsschicht. Das Grundgefüge besteht aus Ferrit und Perlit, die Verbindungsschicht weist im äußeren Bereich Poren auf. Die Dicke dieses Porensaumes ist in etwa ein Viertel der Verbindungsschicht [15].

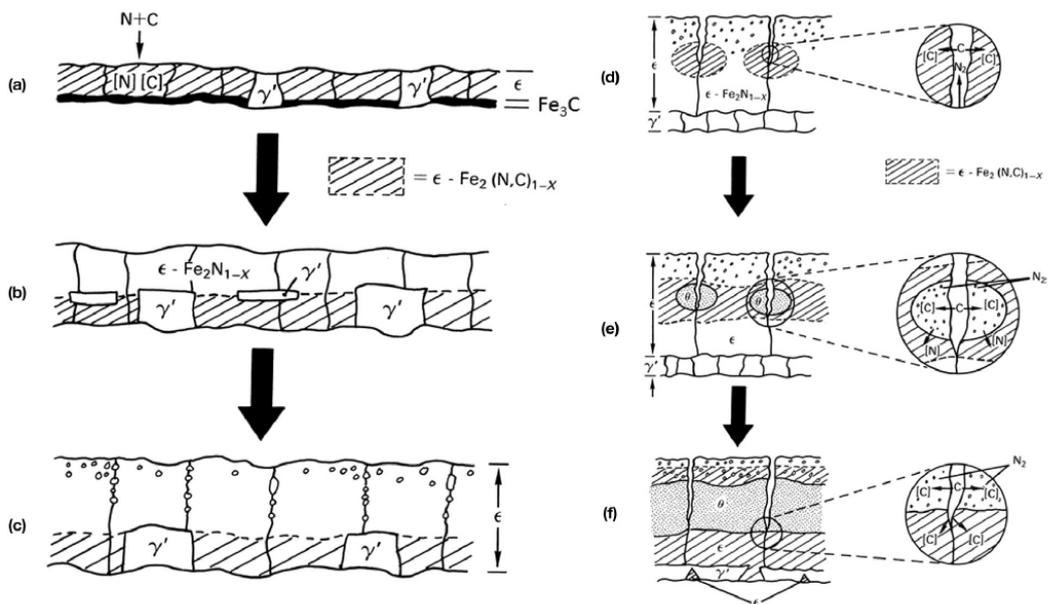


Abbildung 9: Schematischer Ablauf der Porenbildung bei einem Nitrocarburierprozess → wahrscheinlichstes Modell [15]: a) erste geschlossene Verbindungsschicht bestehend aus ϵ - und γ' -(Carbo)Nitrid b) Wachstum der Verbindungsschicht, äußerer Randbereich besteht nur aus ϵ - und γ' -Nitrid c) weiteres Wachstum und Ausbildung von Poren und Porenkanälen d) Stickstoff wird durch Rekombination frei und diffundiert nach außen, Kohlenstoff diffundiert in die Verbindungsschicht, Eisennitrid wird in Eisencarbonitrid umgewandelt e) Kohlenstoff wird in die Verbindungsschicht eingelagert und verdrängt Stickstoff, dieser rekombiniert zu Stickstoffmolekül und weitere Poren entstehen f) Kohlenstoff kann an der Porenkanalspitze weiterdiffundieren und die Porenkanäle verlängern.

Stickstoff kann mittels verschiedener Medien in Abhängigkeit der Verfahren angeboten werden. Nachfolgend ist die Literatur für die Verfahren Gasnitrieren und Plasmanitrieren ausgewertet.

2.1.1 GASNITRIEREN

Beim Gasnitrieren wird Ammoniak als Stickstoffspender verwendet. Das Ammoniak-Molekül hat ein zentrales Stickstoffatom und drei Wasserstoffatome, die jeweils mit einer Wasserstoffbrückenbindung an das Stickstoffatom gebunden sind. Durch die katalytische Wirkung der Bauteiloberfläche kommt es zur Aufspaltung der Ammoniakmoleküle in Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff-Stickstoff Verbindungen [19,20].



Die rein thermische Zerfallsreaktion des Ammoniaks ist für das beabsichtigte Aufsticken der Randzone von geringer Bedeutung. Der frei werdende atomare Stickstoff wird zu molekularem Stickstoff rekombinieren und steht für weitere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung [21-23]. Der stufenweise Abbau des Ammoniaks zu Stickstoff findet laut Abbildung 10 statt. An der Phasengrenze Metall und Gas zerfällt Ammoniak schrittweise zu $3\text{H} + \text{N}$. Wasserstoff rekombiniert und geht als H_2 Molekül in das Gas zurück. Die N-Atome können in die Oberfläche diffundieren und mit dem vorhandenen Eisen Nitride bilden, oder als N_2 Moleküle in die Gasatmosphäre zurückkehren.

Der frei werdende Wasserstoff kann als Regelgröße der Nitrieratmosphäre herangezogen werden [24-32].

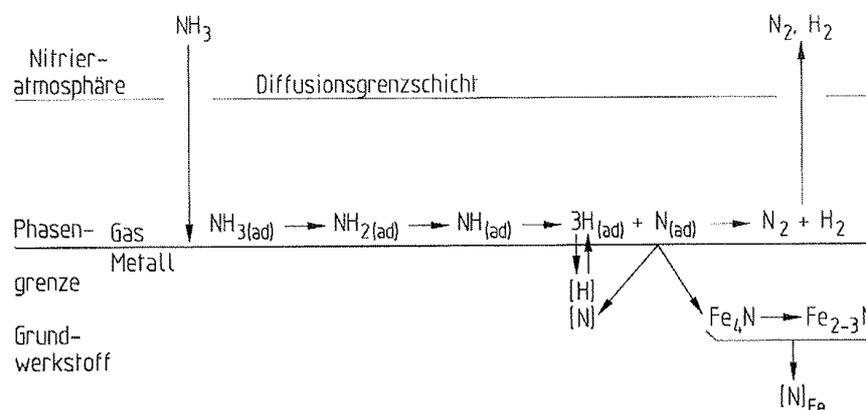


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Ammoniakzerfalls während des Gasnitrierens an der Oberfläche von Eisen [21].

Über die Gasumwälzung in dem Rezipienten wird dafür gesorgt, dass immer neue Ammoniakmoleküle an die Oberfläche der Werkstücke kommen. Zur Regelung der Ofenatmosphäre wird ein Gasgemisch aus Teilen H_2 , N_2 und Teilen frischen NH_3 hergestellt. Je höher die Anteile an frischem NH_3 sind umso höher ist die Nitrierwirkung. Diese Ofenatmosphäre kann über Wasserstoffsensoren gemessen und mittels einer Regelung prozesssicher über eine Wärmebehandlungscharge eingestellt werden.

Zur Ermittlung der richtigen Prozessparameter für das Einstellen der geeigneten Atmosphäre, um die gewünschte Nitridschicht zu erzeugen, kann das Lehrer-Diagramm herangezogen werden. Das Lehrer-Diagramm bezieht sich auf einen Gleichgewichtszustand zwischen Verbindungsschicht und Nitrieratmosphäre. Dieser Gleichgewichtszustand gilt nur für die äußerste Randzone der Verbindungsschicht, welche in unmittelbarem Kontakt zur Nitrieratmosphäre steht. Mit zunehmender Tiefe verändern sich die Zusammensetzungen der Schichten bis hin zum ursprünglichen Zustand. Es zeigte sich jedoch, dass das Lehrer-Diagramm zur Festlegung der Verfahrensparameter für das Erzielen gewünschter Zusammensetzungen von Verbindungsschichten herangezogen werden kann (Abbildung 11) [31].

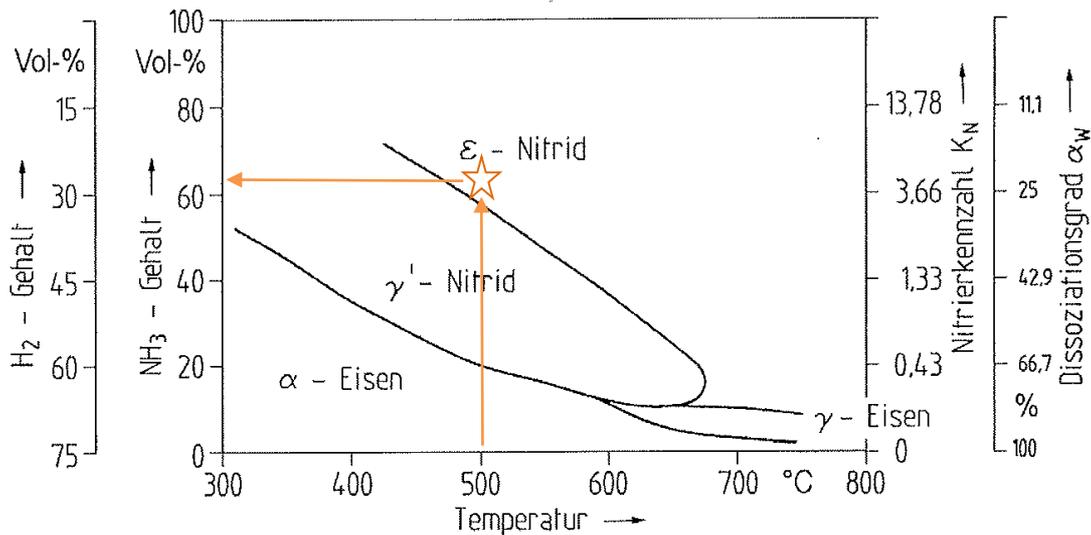


Abbildung 11: Eisennitridphasen nach Lehrer zur Bestimmung geeigneter Verfahrensparameter [31]. Zum Ablesen der relevanten Verfahrensparameter werden die Nitriertemperatur und die gewünschten Phasen der Verbindungsschicht mit dem notwendigen NH_3 -Gehalt in der Atmosphäre gegenübergestellt. Beispiel: bei einer gewünschten Nitriertemperatur von $500^\circ C$ und ϵ -Nitrid in der Randphase muss in der Gasatmosphäre mehr als 60% NH_3 vorhanden sein. Die Nitrierkennzahl ist eine Regelgröße und ist das Verhältnis der Volumskonzentration von NH_3 zur Volumskonzentration (H_2)^{3/2} in der Gasatmosphäre.

Vorteile des Gasnitrierens:

- Prozesstechnisch ist eine hohe Vielfalt zur Erzeugung unterschiedlicher Verbindungsschicht - Strukturen möglich.
- Der Verfahrensablauf ist prozessüberwacht (Messung von Wasserstoff und Sauerstoff - Potentialen).
- Die Behandlung von Groß- und Kleinteilen unterschiedlichster Geometrie und Masse ist mit geringem Aufwand möglich.
- Eine umweltgerechte Medienentsorgung durch thermische Nachverbrennung ist möglich.
- Die Bauteile können als Schüttgut behandelt werden.
- Komplexe Geometrie, speziell Bohrungen mit kleinem Durchmesser, kann gleichmäßig nitriert werden.

Nachteile des Gasnitrierens:

- Hoher Medienverbrauch.
- Es sind brennbare Gase in Verwendung, weshalb spezielle Maßnahmen für einen sicheren Ofenbetrieb notwendig sind. Weiter muss Ammoniakaustritt vermieden werden.
- Für ein gleichmäßiges Nitrierergebnis müssen die Teile aufwendig gereinigt werden.

2.1.2 PLASMANITRIEREN

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Niederdruck - Gasentladung in Stickstoff, das Bauteil ist kathodisch geschaltet, der Rezipient anodisch.

Anders als beim Gasnitrieren wird beim Plasmanitrieren als Stickstoffspender molekularer Stickstoff verwendet. Der molekulare Stickstoff weist eine dreifache Bindung auf. Die Prozesstemperatur alleine ist nicht ausreichend, um Stickstoff spalten zu können. Um eine Aufspaltung des Moleküls erreichen zu können, wird in Form eines Plasmas eine zusätzliche Energie eingebracht. Plasma wird als der vierte Aggregatzustand bezeichnet und ist ein elektrisch leitfähiges Gas. Bei Drücken über 0,1 bar stehen freie Ladungsträger erst bei einer Temperatur von 8000K zur Verfügung. Um das Plasma prozesssicher zu zünden und stabil zu halten, wird der Rezipient unter Vakuum betrieben (1-5mbar). Einen wesentlichen Fortschritt brachte in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts der Einsatz der gepulsten Entladung. Das Pulsen senkt den Energieeintrag in die Anlage und erhöht dadurch die Temperaturgleichmäßigkeit. Typische Werte für die Pulsdauer sind 50 bis 100µs, für die Pulswiederholzeit 100 - 300µs (Abbildung 12) [33-35].

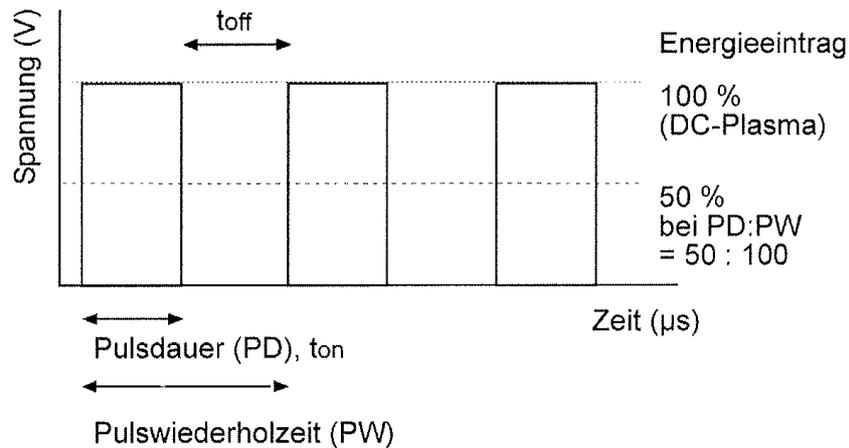


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Pulses der Spannung beim Plasmanitrieren [34].

Die relevanten Prozessparameter beim Plasmanitrieren sind Temperatur, Dauer der Nitrierung, Gaszusammensetzung (Partialdrücke), Druck, Spannung, Pulsdauer und Pulswiederholzeit.

Der Mechanismus des Stickstoffübergangs wird oft widersprüchlich beschrieben. Das am häufigsten zitierte Modell ist das von Kölbl. Die Vorgänge während des Plasmanitrierens sind nicht restlos geklärt und es bedarf noch Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet, um die Theorien beweisen zu können.

Laut Kölbl wird bei der Schichtbildung elementares Eisen von dem kathodischen Bauteil durch Stickstoffionen abgesputtert. Im Plasmasaum können diese Eisenatome mit Stickstoff zu FeN reagieren, dieses Nitrid scheidet sich auf die Oberfläche hin ab. FeN ist thermisch instabil und wird unter Abgabe von Stickstoff in die stickstoffärmeren ϵ - und γ' -Nitride zerfallen (Abbildung 13) [33,36].

Ähnliche Steuerungskonzepte wie beim Gasnitrieren über Nitrierkennzahlregelung existieren beim Plasmanitrieren nicht. Beim Plasmanitrieren wird mit einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gearbeitet, es tritt kein katalytischer Zerfall des Spendermediums auf. Molekularer Stickstoff wird im Glimmsaum direkt zu reaktivem Stickstoff gespalten. Hohe Stickstoffpartialdrücke sind mit hohen Nitrierkennzahlen vergleichbar.

Die Zusammenhänge zwischen Anteilen Stickstoff und sich bevorzugt bildenden Phasen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ab drei Teilen Stickstoff tritt überwiegend ϵ -Nitrid auf. Explizit wird auf eine ausreichend schnelle Abkühlung hingewiesen.

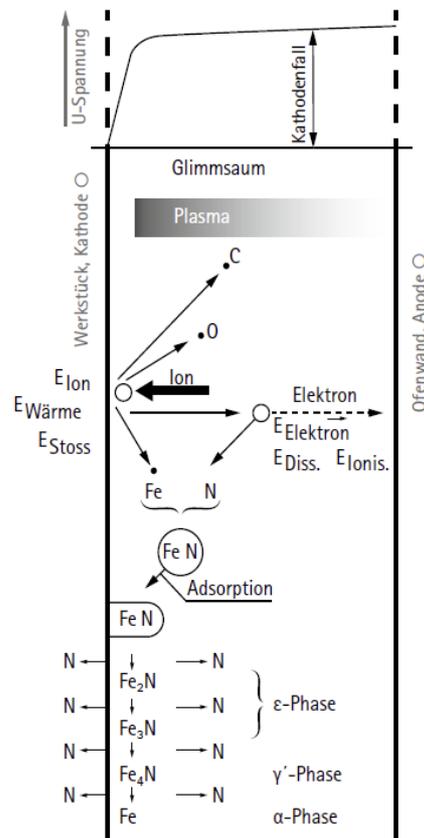


Abbildung 13: Grenzflächenreaktionen beim Plasmanitrieren nach Kölbl [33]. Stickstoffionen werden an die kathodische Bauteiloberfläche beschleunigt und können Eisenatome herausschlagen. Eisen und Stickstoff können zu Eisennitrid (FeN) reagieren und werden an der Oberfläche adsorbiert. FeN zerfällt in weiterer Folge in die stickstoffärmeren Nitride unter Abgabe von Stickstoff [33].

Arbeiten von Burger et al. zeigen den Einfluss unterschiedlicher Abkühlatmosphären auf die gebildeten Verbindungsschichten. Es wurde nachgewiesen, dass zu langsames Abkühlen bei einem zu geringen Stickstoffpartialdruck zu einer Auflösung der Nitridschichten führt (Abbildung 14-16) [41].

Die Untersuchung von Burger wies nach, dass von einer Verbindungsschicht mit 80% ε-Nitrid an der Oberfläche nach 60min bei 610°C unter Stickstoff nur mehr 40% ε-Nitrid übrig bleiben (Abbildung 14). Unterhalb einer Temperatur von 400°C ist die Verbindungsschicht thermisch stabil und löst sich nicht weiter auf (Abbildung 15). Wird während des Abkühlprozesses atomarer Stickstoff angeboten, kann die Auflösung der Verbindungsschicht deutlich reduziert werden (siehe Abbildung 16).

Tabelle 1: Typische Gaszusammensetzungen beim Plasmanitrieren und daraus resultierende Verbindungsschichttypen [37].

Verbindungsschichttyp	typ. Verhältnis von Wasserstoff und Stickstoff
vorrangig Fe_{2-3}N **)	$\text{H}_2 < \text{N}_2$ 1:3 oder 1:4 CH_4 *)
vorrangig Fe_4N	$\text{H}_2 > \text{N}_2$ 3:1 *)
verbindungsschichtfrei	$\text{H}_2 \gg \text{N}_2$ 8:1

*) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Stahles
 **) gebunden an eine ausreichend schnelle Kühlung

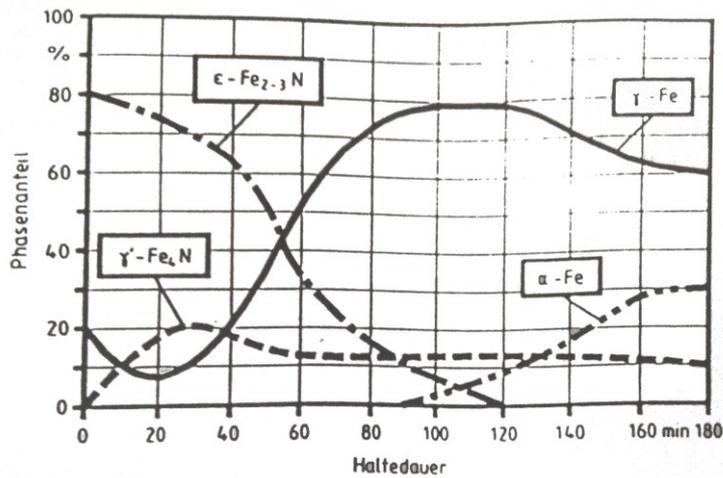


Abbildung 14: Veränderung der Phasenanteile einer nitrocarburierten Oberfläche während des Haltens auf Temperatur unter molekularem Stickstoff [41].

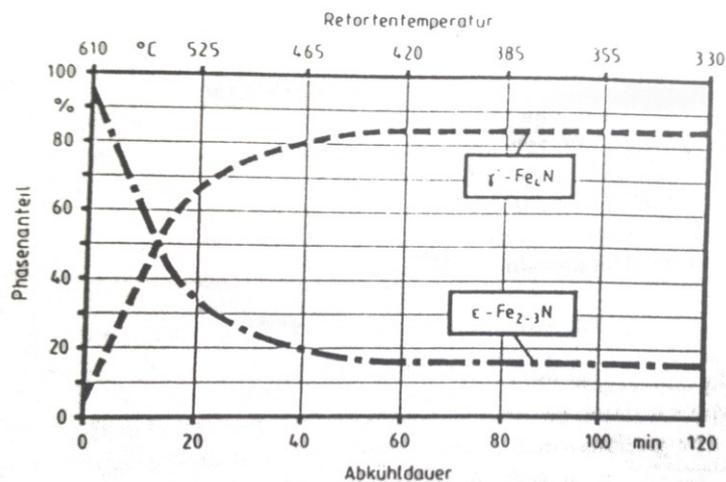


Abbildung 15: Veränderung der Phasenanteile während der Abkühlung unter molekularem Stickstoff [41]. Nach 60min ist eine Retortentemperatur von ca. 400°C erreicht und die Phasenanteile haben sich in etwa umgekehrt.

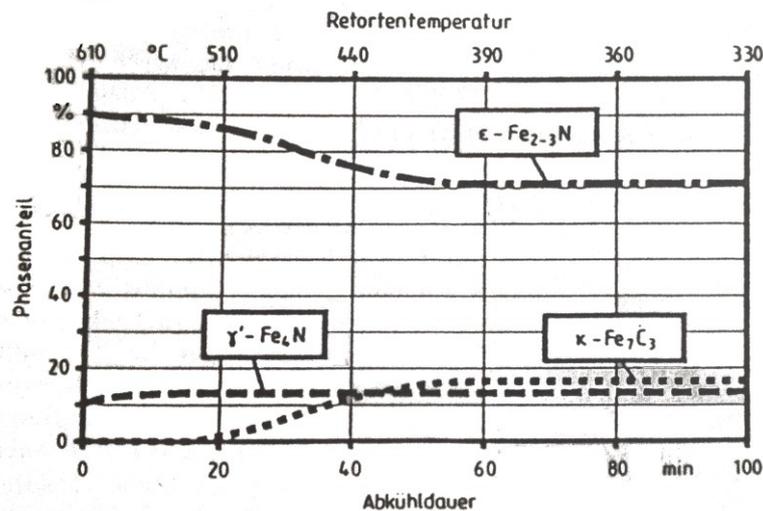


Abbildung 16: Veränderung der Phasenanteile während des Abkühlens unter atomarem Stickstoff [41]. Die Phasenumwandlung kann weitestgehend unterdrückt werden.

Der typischer Prozessablauf beim Plasmanitrieren setzt sich wie folgt zusammen: Aufheizen, Oberflächenaktivierung (Sputtern), Aufheizen, Nitrieren und Nitrocarburieren (Abbildung 17). Während der einzelnen Behandlungsschritte werden unterschiedliche Gasmischungen in die Retorte eingeleitet. In der Aufwärm- und Sputterphase wird ein Gemisch aus N₂, H₂ und Ar eingeleitet. Beim Nitrierschritt wird das Verhältnis von Stickstoff und Wasserstoff entsprechend der gewünschten Zusammensetzung der Verbindungsschicht eingestellt.

Vorteile Plasmanitrieren:

- Flexiblere Prozessführung als Gasnitrieren.
- Eine porenarme Verbindungsschicht wird ausgebildet.
- Durch Sputtern kann die Oberfläche aktiviert werden und von Verunreinigungen befreit werden. Weiters können korrosionsbeständige Stähle nitriert werden.
- Einfaches örtliches Abdecken der Bauteile möglich.
- Hohe Umweltverträglichkeit.

Nachteile des Plasmanitrierens:

- Aufwändiges Chargierkonzept → kein Schüttgut.
- Dünne Bohrungen, Spalten etc. werden nur begrenzt vom Plasma beglimmt und sind daher nur teilweise oder nicht nitriert.
- Die Anlagenbediener müssen entsprechend der Technologie einen höheren Ausbildungsstand aufweisen als beim Gasnitrieren.

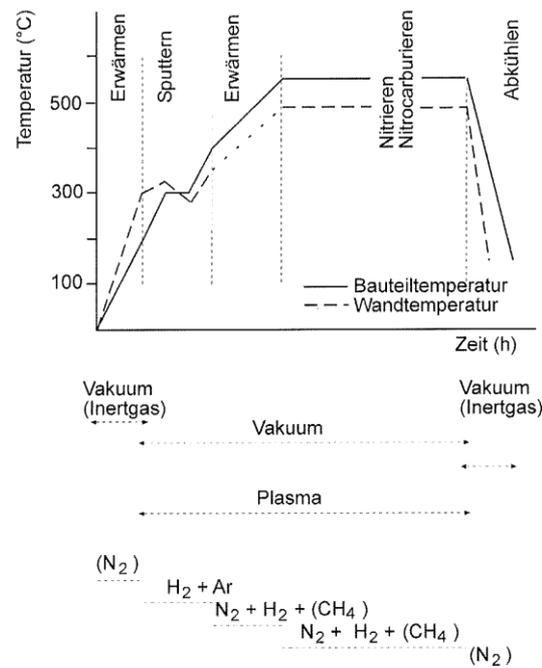


Abbildung 17: Schematischer Temperaturverlauf beim Plasmanitrieren. Die Behandlungsschritte, Anlagenzustände und Gasmischungen sind eingetragen [34].

2.1.3 KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT VON NITRIERSCHICHTEN

Dass Eisennitride eine erhöhte Beständigkeit gegenüber alkalischen und neutralen Medien aufweisen, war bereits im 19. Jhdt. bekannt. Im 20. Jhdt. wurden Patente zu diesem Thema von MAN angemeldet. In der Sowjetunion wurde das Nitrieren großindustriell bereits im frühen 19. Jhdt. umgesetzt. In Mitteleuropa setzte sich das Nitrieren als Korrosionsschutz erst in den letzten Jahrzehnten durch.

Verbindungsschichten zeichnen sich durch ihre hohe Beständigkeit gegenüber der von Chlorid-Ionen hervorgerufene Lochkorrosion aus. Gegen atmosphärische Korrosion und neutrale Salzlösungen zeigen diese Schichten ebenfalls einen deutlich höheren Korrosionswiderstand als unbehandeltes Grundmaterial.

Elektrochemische Untersuchungen von Ebersbach et al. zeigen eine Zunahme der Korrosionsbeständigkeit in folgender Reihenfolge: γ' -Nitrid, ϵ -Nitrid und ϵ -Carbonitrid Schichten. Eine optimale Lochkorrosionsbeständigkeit wurde bei ϵ -Carbonitrid Schichten mit einer N(+C) Konzentration von mindestens 8,9 Masse% gefunden (Tabelle 2) [42].

Tabelle 2: Ergebnisse von elektrochemischen Untersuchungen unterschiedlicher Nitridschichten [42]. Ab einem Stickstoffanteil von 8,9% in der Verbindungsschicht steigt das Lochfraßpotential signifikant zu höheren Werten.

Schichttyp	Stickstoffgehalt %	Lochfraßpotential ¹⁾ mV _{GKE}	Passivstromdichte ¹⁾ mA cm ⁻²
ε(γ')-7%N	7,2	640 ... 700	0,1
ε(γ')-7%N-oxidiert	8,9	1150 ... 1200 ²⁾	0,01 ... 0,02
ε(γ')-9%N	9,2	1200 .. 1350 ²⁾	0,01 ... 0,02

¹⁾ Elektrolyt: 0,9 M NaCl-Lösung ≙ 5%ig; ²⁾ Durchbruchpotential

Die besseren Korrosionseigenschaften der Eisennitridphase im Vergleich zu dem Grundmaterial kann mit einem inerteren Verhalten der Nitride gegenüber den angreifenden Medien beschrieben werden. Des Weiteren wird eine dünne Passivschicht (Magnetitschicht) erzeugt. Die Passivierungsneigung nimmt in der Reihenfolge γ'-Nitrid, ε-Nitrid und ε-Carbonitrid zu, und somit auch die Korrosionsbeständigkeit [42-44].



Nachstehende Abbildung (Abb. 18) zeigt den reziproken Polarisationswiderstand in Abhängigkeit von der Position im Schlibbild einer gasnitrierten Probe aus 20MnCr5. Es wird die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der Ausbildung der Poren und der vorliegenden Phasen gezeigt. Der reziproke Polarisationswiderstand wird umso geringer, je dichter die Verbindungsschicht ist und je mehr ε-Nitrid vorhanden ist. Interstitiell gelöster Stickstoff in der Diffusionszone führt zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zum Grundwerkstoff [46].

Untersuchungen von Spies und Ebersbach [46] zeigen, dass die Ausbildung einer durchgängigen ε-(Carbo)Nitridschicht an der Oberfläche der Werkstücke Voraussetzung für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ist. In Abbildung 19 sind Ruhepotentiale unterschiedlicher Nitridphasen gegenübergestellt. Die ε-Carbonitridphase weist das positivste Ruhepotential auf, gefolgt von ε- und γ'-Nitrid und dem Grundwerkstoff. Demzufolge haben sich an der ε-Carbonitridphase die stabilsten Deckschichten ausgebildet. Des Weiteren kann eine Potentialveredelung über die Messperiode beobachtet werden, dieser Effekt kann auf die Bildung der Deckschicht zurückgeführt werden, die nach zirka 120 Minuten bei den vorliegenden Prüfbedingungen vollständig ausgebildet ist.

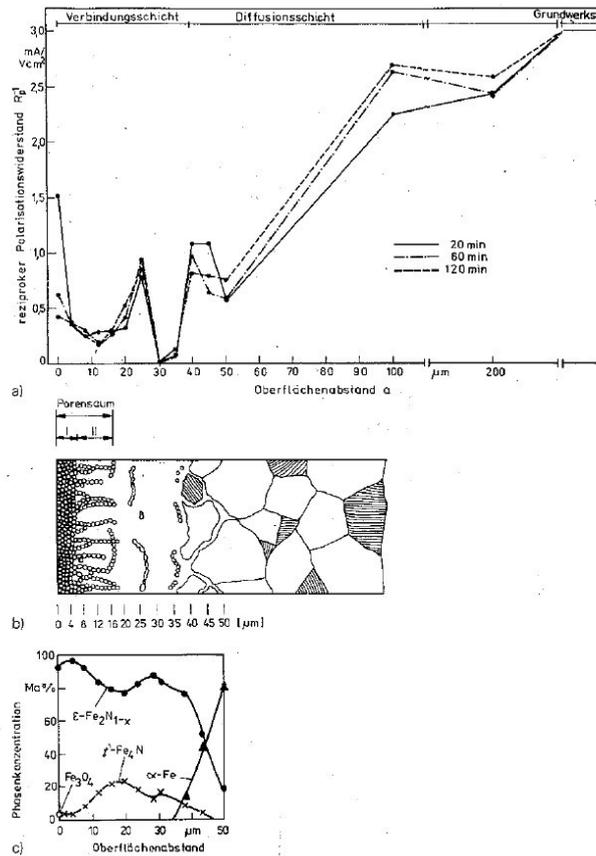


Abbildung 18: a) Reziproker Polarisationswiderstand in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand, gemessen mit unterschiedlicher Polarisationszeiten in 0,9M NaCl Lösung
 b) Morphologischer Aufbau der gemessenen Probe (schematischer Aufbau)
 c) Phasenprofil der analysierten Verbindungsschicht [46].

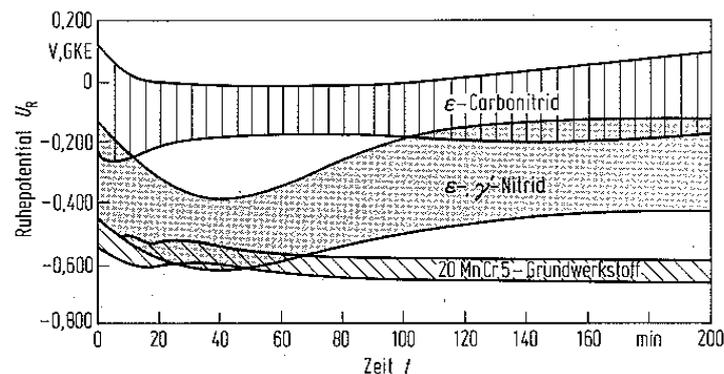


Abbildung 19: Abhängigkeit des Ruhepotentials von der Zeit und vom Nitridtyp (20MnCr5 nitriert, 0,9M NaCl) [46].

Bei Untersuchungen von Basu et al. [51] konnten die Ergebnisse von Ebersbach für das Nitrierverfahren Plasmanitrieren gleichermaßen nachgewiesen werden. Abbildung 20 zeigt eine XRD - Phasenanalyse der nitrierten Proben. Es sind Proben mit ϵ - und γ -Nitrid sowie Proben mit γ -Nitrid Phasen dem Grundmaterial gegenübergestellt worden [42, 46, 51].

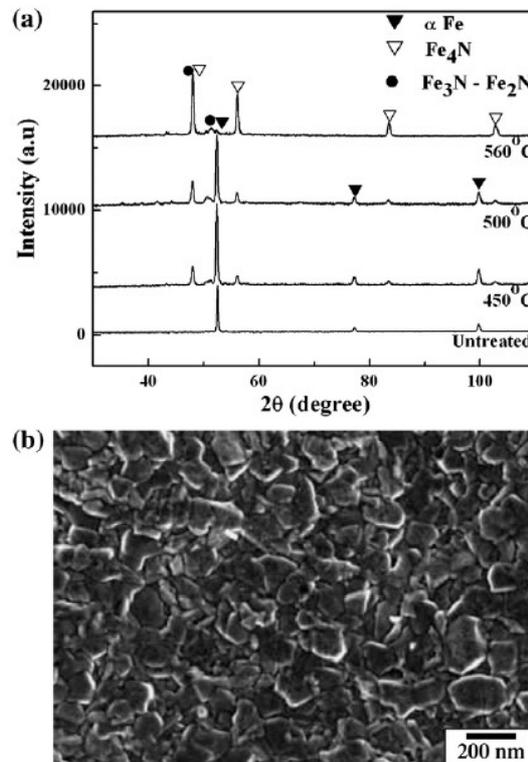


Abbildung 20: a) XRD Profile unterschiedlicher plasmanitrierter Proben.
b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächentopographie einer Probe [51].

Die durchgeführten Korrosionstests zeigen die größte Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit an Proben mit ϵ -Nitrid an der Oberfläche. Weiters nimmt die Korrosionsrate mit steigender Nitrierdauer (und der damit verbundenen Zunahme der Verbindungsschichtdicke) ab (Abbildung 21).

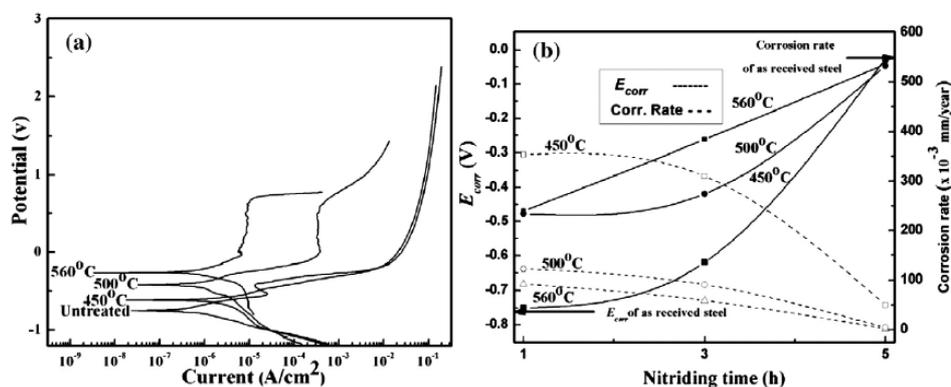


Abbildung 21: a) Stromdichte-Potential-Kurven der Proben aus Abbildung 20.
b) Ruhepotential und Korrosionsrate bei unterschiedlichen Nitriertemperaturen und Nitrierzeiten [51]

Bei un- und niedriglegierten Stählen tritt in der Regel gleichmäßige Korrosion auf. Wenn Deckschichten auf der Oberfläche vorhanden sind oder sich bilden, kann auch Lochkorrosion als Schädigungsmechanismus hinzukommen.

Im Falle nitrierter Stähle mit Verbindungsschicht ist eine korrosionsbeständigere Schutzschicht an der Oberfläche vorhanden. Das Ruhepotential gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode liegt für γ' -Nitrid im Bereich -500mV , für ϵ -Nitrid im Bereich -350mV (nach Ebersbach). Die Werte entsprechen gegen Wasserstoff -260mV (γ') und -110mV (ϵ). Eisen weist ein Ruhepotential von -250mV gegen Wasserstoff auf. ϵ -Nitride weisen somit ein etwas edleres Verhalten als Eisen auf. Dies konnte mittels weiterer Korrosionstest (Salzsprühtest und Tauchtest nach Machu-Schiffmann) bestätigt werden [42,46].

In Tabelle 3 sind Daten unterschiedlicher Korrosionstests von verschiedenen nitrierten Proben gegenübergestellt. Als Benchmark wurde eine Hartchrom-Schicht als Referenz in der Testserie mit aufgenommen. Die Korrosionsergebnisse werden in der Reihenfolge γ' -, ϵ -Nitrid und ϵ -Carbonitrid immer besser. Eine nachträgliche Oxidation steigert die Korrosionsbeständigkeit nochmals. Auf das Oxidieren nach der Nitrierbehandlung wird im Kapitel 2.2 detailliert eingegangen. Das Lochkorrosionspotential kann durch die Nitrierbehandlungen deutlich gesteigert werden, Nitridschichten liegen im Bereich von Hartchrom-Schichten, Carbonitridschichten liegen deutlich über der Hartchromschicht. Bei Hartchrom ist der limitierende Faktor bezüglich Korrosionsbeständigkeit die Ausbildung eines Rissnetzwerkes, welches die Oberfläche nicht dicht versiegeln kann.

Tabelle 3: Ergebnisse von Korrosionstests an unterschiedlicher Verbindungsschichten [46].

Layer parameter		Salt-spray test ^a	Immersion test ^b (mg Fe/100 ml)	Corrosion potential ^c E_{cor} , SCE (mV)	Passive current density ^e ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Pitting potential ^f E_{pb} , SCE (mV)
Thickness (μm)	Structure					
10–14	γ'	8	143.0	-490 to -510	180	580–605
	γ' – oxidized	23	4.6	-280 to -300	200	700–765
	$e(\gamma')$	8	3.3	-320 to -370	100	550–670
20–25	$e(\gamma')$ – oxidized	35	1.4	-190 to -210	10–20	1000–1200 ^g
	$e(\gamma')$ – oxidized	43	0.7	–	10–20	1000–1200 ^g
13–15	$e(\text{C})^d$	–	–	-250 to -320	10–20	1240–1300 ^g
13–15	$e(\text{C})$ – oxidized	–	–	-170 to -210	0.1–3.4	1220–1280 ^g
40	Hard chromium	8	2.5	–	0.02	620–740

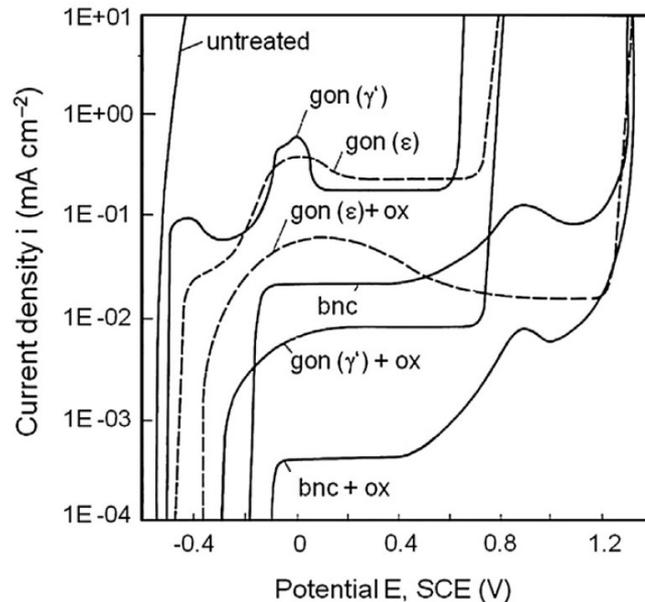


Abbildung 22: Stromdichte-Potential-Kurven unterschiedlicher nitrierter Proben (aus Tabelle 3)[46].
 gon ... gasoxinitriert,
 bnc ... salzbadnitrocarburiert,
 ox ... oxidiert nach dem Nitrieren

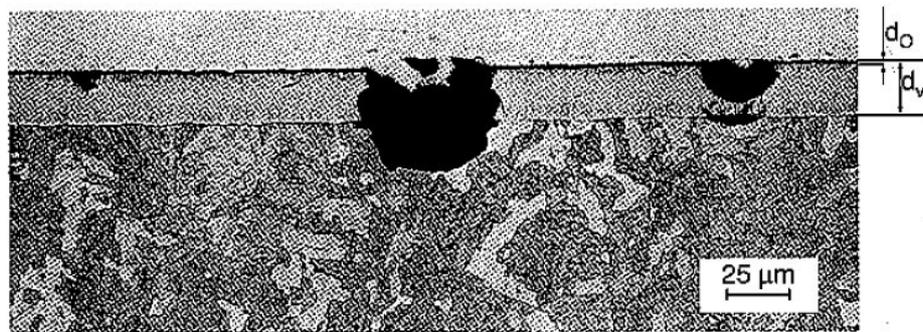
Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass bei allen Schichten ein Lochkorrosionspotential von über $0,5V_{SCE}$ vorliegt.

Abbildung 23 zeigt eine Gefügeaufnahme eines durch Lochkorrosion geschädigten nitrierten Stahls. Zusätzlich ist schematisch erfasst, welche chemischen Vorgänge bei einem nitrierten Stahl ablaufen.

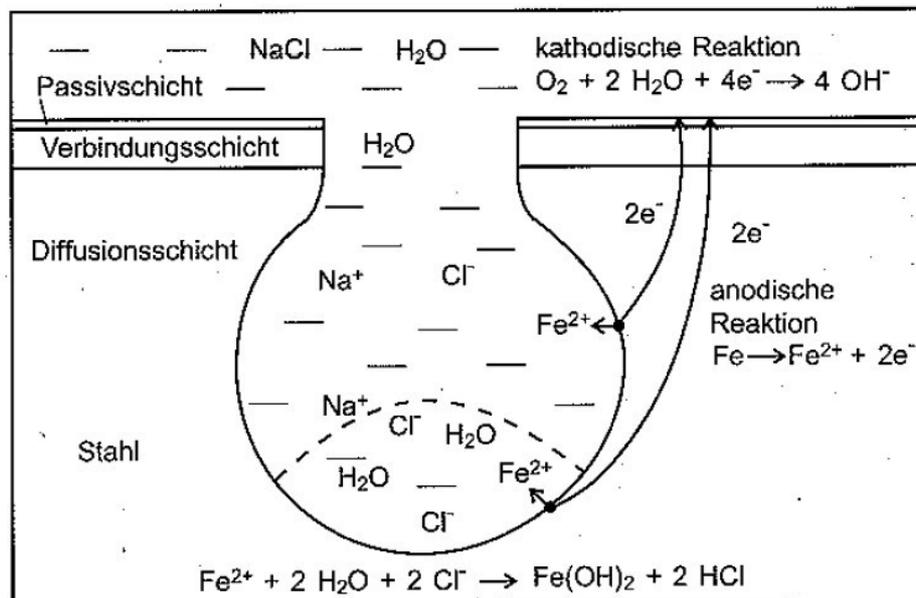
Die örtlich begrenzten Lochkorrosionsstellen bilden bei Kontakt mit dem Elektrolyten ein mikroskopisches Korrosionselement. Die Löcher in der Oxidschicht oder Verbindungsschicht wirken als Anoden, die großen umliegenden Flächen als Kathoden. Die Lochkorrosion beginnt an Defekten oder Durchbruchstellen der Oxidschicht und löst die Nitridphasen auf.

Bei der Auflösung von Nitridphasen in sauren oder neutralen Lösungen entstehen Ammonium-Ionen (NH_4^+). An der Anode wird nachstehende Reaktion ablaufen [55-57].





a)



b)

Abbildung 23: Lochkorrosion von nitrocarburierten oxidierten Stahl in neutraler chloridhaltiger Lösung.
 a) Schliffbild von zerstörter Verbindungsschicht
 b) Schematische Darstellung eines Lochkorrosionselementes [42].

Wenn die Lochkorrosion die Verbindungsschicht durchdringt, wird Eisen aus dem Grundmaterial aufgelöst. Um eine Ladungskompensation gewährleisten zu können, findet ein Anionentransport (Chlorid-Ionen) von der Kathode zur Anode statt. Durch Hydrolyse im Lochgrund (Folgereaktion) kommt es zur Bildung von Eisen(II)hydroxiden und des Weiteren zur Ansäuerung des Elektrolyten. Die aus dem Anodenraum abwandernden Eisenverbindungen reagieren mit Sauerstoff zu Eisen(III)oxidhydraten. Dadurch kommt es an der Lochkorrosionsstelle zu Rotrostbildung.

Als eine Schwachstelle der Verbindungsschicht in Bezug auf Korrosion kann der poröse Randbereich angesehen werden. Dieser Bereich in einer Verbindungsschicht kann nicht verhindert werden. Als die wahrscheinlichste Ursache für die Entstehung der Poren wird derzeit die Metastabilität des Systems Eisen-Stickstoff und

Kohlenstoff angenommen. Durch die Metastabilität ist es möglich, dass Stickstoff aus der Verbindungsschicht zu N_2 -Molekülen rekombiniert und sich an energetisch günstigen Stellen ausscheidet (siehe Schema in Abbildung 24). Energetisch günstige Stellen sind zum Beispiel Korngrenzen innerhalb der Verbindungsschicht. Diese Poren können zusammenwachsen und bis zur Oberfläche reichen. Die Poren können unterschiedlich angeordnet sein. Meistens sind sie im äußeren Rand der Verbindungsschicht zu finden. Dann spricht man von einem Porensaum [61-67].

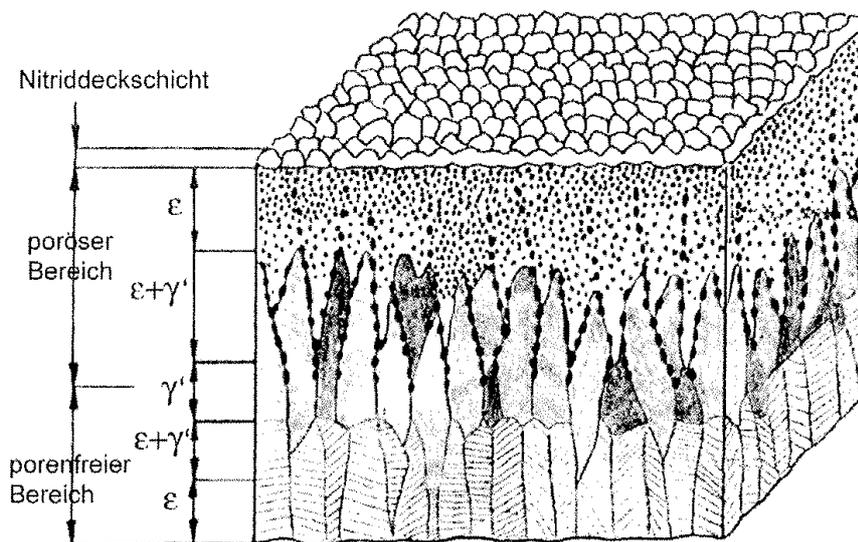


Abbildung 24: Schematischer Aufbau einer Verbindungsschicht mit Porensaum und Porenkanälen an der Korngrenze der Verbindungsschicht [61].

Poren können fein oder grob ausgebildet sein, sie können vereinzelt auftreten oder in Gruppen. Die folgenden Abbildungen (25 - 27) zeigen unterschiedliche Ausbildungen von Poren. Typ-1 Poren sind fein verteilte Poren am äußeren Rand der Verbindungsschicht. Es sind keine Poren speziell an den Korngrenzen der Verbindungsschicht erkennbar. Typ-2 Poren zeigen perlenschnurartige Aneinanderreihung entlang von Korngrenzen. Typ-3 Poren sind grobe und große Poren, die wahllos angeordnet sind. Solche Poren könnten als Initiierungsstelle für Lochkorrosion dienen. Die Korrosion kann entlang der Korngrenzen zum Grundwerkstoff eindringen und dort das Material schädigen.

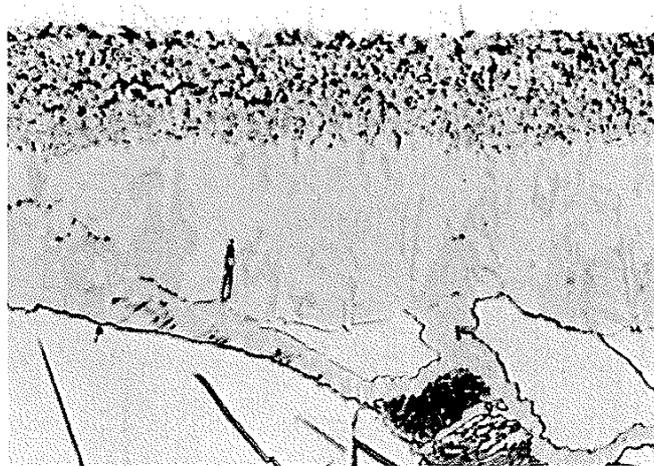


Abbildung 25: Poren Typ-1: feine Poren am äußeren Rand der Verbindungsschicht (Ätzung mit Nital) [12].

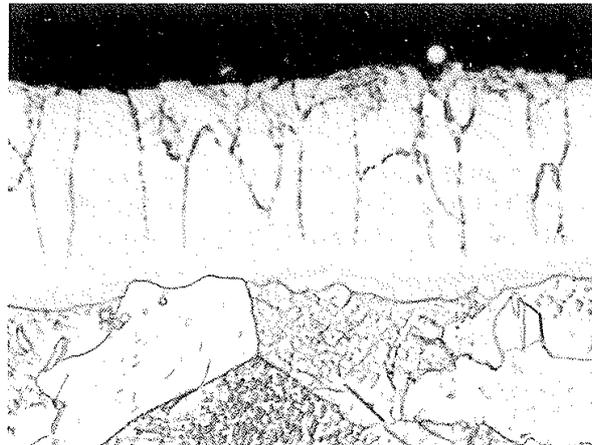


Abbildung 26: Poren Typ-2: perlenschnurartige feine Poren entlang von Korngrenzen (Ätzung Nital) [12].



Abbildung 27: Poren Typ-3: grobe Poren teilweise parallel zur Oberfläche (Ätzung Nital) [12].

Über den Transport von Elektrolyten über Porenkanäle entlang von Korngrenzen in Verbindungsschichten ist nach derzeitigem Wissensstand wenig bekannt. Aus metallurgischer Sicht stellt eine Korngrenze einen energetisch günstigen Diffusionsweg dar. Ein gleichzeitiges Auftreten von Poren kann Lochkorrosion nach Abbildung 24 begünstigen. Untersuchungen haben gezeigt, dass Defekte in der Verbindungsschicht wahrscheinlich in erster Linie zum Transport von Elektrolyten genutzt werden. Durch großflächige Schädigung der Verbindungsschicht durch Korrosionsprodukte (Ausbrechen der Verbindungsschicht) kann es zu einem ungehinderten Transport des Elektrolyten hin zur Metalloberfläche kommen, was den Korrosionsfortschritt beschleunigt.

2.2 OXIDATION

Die nachträgliche Oxidation nitrierter Teile kann fixer Bestandteil des Prozessablaufes nach dem Nitrieren sein oder als eigenständiger Prozess durchgeführt werden. Als Behandlungsmedium wird ein Sauerstoff abgebendes Gas oder Flüssigkeit eingesetzt. Prozesstechnisch durchgesetzt haben sich Wasserdampf und Sauerstoff in Kombination mit Wasserstoff. Die Behandlungstemperatur liegt bei ca. 500°C [68,69]. Nachstehende Abbildung zeigt das Zweistoffsystem Fe-O (Abbildung 28).

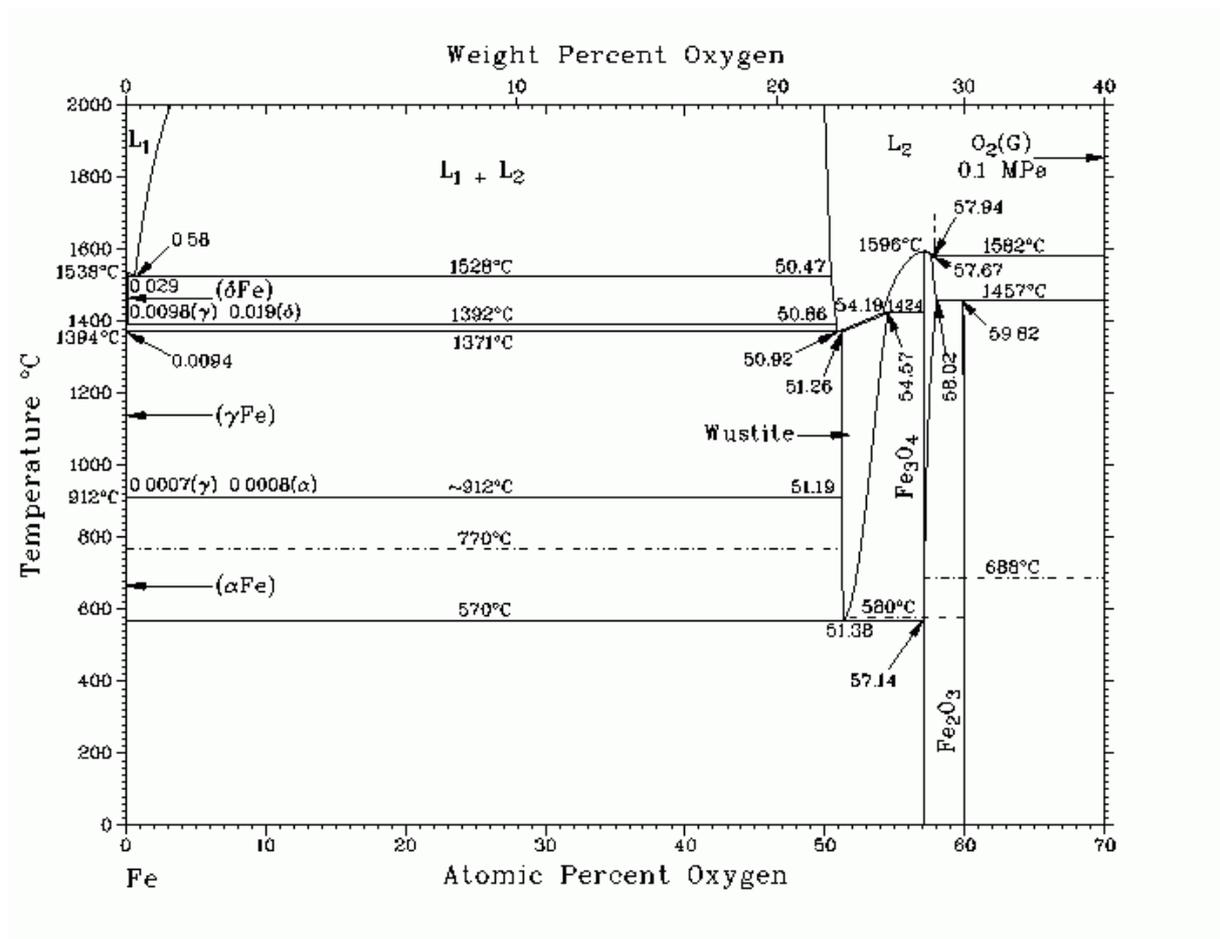


Abbildung 28: Zweistoffsystem Eisen-Sauerstoff.

Ziel der nachfolgenden Oxidation ist es, an der Oberfläche nitrierter Werkstoffe eine Oxidschicht zu erzeugen. Diese Oxidschicht bewirkt eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften durch Verringerung der Rauheit im Vergleich zu der nitrierten Oberfläche (Abbildung 29). Des Weiteren findet die Oxidschicht als dekorative Schicht an der Oberfläche Anwendung [70-80].

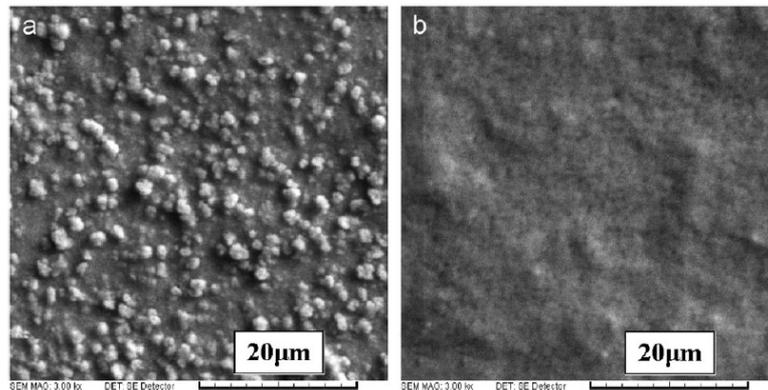


Fig. 5. SEM micrograph of surface after: (a) plasma nitrocarburizing in gas mixture containing 7% CO₂ and (b) post-oxidizing in a atmosphere of O₂/H₂ = 3/1 gas ratio.

Abbildung 29: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur von
 a) einer nitrierten Probe
 b) einer nitrierten und oxidierten Probe [80]

Im Schliffbild erscheint die Oxidschicht als dunkelgraue Schicht von 1-3µm Dicke (Abbildung 30). Typische Stickstoff- und Sauerstoffverläufe können mittels Auger-Elektronen Beugung oder Glimmentladungsspektroskopie charakterisiert werden.

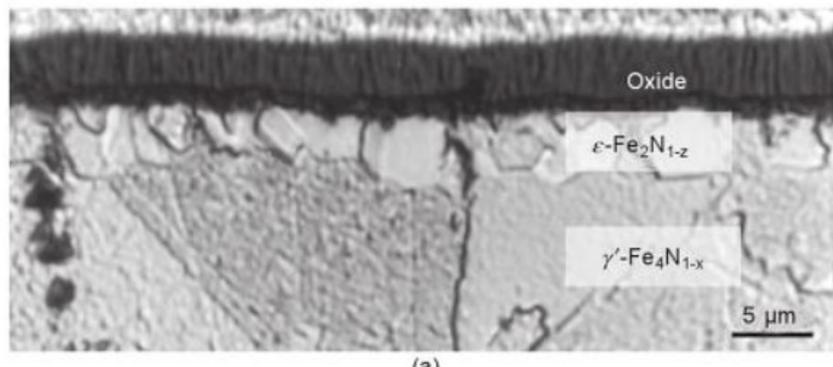


Abbildung 30: Gefügeaufnahme einer nitrierten und oxidierten Probe [104]

Die mittels Auger-Elektronen Beugung gemessenen Stickstoff- und Sauerstoffprofile zeigen, dass die Verbindungsschicht vollständig in eine Oxidschicht umgewandelt wird (Abbildung 31).

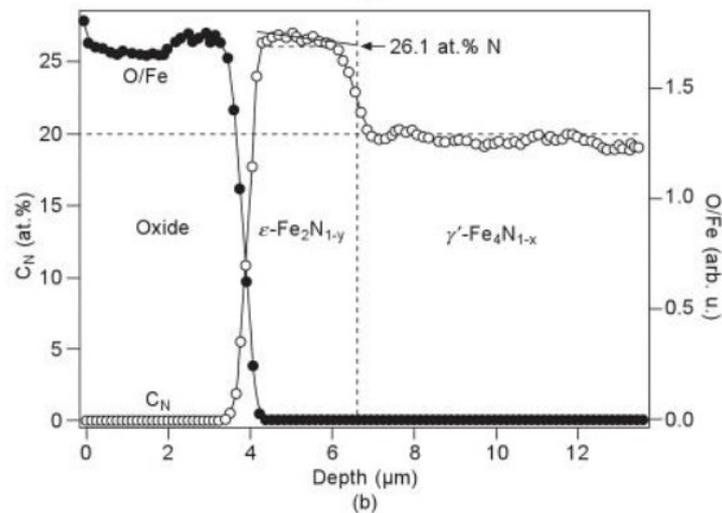


Abbildung 31: Stickstoff und Sauerstoffprofile über die Tiefe von oxidierten und nitrierten Oberflächen (mittels Auger Elektronen Beugung ermittelt) [104]

Untersuchungen zeigten, dass für die Bildung einer 1µm dicken Oxidschicht weniger als 1µm Verbindungsschicht verbraucht wird. Oxidschichten haben ein höheres spezifisches Volumen. Das Verhältnis von Oxidschicht zu Verbindungsschicht ist ca. 3:1 (das heißt 3µm Oxidschicht entstehen aus 1µm Verbindungsschicht). Dieser Zusammenhang ist in der nachstehender Auswertung nach Kooi ersichtlich. Hier wurde eine Elektronenstrahlmikroanalyse einer nitrierten Probe vor und nach der Oxidation durchgeführt.

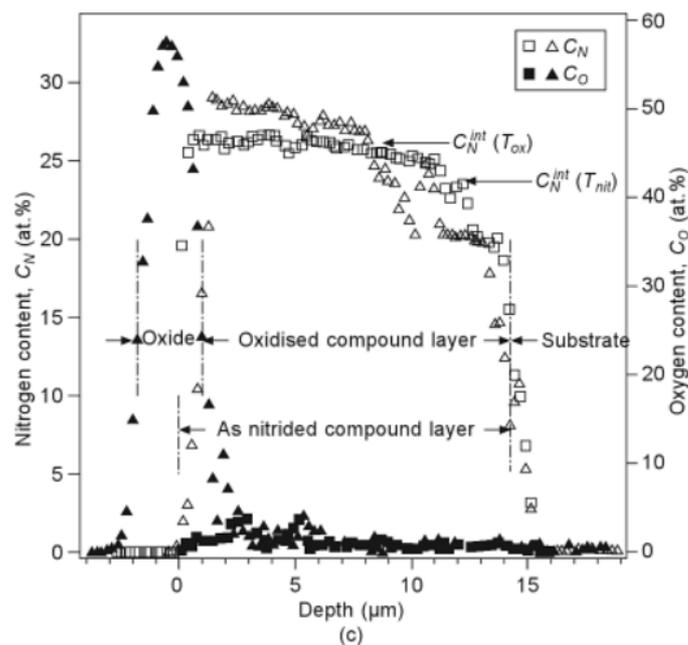


Abbildung 32: Elektronenstrahlmikroanalyse einer nitrierten Probe vor und nach der Oxidation, 1µm Nitrierschicht wird in 3µm Oxidschicht umgewandelt [104].

Für das Erreichen einer möglichst hohen Korrosionsbeständigkeit von oxidierten Nitridschichten müssen folgende Punkte erfüllt sein:

- Die Oxidschicht muss dicht sein.
- Die Oxidschicht soll nicht durch den Elektrolyt selbst zerstört werden.
- Hauptbestandteil der Oxidschicht soll Fe_3O_4 sein.
- Die Verbindungsschicht unterhalb der Oxidschicht soll aus ϵ -Nitrid bestehen.
- Die Oxidschichtdicke muss in einem engen Schichtdicken Fenster liegen.

2.2.1 KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT VON OXIDSCHICHTEN

2.2.1.1 DICHTER OXIDSCHICHT

Eine durchgängige Oxidschicht an der Oberfläche von Bauteilen ist die Grundvoraussetzung, um guten Korrosionsschutz gewährleisten zu können. Sind in der Verbindungsschicht Defekte vorhanden, die bei einer Oxidation nicht umschlossen werden können, diese Fehlerstellen eine Schwachstelle bei einem Korrosionsangriff dar. Defekte, die in der Verbindungsschicht vorkommen können, sind zum Beispiel Einschlüsse aufgrund der Fertigung (SiO_2 oder Al_2O_3 vom Schleifen) oder nichtmetallische Einschlüsse (Mangansulfide), die bis an die Oberfläche reichen können (Abbildungen 33 und 34) [15, 17, 81].

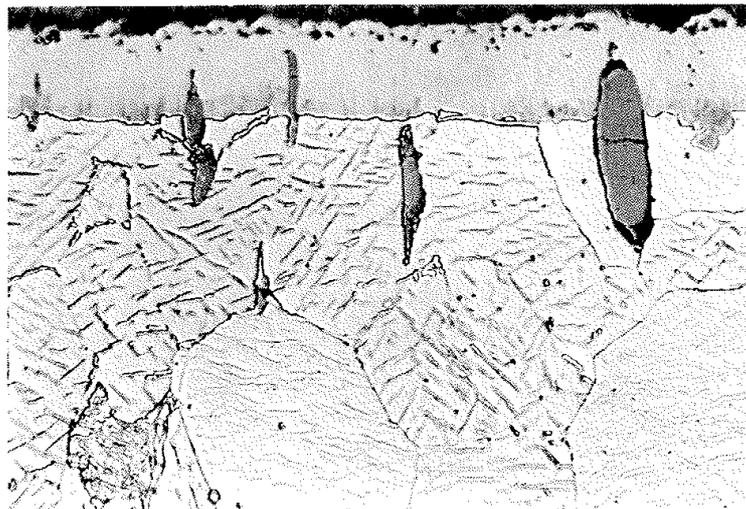


Abbildung 33: Randgefüge eines nitrierten Automatenstahles. Mangansulfide reichen in die Verbindungsschicht und können durch das Nitrieren nicht umgewandelt werden [15].

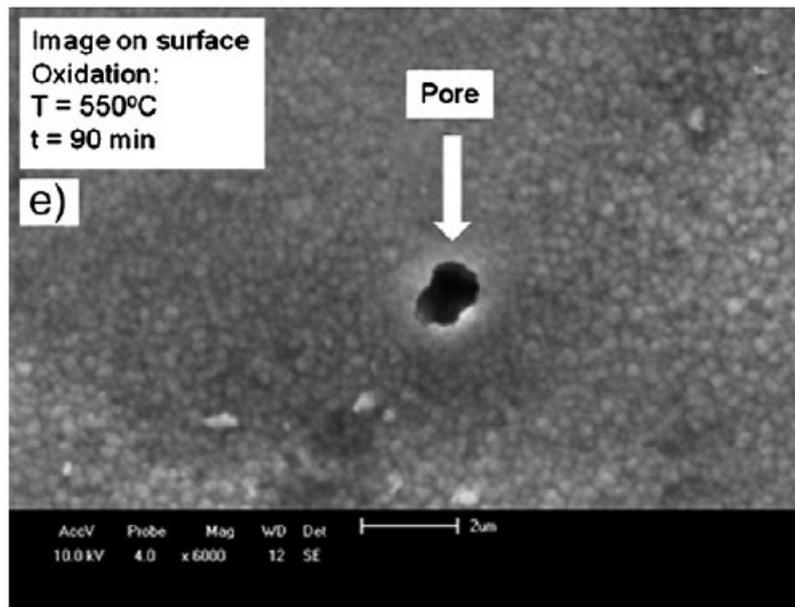


Abbildung 34: REM Aufnahme einer Oberfläche einer nitrierten Probe mit einer Pore in der Oxidschicht [81].

Um die Korrosionsbeständigkeit von oxidierten Oberflächen gewährleisten zu können, muss bei der Materialauswahl und der Definition der Fertigungsroute auf mögliche Einschlüsse und Defekte in der Verbindungsschicht und Oxidschicht Bedacht genommen werden.

2.2.1.2 MAGNETIT (Fe_3O_4) ODER HÄMATIT (Fe_2O_3) AN DER OBERFLÄCHE

Bei der Bildung von Oxidschichten oder Eisennitriden an der Oberfläche von Stahl kommt es lokal zu hohen Spannungen. Grund ist die Volumensänderungen durch die Phasenumwandlung. Je geringer die resultierenden Spannungen sind, umso besser ist die Haftfestigkeit der Oxidphase an der Oberfläche. Kooi et al. haben die Einflüsse der Oxidation auf den resultierenden Eigenspannungszustand untersucht. Aufgrund der hohen Druckspannungen kommt es bei unbehandelten Stahloberflächen während der Oxidation zu einer Blasenbildung und somit zu einer Delamination der Oxidschicht. Um die Haftfestigkeit verbessern zu können, benötigt die Oxidschicht während der Bildung eine hohe Anzahl an Keimstellen. Keimstellen sind in der Regel Korngrenzen. Je feiner die Gefügestruktur ausgebildet ist, umso höher ist die Keimbildungszahl. Die Haftfestigkeit kann auf diese Weise erhöht werden [83,84].

Der Bildungsmechanismus der Oxidschicht ist dominiert durch den Eisentransport durch die Schicht. Gleichzeitig findet eine Leerstellendiffusion durch die Oxidschicht in entgegengesetzte Richtung statt. Diese Leerstellen reichern sich im Eisensubstrat an, wodurch unterhalb der Oxidschicht das Substrat zu schrumpfen beginnt. Durch

diese Volumensänderung des Grundmaterials (Verkleinerung) und die Volumensänderung durch die Phasenumwandlung (Vergrößerung) treten an der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat hohe Druckspannungen auf. Wird lokal die Festigkeit des Oxides, beziehungsweise die Haftfestigkeit zwischen Oxid und Substrat überschritten, kommt es zur Rissbildung und in weiterer Folge zur Abplatzung der Oxidschicht.

Beim Oxidieren von Eisennitridschichten bildet sich während des Oxidationsprozesses Hämatit. Die Mikrostruktur der Fe_2O_3 - Schicht besteht aus Säulen, die bis an die Oberfläche reichen.

Insitu-Messungen des Eigenspannungsverlaufes an γ' -Nitrid Schichten von Somers und Mittemeijer während des Oxidationsprozesses zeigten zu Beginn der Bildung von Hämatit sehr hohe Druckspannungen. Mit der Oxidationsdauer werden diese wieder geringer. Während der Oxidation wird der Stickstoffgehalt im γ' -Nitrid (in der Nähe des ϵ -Nitrides) höher, da der übrig gebliebene Stickstoff während der Oxidation zum Teil in die Verbindungsschicht diffundieren muss. Dadurch kann es bei ausreichender Menge an Stickstoff zu einer weiteren Umwandlung von Teilen des γ' -Nitrid zu ϵ -Nitrid kommen. Mit Erhöhung des Stickstoffgehaltes sinkt die Eigenspannung in diesem Bereich (Abbildung 35) [82].

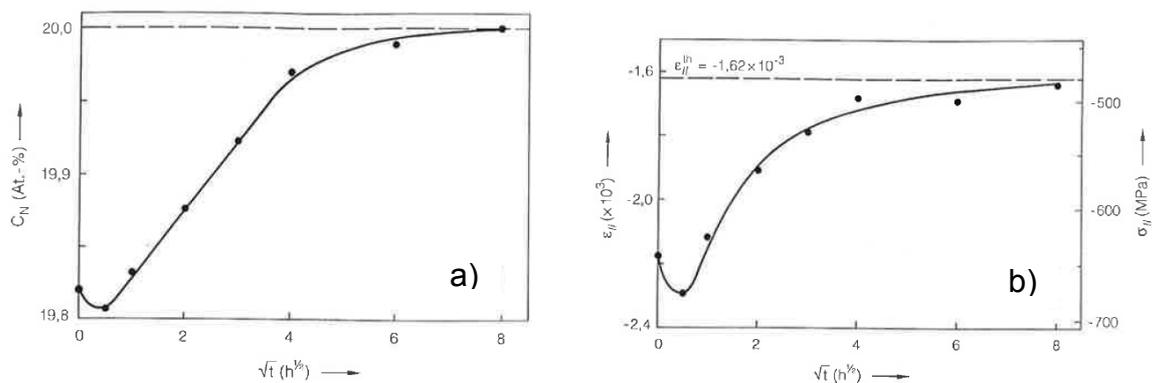


Abbildung 35: a) Stickstoffverlauf im γ' -Nitrid während der Oxidation, b) Eigenspannungsverlauf im γ' -Nitrid während der Oxidation [82].

Die Zunahme der Eigenspannungen zu Beginn der Oxidation kann auf die Oxidbildung in Poren zurückgeführt werden. Hier wirkt die Zunahme der Druckspannung der Spannungsrelaxation aufgrund der Porosität entgegen. Dieser Vorgang ist gleichzeitig verantwortlich für die scheinbare Absenkung des Stickstoffgehaltes zu Beginn der Oxidation. Nach längerer Oxidationszeit nähert sich die Eigenspannung einem konstanten Wert, der in etwa der thermischen Kontraktion

zwischen Schicht und Substrat aufgrund der Abkühlung entspricht. Die restlichen Spannungen aufgrund von Oxidation oder Ausscheidungen relaxieren [83,84].

Weiteres wurden die Spannungszustände und Gefügeumwandlungen beim Oxidieren von ϵ -Nitridschichten von Somers und Mittemeijer untersucht. Durch Oxidation von ϵ -Nitridschichten kommt es zu einer Anreicherung von Stickstoff in diesen Schichten (Abbildung 36). Während des Oxidierens wird ϵ -Nitrid dazu neigen in γ' -Nitrid und/oder θ -Fe₃C (Zementit) zu zerfallen. Werden Oxidationstemperaturen von $>225^\circ\text{C}$ angewendet kann sich unter anderem α'' -Fe₁₆N₂ anstelle des γ' -Nitrides bilden. Bei höheren Temperaturen ($>525^\circ\text{C}$) kann anstelle der γ' -Nitridbildung eine Stickstoffblasenbildung auftreten (Poren). Für die Ausbildung von Eigenspannungen während des Oxidationsprozesses von ϵ -Nitrid-Schicht erwarten die Autoren Analogien zu den Auswertungen der γ' -Nitrid-Schicht [83].

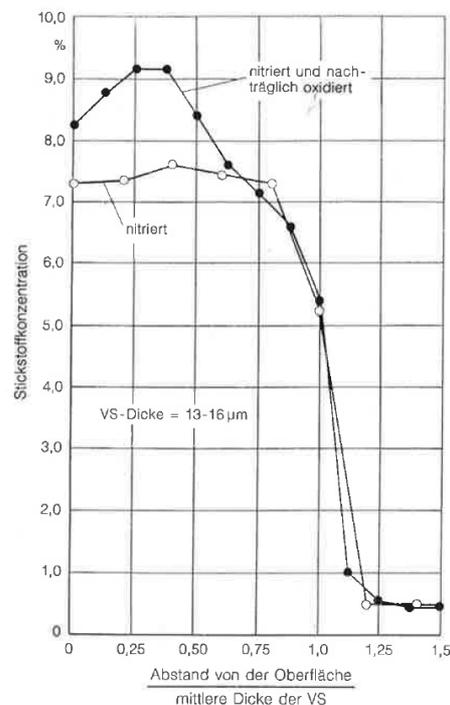


Abbildung 36: Stickstoffverlauf vor und nach der Oxidation am Beispiel ϵ -Nitrid [83]. Durch die Oxidation wird Stickstoff frei und diffundiert in die verbleibende Verbindungsschicht, wo es zu einer Erhöhung der Stickstoffkonzentration kommt.

Eine dichtere Oxidschicht ohne Defekte und dadurch einer besseren Korrosionsbeständigkeit könnte laut Somers und Mittemeijer aufgrund folgender Punkte gegeben sein [84]:

- Poren, die durch Leerstellenkondensation im ϵ -Nitrid gebildet werden erleichtern dem Stickstoff die Rekombination zu N₂. Der Partialdruck in den

Poren steigt und wirkt der lateralen Schrumpfung aufgrund des Entzugs der Eisenatome entgegen. Die Rekombination ist umso wahrscheinlicher, je höher die Oxidationstemperatur gewählt wird. Auch Porenbildung ist möglich.

- Beim Entzug der Eisenatome aus der Nitridschicht während des Oxidierens entsteht ein Konzentrationsgefälle des Stickstoffes, das einen höheren Gradienten aufweist als vor der Oxidation. Bei niedrigen Oxidationstemperaturen könnte der Größenunterschied zwischen den Einheitszellen der Nitride und des α -Eisens nicht nur durch eine plastische, sondern auch durch elastische Anpassungen ausgeglichen werden. Dies wiederum führt zu einer lateralen Ausdehnung, die der Schrumpfung entgegenwirkt (siehe oben).

Kernaussage der Untersuchungen, ist, dass aufgrund der Phasenumwandlungen während des Oxidierens (ϵ - oder γ' -Nitrid in Fe_3O_4 sowie γ' - in ϵ -Nitrid) ein Abbau der zuvor aufgebauten Eigenspannungen stattfindet. Das Abkühlen auf Raumtemperatur führt in weiterer Folge zu einem Aufbau von Druckspannungen im γ' -Nitrid, der sich durch die unterschiedlichen thermischen Kontraktionen der Schicht erklären lässt. Aufgrund dieses nahezu spannungsfreien Zustandes kann sich die Oxidschicht sehr dicht auf der Oberfläche von Nitridschichten ausbilden und dies ist Grundvoraussetzung für ein funktionierendes Korrosionsschutzsystem.

Untersuchungen von Wu et al. [84] zeigten, dass der Anteil von Fe_2O_3 mit Erhöhung der Oxidationstemperatur und Zeit in der Oxidschicht erhöht werden kann. Die Korrosionsuntersuchungen zeigten, dass die Proben mit dem größten Anteil an Fe_3O_4 die besten Ergebnisse erreichten. In Abbildung 37 sind die XRD-Plots und Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlichen Testproben dargestellt [84].

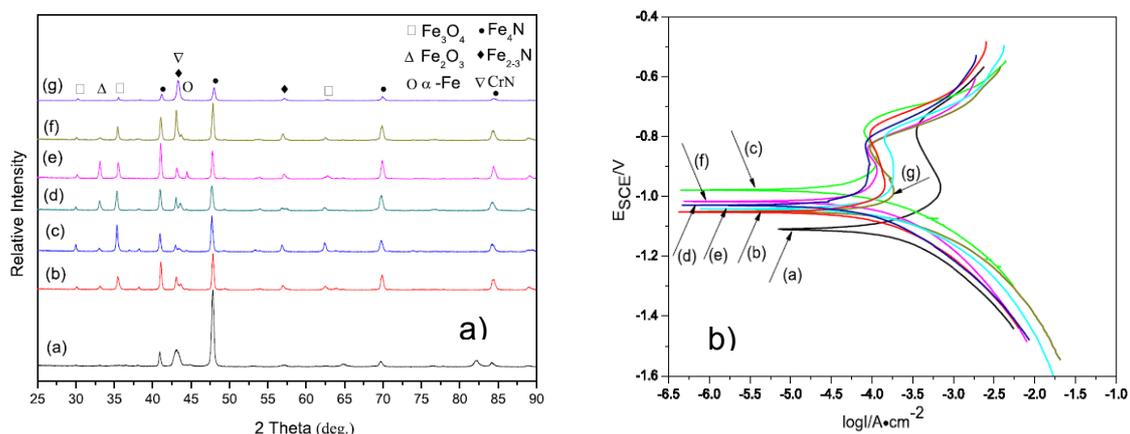


Abbildung 37: a) XRD-Plots unterschiedlich oxidierter Proben nach Wu [84]; b) Stromdichte-Potential-Kurven der Proben (3,5%NaCl Lösung)

Probe (c) zeigt den höchsten Anteil an Fe_3O_4 , Probe (e) den höchsten Anteil an Fe_2O_3 . Die Korrosionstests zeigen, dass mit höherem Fe_3O_4 Gehalt die Beständigkeit zunimmt. Die Analyse der korrodierten Oberfläche im REM zeigt auch einen geringeren Angriff der Oberfläche.

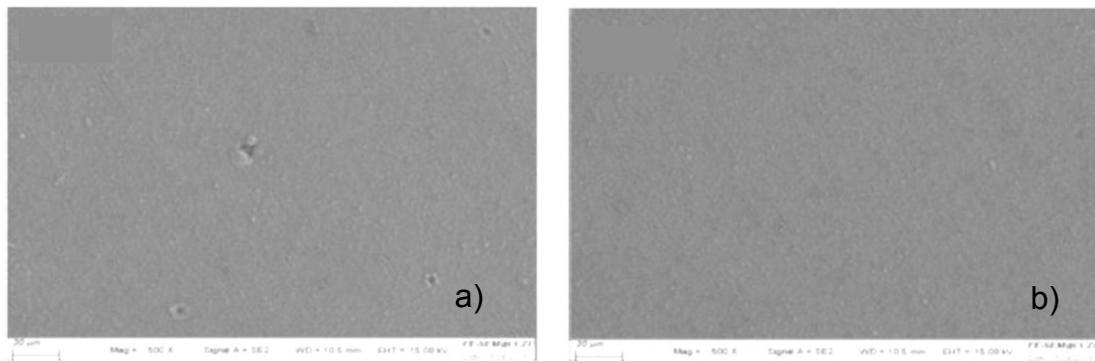


Abbildung 38: REM Aufnahmen von korrodierten Proben; a) Probe (e) aus Abb. 37 mit höherem Korrosionsangriff; b) Probe (c) aus Abb. 37 mit geringerem Korrosionsangriff [84].

2.2.1.3 ϵ -NITRIDSCHICHT UNTERHALB DER OXIDSCHICHT

Die Oxidation von ϵ -Nitrid führt zu einer Anreicherung mit Stickstoff unterhalb der Oxidschicht. Diese Anreicherung führt zu einer Erhöhung der Druckspannungen in diesem Bereich und einem Entgegenwirken der lateralen Schrumpfung (siehe Kapitel 2.3.3). Es konnte gezeigt werden dass die Korrosionsbeständigkeit mit Fe_3O_4 -Schichten erhöht werden kann. Welches Nitrid als bestmögliche Basis für eine Oxidschicht eingesetzt werden sollte, kann mit dem Pilling-Bedworth Verhältnis, dem Volumensanteil der Elementarzelle des Metalloxides bezogen auf das Volumen der Elementarzelle des zugehörigen Metalls, abgeschätzt werden. Je näher das Verhältnis bei 1 liegt, desto kleiner sind die Unterschiede in den sich bildenden Elementarzellen, desto kleiner sind die Eigenspannungen und weniger Poren entstehen.

Nach dieser Regel ist das Verhältnis des γ' -Nitrids zu Fe_3O_4 ungünstiger als bei ϵ -Nitrid mit 11 mass% (Tabelle 4) [85].

Tabelle 4: Pilling-Bedworth Verhältnisse von Eisenoxid zu Eisennitrid [85]

System	PB
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$	2.09
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	1.80
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ (7.3 Gew.-% N)*	1.79
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ (11.0 Gew.-% N)	1.69
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	1.41

*niedrigste Konzentration von Interstitutionsatomen, welche möglicherweise in der ϵ -Kristallstruktur bei 838K gelöst werden können, ist 7,3 mass.% [85]

2.2.1.4 DICKE DER OXIDSCHICHT

Untersuchungen von Ebersbach et al. [42, 43] und Sohi et al. [71] zeigen, dass sich bei unterschiedlichen Oxidationsbedingungen, unterschiedliche Oxidschichtdicken einstellen. Die Korrosionsuntersuchungen zeigen, dass ein für die Korrosionsbeständigkeit optimaler Dickenbereich von 1-2 μm existiert. Wenn die Oxidschicht dünner ist, besteht die Gefahr, dass die Oberfläche nicht mehr homogen umgewandelt wird und vereinzelte Defekte vorliegen. Bei höheren Schichtdicken gibt es neben der Bildung von Fe_2O_3 mit geringerer Korrosionsbeständigkeit keine weiteren Erklärungen zur Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit [42,46,85]. Die maximale Oxidationsschichtdicke hängt von der Diffusion des Eisens und des Sauerstoffs ab. Die Diffusion wird durch die sich bildende Oxidschicht behindert (Tabelle 5 und Abbildung 39).

Tabelle 5: Ergebnisse elektrochemischer Untersuchungen unterschiedlich nitrierter und oxidiertes Proben. Die Korrosionsbeständigkeit der Proben "-PO" nimmt mit Erhöhung der Oxidschichtdicke ab (4,5 μm und 1,402 μA) [71].

Treatment	Corrosion rate (mpy)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA)	Oxide layer thickness (μm)	Surface roughness (μm)
Untreated	7.371	-655.6	12.53	-	0.050
PNC (530)	3.283	-316.7	5.575	-	0.184
PNC (570)	0.989	-375.7	1.682	-	0.260
PNC (630)	1.3	-359.8	2.210	-	0.321
PNC (530)-PO	1.396	-366.1	2.373	2.3	0.160
PNC (570)-PO	0.203	-260.1	0.345	3.4	0.230
PNC (630)-PO	0.825	-288.5	1.402	4.5	0.281

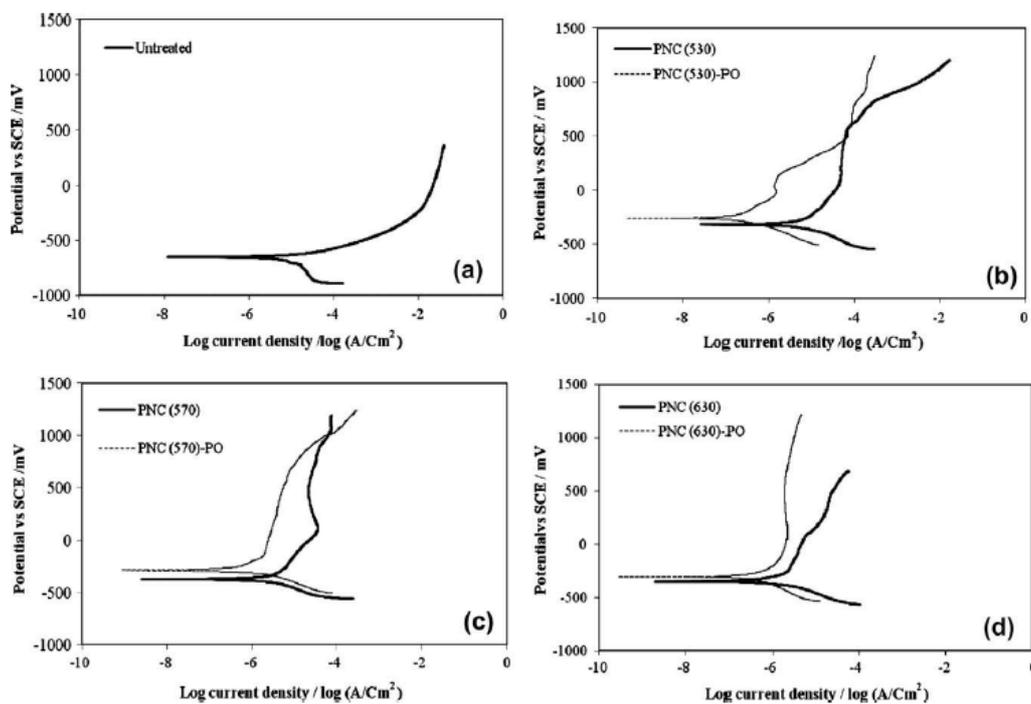


Abbildung 39: zu Tabelle 5 gehörige Stromdichte – Potential Kurven [71], Kurven zeigen ein Optimum der Korrosionsbeständigkeit bei 3,4 μm (Kurve c)

Eine Verlängerung der Oxidations-Behandlungsdauer führt zu einer Erhöhung der Oxidschichtdicke. Zu Beginn der Behandlung bis ca. 60 Minuten ist der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Oxidationsdauer annähernd linear. Danach reduziert sich die Schichtbildung aufgrund von diffusionskontrolliertem Wachstum des Oxids. Ab einer Oxidschichtdicke von ca. 5 μm kommt das Schichtwachstum bei einer Temperatur von 500°C zum Erliegen. Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur führt zu weiterem Schichtwachstum, da die Diffusion begünstigt wird (Abbildung 40) [79].

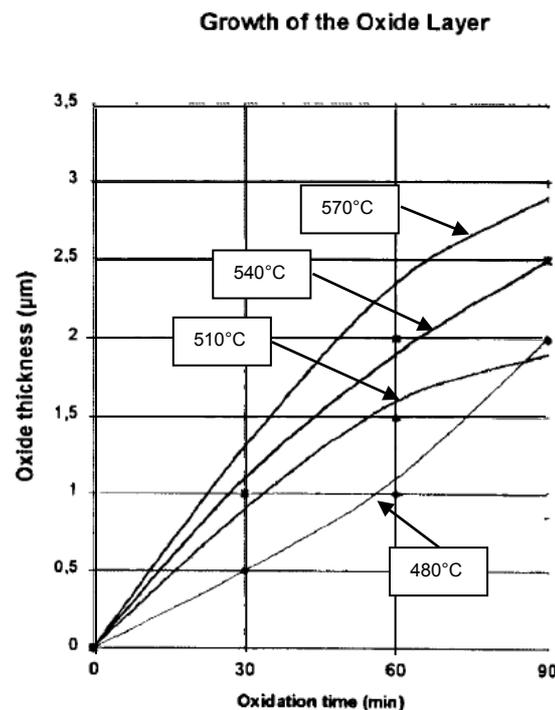


Abbildung 40: Wachstum von Oxiden an der Oberfläche in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur [79].

Zusammenfassend kann für die Oxidation gesagt werden, dass unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bis zu einem Faktor 40 im Vergleich zu ϵ -(Carbo)Nitrid erreicht wird.

Die Rahmenbedingungen sind:

- ϵ -Carbonitrid wirkt sich günstiger auf die Korrosionsbeständigkeit aus als ϵ -Nitrid und γ' -Nitrid.
- Fe_3O_4 ist korrosionsbeständiger als Fe_2O_3 .
- Oxidschichtdicke zwischen 1 und 3 μm

Die Frage, warum die Schichtdicke von 1 bis 3 μm optimal ist nicht restlos geklärt. Es kann sich Fe_2O_3 bilden, jedoch ist auch eine Porenbildung oder Delamination

aufgrund zu hoher Spannungen möglich. Im Zuge der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird versucht, dies zu klären.

2.3 BESCHICHTEN MITTELS DIAMOND LIKE CARBON (DLC)

Kohlenstoff ist ein sehr vielfältiges Element und in der Natur weit verbreitet. Er existiert in über 90% der bekannten chemischen Substanzen. Kohlenstoff als Werkstoff hat ein sehr breites Spektrum an Eigenschaften: Hohe Härte und elektrische Isolierwirkung der Diamantstruktur, geringe Härte und Schmierwirkung sowie elektrische Leitfähigkeit des Graphites. Kohlenstoff ist das Basiselement für viele Strukturwerkstoffe wie Nanotubes, Fullerene, Carbon-Carbon composites und Carbon Nanofibres.

In den letzten Jahrzehnten war die Entwicklung von Dünnschichten aus Kohlenstoff Thema vieler Forschungsarbeiten. Diamond Like Carbon-Schichten, kurz DLC-Schichten, wurden in den 1950er Jahren von Schmellenmeier [87] das erste Mal entdeckt.

DLC-Schichten sind in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr vielfältig. Einen guten Überblick verschafft das ternäre Zustandsdiagramm von Robertson und Ferrari (Abbildung 44) [93].

Diamond Like Carbon Schichten sind amorphe Kohlenstoffschichten (a-C) oder hydrierte amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H), mit hohem sp^3 Bindungsanteil. DLC-Schichten können mit weiteren Elementen legiert sein, wie Si, B, N und F.

Zu den herausragenden Eigenschaften dieser Schichtsysteme zählt der sehr niedrige Reibungskoeffizient, die hohe Härte und Verschleißbeständigkeit sowie die hohe Korrosionsbeständigkeit.

Abgeschieden werden kann die Schicht mittels "chemical vapor deposition" (CVD), "physical vapor deposition" (PVD) und "plasma assisted chemical vapor deposition" (PACVD) [87 - 90].

2.3.1 ELEMENT KOHLENSTOFF

Kohlenstoff ist neben Silizium ,Germanium ,Zinn und Blei ein Element der IV. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente.

Kohlenstoff ist ein Nichtmetall obwohl die Modifikation Graphit ein elektrischer Leiter ist. Der elementare Kohlenstoff kann in Ketten durch kovalente Bindungen aneinandergereiht werden. Kovalente Bindungen benötigen einen hohen Energiebedarf, um aufgebrochen zu werden. Kohlenstoff hat den höchsten Schmelz- und Siedepunkt in der IV. Hauptgruppe.

Kohlenstoff kann 4 kovalente Bindungen aufweisen, die übrigen Elemente können mehr Verbindungen haben. Die besondere Eigenschaft von Kohlenstoff ist es, dass es zu einer Vielzahl von -C-C- Bindungen in Ketten oder Ringen kommen kann. Die große Anzahl von organischen Kohlenstoffverbindungen geht auf diese Eigenschaften zurück. Eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindung weist eine Bindungsenergie von 347kJ/mol auf und diese ist erheblich größer als jene der Einfachbindungen der restlichen Gruppe IV Elemente. Eine -C-C- Bindung ist in etwa so stark wie die Bindung eines C Atoms mit anderen Elementen. Einige typische Werte sind:

- C-C: 347kJ/mol
- C-H: 414kJ/mol
- C-O: 335kJ/mol
- C-Cl: 326kJ/mol

Eine weitere Eigenschaft des Kohlenstoffes ist die Bildung von Mehrfachbindungen wie hier schematisch dargestellt.



Abbildung 41: Mögliche Bindungen des Kohlenstoff (schematisch) [91].

2.3.2 STRUKTUR DES KOHLENSTOFFS

Kohlenstoff kann, unter anderem, in den kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit auftreten. Bei Diamant hat jedes Kohlenstoffatom vier Kohlenstoff–Atom–Nachbarn mit denen es kovalent verknüpft ist. Sind die Kohlenstoffatome sp^3 hybridisiert, dann sind sämtliche Valenzelektronen an der kovalenten Bindung beteiligt. Diamant ist entsprechend stabil und hart, weist einen hohen Schmelzpunkt auf und leitet elektrischen Strom nicht. Insgesamt ist die Struktur kubisch, die Elementarzelle ist kubisch–flächenzentriert, mit Kohlenstoffatomen an den Ecken und Flächenmitten sowie in den Mitten von vier der acht Achtelwürfel der Zelle. Die Struktur ist ident mit der der Zinkblende (ZnS) (Abbildung 42).

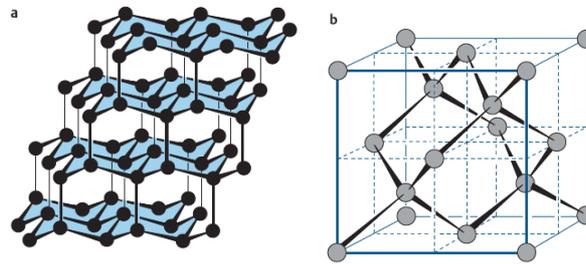


Abbildung 42: a) Ausschnitt aus der Struktur von Diamant b) Elementarzelle von Diamant [91]

Graphit ist ein weicher, schwarzer Festkörper mit einem metallischen Glanz. Die Kristallstruktur ist aus ebenen Schichten aufgebaut. In den Ebenen ist der Kohlenstoff in Form von Sechsecken angeordnet. Zwischen den Ebenen wirken relativ schwache London-Kräfte. Die Schichten lassen sich leicht gegenseitig verschieben, weshalb Graphit als Schmiermittel gut geeignet ist. Graphit hat eine geringere Dichte als Diamant. Im Graphit bildet jedes C-Atom drei σ -Bindungen mit drei C-Atomen unter Verwendung von sp^2 Hybridorbitalen. Zwischen den Hybridorbitalen beträgt der Winkel 120° daher ergeben sich die planaren Flächen mit 6 Kohlenstoffatomen. Zu den σ -Bindungen trägt jedes C-Atom drei Valenzelektronen bei. Das vierte Elektron ist nicht involviert und gehört zu einem p-Orbital, das senkrecht zur Schicht orientiert ist. Graphit ist elektrisch leitend, jedoch anisotrop, da parallel bzw. senkrecht zum Schichtaufbau die Eigenschaften variieren. Parallel zu den Schichten ist die Leitfähigkeit hoch, senkrecht ist sie gering (Abbildung 43).

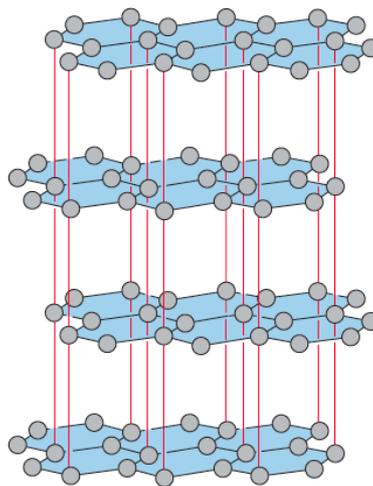


Abbildung 43: Anordnung der Atome im Graphit-Kristall [91]

Bei dem Aufbau der DLC Schichten ist die sp^3 Bindung metastabil, im Vergleich dazu ist die Graphitmodifikation (sp^2 Hybridisierung) die stabile Modifikation des Kohlenstoffes. Durch Zugabe von Wasserstoff während des Beschichtungsprozesses wird die sp^3 Bindung stabilisiert.

Das ternäre Phasendiagramm zeigt die Lagen der unterschiedlichen DLC Schicht-Typen im System sp^2 , sp^3 und Wasserstoff [92-94] (Abbildung 44).

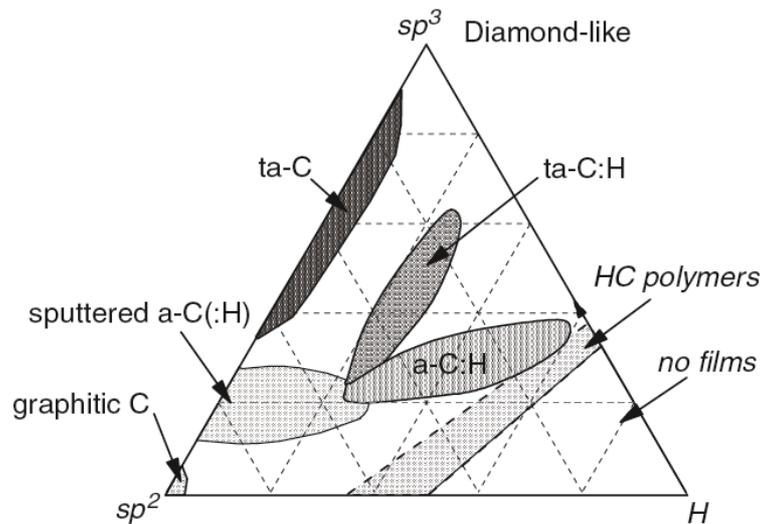


Abbildung 44: Ternäres Phasendiagramm C(sp^2) - C(sp^3) - H [93], schematische Lage der DLC Schichttypen

Das Diagramm kann in drei Regionen geteilt werden. Die erste Region ist die wasserstofffreie a-C Schicht entlang der linken Achse. In diesem Bereich kann der Kohlenstoff als Graphit oder als a-C-Schicht vorliegen. Eine a-C (amorphe Kohlenstoff-Schicht) -Schicht wird mittels Pyrolyse aus Wasserstoff-Kohlenstoff-Polymeren oder durch Verdampfung gewonnen; es ist keine DLC-Schicht. Eine a-C-Schicht mit höherem sp^3 Anteil wird typischerweise durch Sputtern eines Targets erzeugt. Diese Schichten sind sehr wohl der DLC-Gruppe zuzuordnen. Noch höherer sp^3 Anteil in diesen wasserstofffreien Schichten kann durch das Beschichten mittels eines Ionen- bzw. Plasmastrahles mit hohem Ionenanteil erreicht werden. Es bildet sich dabei die ta-C-Schicht (tetragonale-amorphe Kohlenstoffschicht). Die Beschichtungstemperaturen liegen in der Regel bei Raumtemperatur. Der zweite Bereich im Diagramm ist der Bereich unten rechts, wo der Wasserstoffanteil so hoch ist, dass das Material kein vollständiges Netzwerk mehr bilden kann (no films). Zwischen den beiden Bereichen liegen die a-C:H-Schichten, die typischerweise mittels plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD) abgeschieden werden. Ein weiteres Abscheidungsverfahren ist Reaktiv-Sputtern von Graphit in einer Wasserstoffatmosphäre oder Ionenstrahlabscheidung mit Hydrocarbon Precursor als Prozessgas.

Typische PACVD Verfahren scheiden Schichten im Bereich a-C:H ab und erreichen Wasserstoffgehalte von 20-25%. Sehr hohe Wasserstoffgehalte mit bis zu 60% sind auch möglich.

Die Prozessgase werden generell im Hinblick auf Schichtdickenwachstum gewählt. Die Schichtwachstumsrate ist abhängig vom Ionisationspotential der Moleküle [95,96] (Abbildung 45 und 46). Je geringer das Ionisationspotential der Moleküle umso höher die Beschichtungsrate.

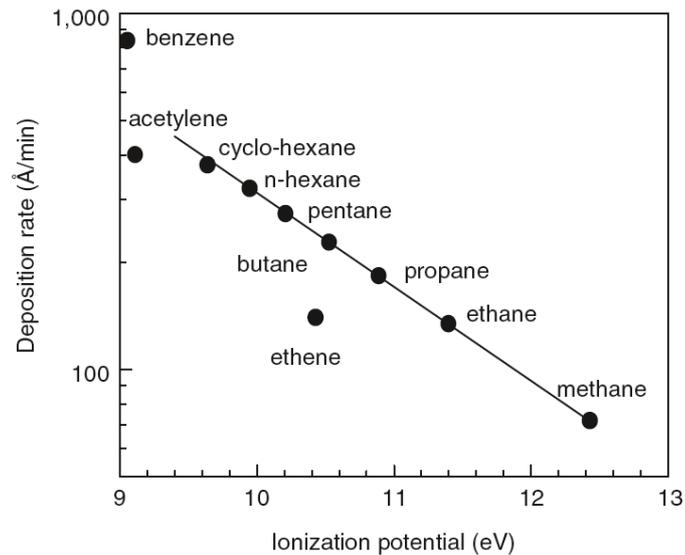


Abbildung 45: Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Ionisationspotential einzelner kohlenstoffspendender Moleküle [95]

Ungesättigte Moleküle wie Acetylen ergeben höhere Beschichtungsraten als Methan. Weiteres besitzt Acetylen den geringsten Wasserstoffanteil. Somit ist zu erwarten, dass der Wasserstoffanteil in der Schicht am geringsten sein wird. Dies ergibt DLC Schichten mit der höchsten Dichte.

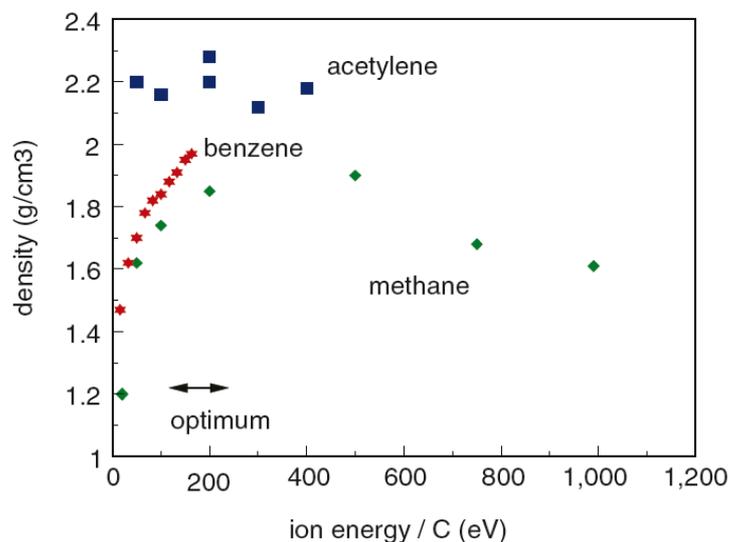


Abbildung 46: Abhängigkeit der Dichte von a-C:H-Schichten vom verwendeten Precursor [96]

Der E-Modul ist abhängig von den Anteilen der C-C Bindungen. Mit Verringerung des Wasserstoffanteiles erhöht sich der E-Modul bei gegebenem sp^3 Anteil. Ein Nachteil von Azetylen ist die verfügbare Reinheit des Prozessgases. Methan ist als hochreines Prozessgas verfügbar, Azetylen hat meist 1% Verunreinigungen durch $N_2 + O_2$ und $PH_3 + NH_3$.

Wird die Dicke der DLC-Schicht erhöht, kommt es zu hohen Druckspannungen in der DLC-Schicht und bei Überschreitung der Haftfestigkeit beziehungsweise der Eigenfestigkeit zu Rissen und Delamination. Eine Erhöhung der Härte zieht eine Erhöhung von E-Modul und Erhöhung der Spannungen mit sich. Für eine optimale Haftfestigkeit sind folgende Punkte zu beachten [95, 96]:

- Gute Anbindung der Schicht auf dem Substrat. Schichten sollen nicht in der Grenzfläche delaminieren, sondern im Substrat. Hier kann reaktives Sputtern mit Wasserstoff und/oder Argon helfen, die Oberfläche zu aktivieren und zu reinigen.
- Karbidbildende Zwischenlagen auf das Substrat aufbringen (Silizium, Chrom oder Wolfram).
- Multilayer-Schichtsysteme aufbringen, um einen Abbau von Eigenspannungen zu erreichen.
- Weiche Zwischenschichten abscheiden (Aluminium, Kupfer, oder Titan). Die weiche Zwischenschicht soll die Druckspannungen abbauen.
- "Legieren" der DLC-Schichten mit zum Beispiel Silizium. Silizium hat drei wesentliche Vorteile:
 - Erhöhung des Anteils der sp^3 Bindungen → Dadurch ist keine hohe Ionenenergie für die Erzeugung dieser Schicht notwendig
 - Verbesserung der thermische Stabilität des Wasserstoffes
 - Verringerung des Reibkoeffizienten

2.3.3 KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT VON DLC

Diamond Like Carbon besteht zum überwiegenden Teil aus Kohlenstoff, einem sehr edlen Element. In der elektrochemischen Spannungsreihe weist Kohlenstoff gegenüber Wasserstoff einen Wert von +0,74V auf. Im Vergleich dazu hat Eisen einen Wert von -0,44V [91].

DLC-Schichten weisen einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf. Der Widerstand ist abhängig von den Anteilen an Wasserstoff oder Stickstoff in der Schicht (Abbildung 47) [98].

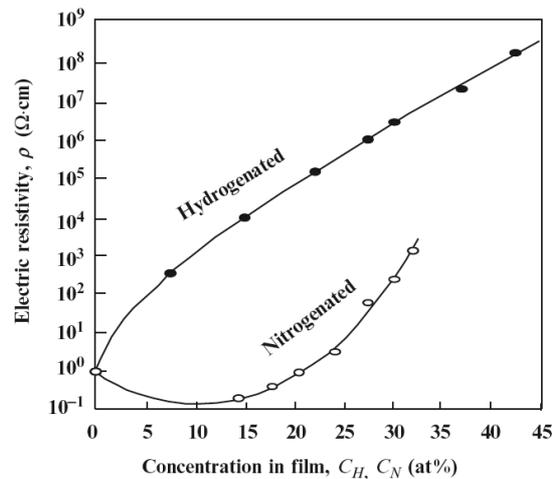


Abbildung 47: Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Konzentration des Wasserstoffes oder Stickstoffes [98]

Eine geringe elektrische Leitfähigkeit behindert den Austausch von Ladungen während der Korrosion und verringert die Korrosionsrate.

Die amorphe Struktur der Schicht weist im Vergleich zu einer Nitrier- oder Oxidschicht geringe Defekte in Form von Korngrenzen oder Wachstumsstrukturen auf.

Die Eigenschaften von Hartstoffschichten werden durch das Auftreten von Defekten in der Schicht beeinflusst. Ist das Ziel einer Beschichtung die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, so haben Defekte wie Löcher oder Einschlüsse einen negativen Einfluss auf die Beständigkeit dieser Schicht.

Bei Untersuchungen von Panjan et al. und Čekada et al. wurden Defekte in Hartstoffschichten klassifiziert, und die Wachstumsvorgänge studiert. Abbildung 48 zeigt unterschiedliche, auftretende Defekte in Hartstoffschichten [102,103].

Folgende Fehlertypen wurden klassifiziert;

- Ausbrüche in der Schicht: Ausbrüche sind meist groß in ihren Abmessungen (bis $40\mu\text{m}$) und unregelmäßig geformt. Diese Defekte bilden sich an Rauigkeiten oder Verunreinigungen der Oberfläche und weisen eine geringere Haftfestigkeit auf als das umgebende Beschichtungsmaterial. Die Verunreinigungen der Oberfläche können von Teilen der Anlage, oder sich während des Beschichtungsprozesses bilden. Fremdpartikel können während des Beschichtens in der Schicht eingeschlossen werden. Die Bindung zwischen Schicht und Partikel ist nur gering oder nicht vorhanden, durch

mechanische oder thermische Spannung kann es zu Ausbrüchen kommen. (Abbildung 48 c, d, e, f)

- Poren: Fremdpartikel führen zu schlechter Haftung der Schicht, während des Beschichtens kann es zu Ausbrüchen aufgrund der mechanischen und thermischen Spannung kommen. Oft passiert dies während des Abkühlvorganges nach der Beschichtung. Ein Indiz dafür ist wenn der Partikel mit einer dünnen Schicht überzogen ist, die im Anschluss nach dem Ausbruch abgeschieden wurde. (Abbildung 48 g, h)
- Kegelförmige Defekte: Diese Defekte sind kleiner, rund und haben ihren Ausgangspunkt an sehr feinen Partikeln (100-400nm). Diese Partikel kommen von der Beschichtungsanlage, die Anzahl der Defekte steigt mit der Beschichtungszeit. Die Partikel sind aufgrund ihrer Größe schwer zu untersuchen, optisch können sie jedoch gut erkannt werden. (Abbildung 48 j)
- Pin-hole – Defekte: Diese Defekte reichen durch die gesamte Schichtdicke. Sie werden an Hohlräumen der Substratoberfläche gebildet. Diese Hohlräume können unter anderem durch Poliervorgänge in der Probenvorbereitung erzeugt werden. Sind die Hohlräume zu eng können sie von der Beschichtung nicht geschlossen werden aufgrund von Abschattungseffekten und weil an der flachen Oberfläche der Probe die Beschichtungsrate höher ist als an der Wand der Hohlräume. Nach einer bestimmten Beschichtungszeit können Pin-holes geschlossen werden, meist bildet sich jedoch eine Pore. (Abbildung 48 k, l)
- Droplets: Dieser Defekttyp tritt auf wenn es zu lokalen Kurzschlüssen (Bögenbildung) kommt. Alle Verunreinigungen in Form von elektrisch leitenden Stäuben, in der Gasatmosphäre, fördern die Bildung von Bögen. Im Bereich eines Bogens kommt es zu sehr hohen thermischen Spannungen, daher delaminiert in diesem Bereich die Beschichtung. Die Form der Beschädigung ist tropfenförmig, die ausgebrochene Schicht liegt meist nicht weit von der Ausbruchstelle entfernt.

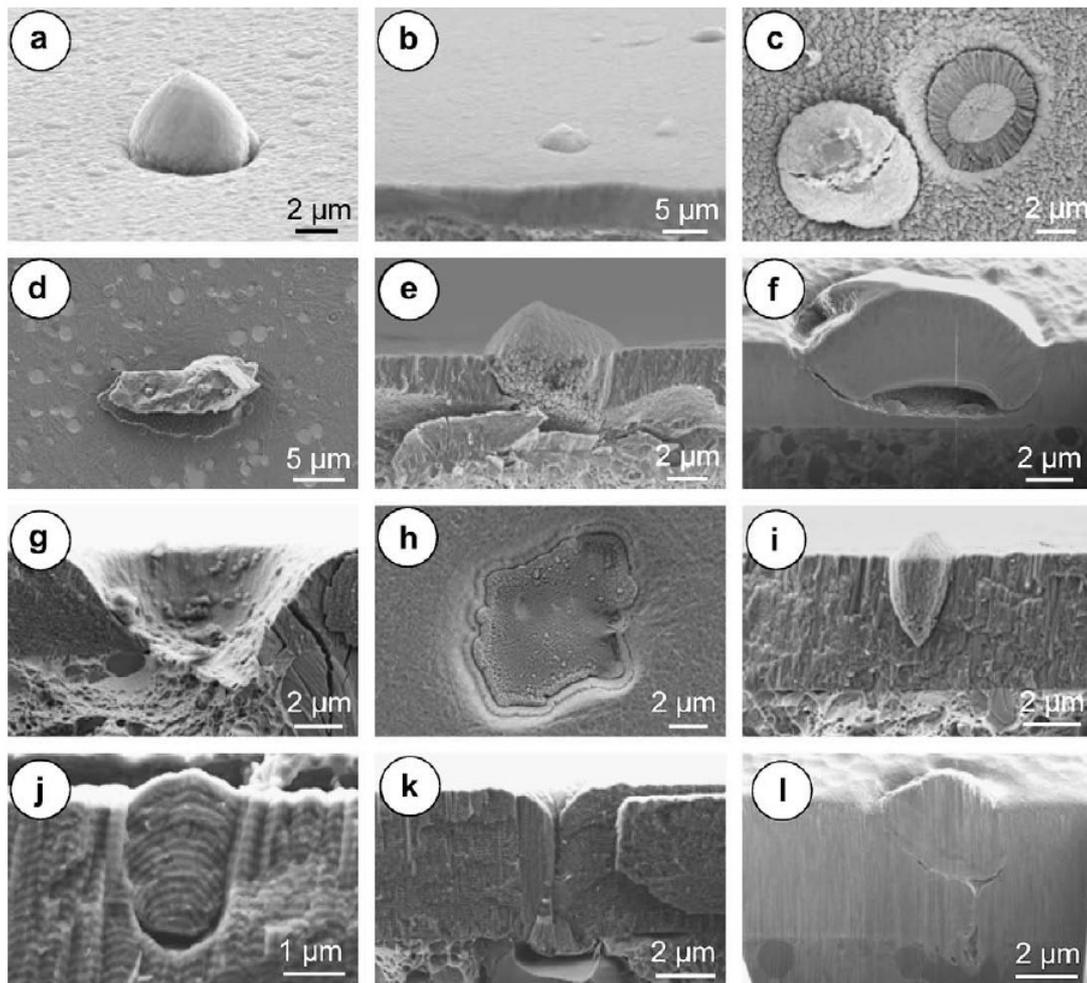


Abbildung 48: Unterschiedliche Defekttypen in PVD abgeschiedenen Hartstoffschichten; a,b,c,d,h Draufsicht; REM von Querschnitt (e,g,i,j,k); FIB-Aufnahmen (f,l); a) kreisrunder Karbideinschluss Werkzeugstahl; b) ungleichmäßiger Karbideinschluss Werkzeugstahl; c) Knötchenförmiger oder flitterähnlicher Ausbruch; d) Fremdpartikel e) Schnitt durch Fremdpartikel f) FIB von e); g,h) Poren oder schalenförmige Krater; i,j) kegelförmige Defekte k) Pinhole-Defekte, l) FIB von Pinhole

Yamashita et al. [101] untersuchten den Einfluss der Schichtdicke auf die Ausbildung von Pin-holes und den weiteren Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Sie definierte das Flächenverhältnis von Pinhole-Defekte nach folgender Gleichung.

$$R = \frac{i_{crit}(Beschichtung/Substrat)}{2 i_{crit}(Substrat)} \quad 7)$$

i_{crit} wurde ermittelt mittels der „critical passivation current density methode“ (CPCD). Bei der CPCD Methode wird die kritische Passivierung Stromdichte aus einer Stromdichte-Potential-Kurve ermittelt (Abbildung 49).

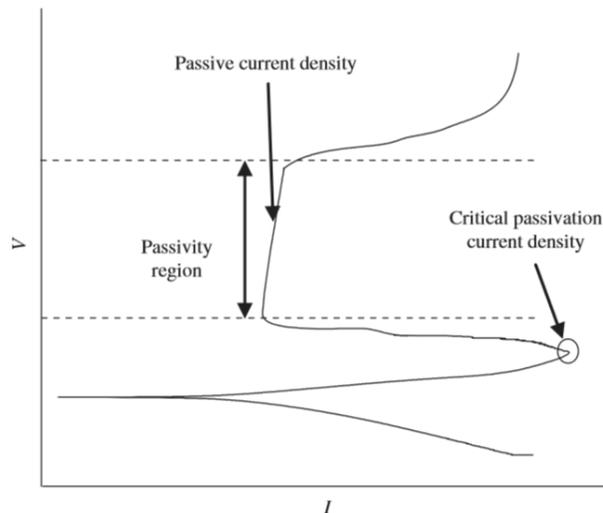


Abbildung 49: typische anodische Polarisationskurve von korrosionsbeständigem Stahl [101]

CPCD ist proportional zur Fläche des Metalls das dem Elektrolyten ausgesetzt ist, im Falle von Pin-holes ist es die kreisrunde Fläche an der Substratoberfläche [101].

Untersuchungen von Yatsuzuka et al. [100] an unterschiedlich beschichteten SUS403 Proben zeigten sich, dass das Pin-hole-Flächenverhältnis exponentiell mit der Schichtdicke abnimmt. Es scheint praktikabel zu sein, auf ein Pin-hole Flächenverhältnis von 1×10^{-3} zu gehen (entspricht in dieser Untersuchung einer Schichtdicke von $6 \mu\text{m}$), um eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu erreichen (Abbildung 50, 51) [100].

Kernaussage der Untersuchung ist, dass mit zunehmender Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit besser wird, da die Wirksamkeit von Defekten immer geringer wird. Die nach den Korrosionstests untersuchten Proben zeigten Defekte wie in Abbildung 52 gezeigt.

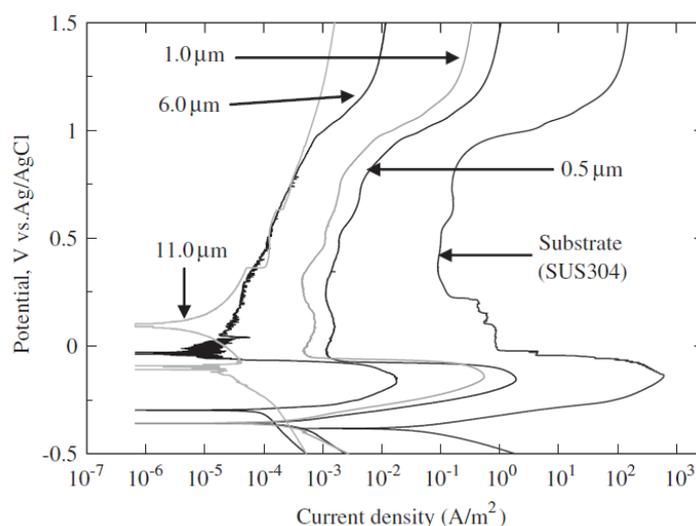


Abbildung 50: Stromdichte-Potential-Kurven unterschiedlicher DLC-Schichtdicken auf SUS304 [100].

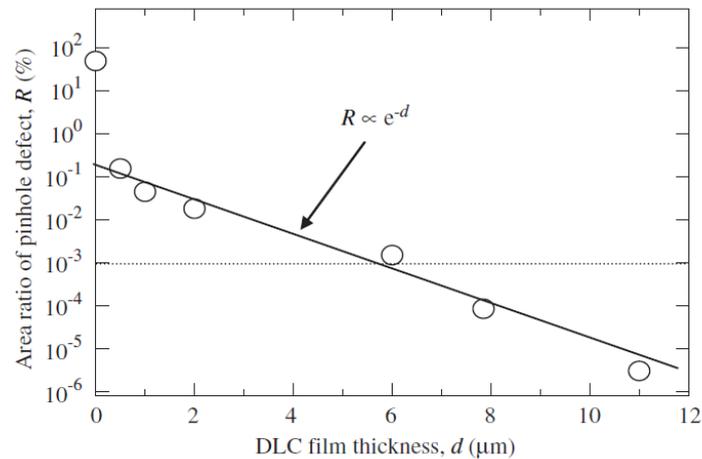


Abbildung 51: Gegenüberstellung des Flächenverhältnisses der Pinhole-Defekte zu den aufgetragenen DLC Schichtdicken [100].

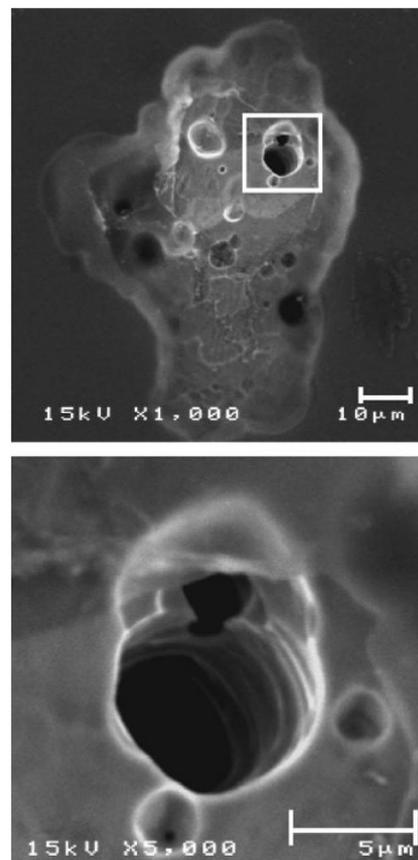


Abbildung 52: REM-Aufnahmen von Pinhole-Defekten [100].

Neben den Pinhole-Defekten wirkt sich zusätzlich die Haftfestigkeit auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Bei geringer Haftung kommt es leichter zur Delamination der DLC-Schicht und somit zu größeren Defekten.

Untersuchungen von Bewilogua et al. [97] wiesen nach das ein Nitrieren vor dem Beschichten mit die Schichthaftung maßgeblich erhöht. Ein vorangegangenes

Nitrieren bei Temperaturen von 420°C erhöht die Haftfestigkeit von Klasse HF-4 auf HF-1 verbessert [97] (Abbildung 53).

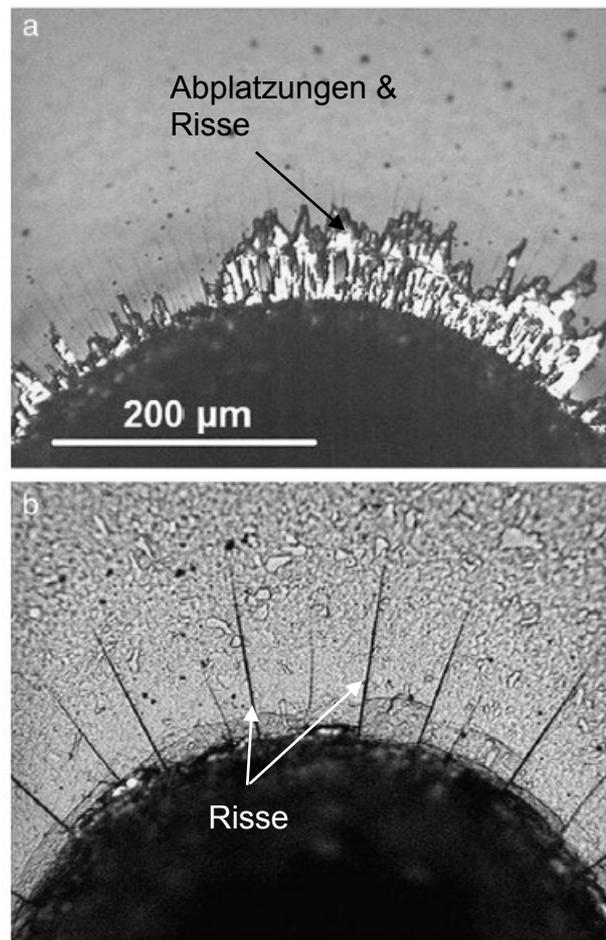


Abbildung 53: Haftfestigkeitsuntersuchungen unterschiedlicher Proben a) HRC-Eindruck von DLC Schicht ohne vorangegangener Nitrierung, Abplatzungen der DLC Schicht bei den hellen Bereichen b) HRC-Eindruck von DLC Schicht mit Nitrierung, nur Risse sind zu sehen [97].

Die Ursache für die Erhöhung der Schichthftung aufgrund des Nitrierens ist nicht klar. Folgende Effekte kommen aber in Frage das die Haftfestigkeitsklassen erhöht werden und sind noch Gegenstand von Untersuchungen:

- Unterschied in der chemischen Bindung zwischen nitrierter oder nicht nitrierter Substratoberfläche und DLC Schicht
- Mechanische Verschränkung der DLC Schicht an sich bildenden Nitridkristallen
- Erhöhung der Festigkeit des Grundmaterials und daher veränderte mechanische Eigenschaften der Oberfläche

Zusammenfassend kann für die a-C:H:Si Schicht festgehalten werden:

- Defekte in der Schicht müssen reduziert werden, um die Korrosionsbeständigkeit verbessern zu können. Für eine Reduktion der Defekte ist die Sauberkeit der Beschichtungsanlage und der Substrate wesentlich.
- Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer Verringerung der Wirksamkeit der Pin-hole-Defekte.
- Es wurde eine Mindestschichtdicke von 6µm als unterer Schwellwert für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ermittelt.
- Eine Verbesserung der Haftfestigkeit durch vorheriges nitrieren der Oberfläche führt zu einer geringeren Delamination der DLC Schicht.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 WERKSTOFFE

Als Probenmaterial wurden die Werkstoffe 42CrMoS4-1.7225, 50CrMo4-1.7225 und 50CrMo4 ESU-1.7225 ESU gewählt (ESU - Elektro Schlacke Umschmelzverfahren). Diese Werkstoffe sind typische Vertreter der Vergütungsstähle, die nitriert werden können. Die Grenzen der chemischen Zusammensetzung sind in nachstehender Tabelle angeführt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Grenzen der chemischen Zusammensetzung und Ist - Analysen der verwendeten Werkstoffe

Werkstoff	Massen%						
	C	Si	P	S	Mn	Cr	Mo
42CrMoS4 Grenzen	0,38–0,45	<0,4	<0,035	0,02-0,04	0,6-0,9	0,9-1,2	0,15-0,3
42CrMoS4 Analyse	0,431	0,256	0,013	0,021	0,84	1,074	0,156
50CrMo4 Grenzen	0,46-0,54	<0,4	<0,035	<0,035	0,5-0,8	0,9-1,2	0,15-0,3
50CrMo4 Analyse	0,512	0,308	0,010	0,008	0,721	1,056	0,198
50CrMo4 ESU Grenzen	0,46-0,54	<0,4	<0,035	<0,035	0,5-0,8	0,9-1,2	0,15-0,3
50CrMo4 ESU Analyse	0,485	0,218	0,016	0,002	0,694	0,999	0,187

Der Wärmebehandlungszustand der Proben ist vergütet auf eine Zielfestigkeit von 1000 MPa was einer Anlasstemperatur von mehr als 600°C entspricht. Das für den Werkstoff 42CrMoS4 zugehörige Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU) und Anlassschaubild sind nachstehend angeführt (Abbildung 54). Aufgrund der nahezu gleichen Legierungslage der Probenwerkstoffe kann das ZTU für 42CrMoS4 auch für 50CrMo4 herangezogen werden.

Die ursprüngliche Werkstoffwahl sah das Material 42CrMo4 vor. Die angelieferte Materialcharge wies jedoch hohe Schwefelanteile auf. Eine Überprüfung der chemischen Zusammensetzung zeigte, dass es sich bei dem vorliegenden Material um 42CrMoS4 handelt. Im Zuge der Korrosionsuntersuchungen stellte sich heraus, dass die vorliegenden Mangansulfide einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit haben können. Weitere Werkstoffe mit höherer Reinheit und vergleichbarer chemischer Zusammensetzung wurden in den Probenplan aufgenommen. Da 42CrMo4 in ESU-Qualität nicht verfügbar war, wurde der sehr ähnliche 50CrMo4 in Standard- und ESU-Qualität untersucht.

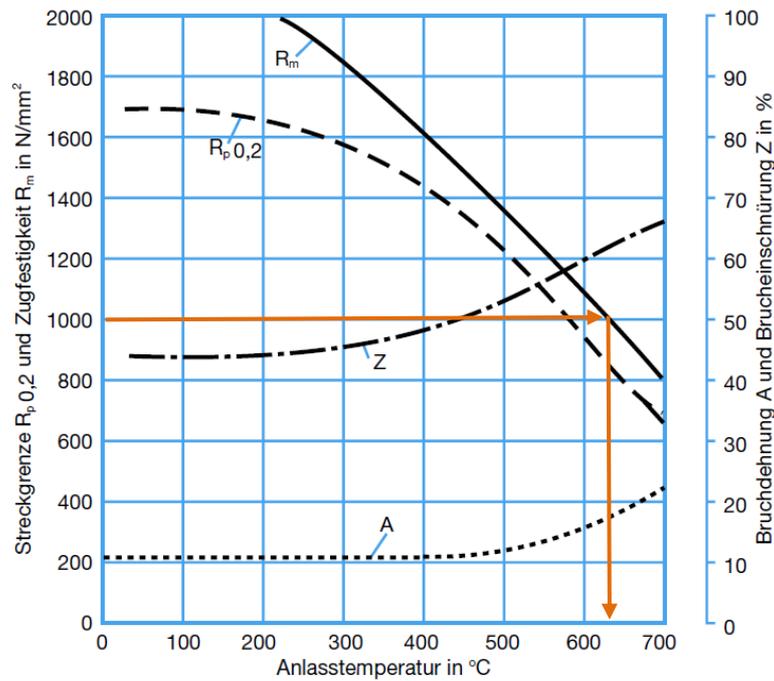


Abbildung 54: Anlasschaubild 42CrMo4. Für eine Zugfestigkeit von 1000N/mm² ist eine Anlasstemperatur von 620°C notwendig

Durch das Anwenden von hohen Anlasstemperaturen (>600°C) kann dieser Werkstoff einer Nitrierwärmebehandlung unterzogen werden. Die Anlasstemperatur sollte durch nachfolgende Behandlungsschritte und Betriebsbedingungen nicht mehr überschritten werden, um eine Veränderung des Grundgefüges zu verhindern. Die vorliegenden Proben wurden auf die gewünschte Festigkeit vorvergütet; eine nachträgliche Vergütung wurde im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Vor den Versuchswärmebehandlungen wurden die Oberflächen der Proben mit unterschiedlichen Rauigkeiten geschliffen. Das Schleifen erfolgte unmittelbar vor den Nitrierbehandlungen, um eine etwaige Beeinflussung der Oberfläche durch die Lagerung zu vermeiden.

Auswertung des verwendeten Probenmaterials

Die Ergebnisse der Härteprüfung sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 7: Ergebnisse Härteprüfung der verwendeten Probenwerkstoffe und Umwertung in Zugfestigkeit

Werkstoff	Oberflächenhärte [HV1]	Kernhärte [HV10]	Zugfestigkeit [MPa]
42CrMoS4	325	316	1016
50CrMo4	334	358	1149
50CrMo4 ESU	319	356	1153

Die metallografische Untersuchung an den geätzten Proben zeigt ein Vergütungsgefüge mit feinen Martensitlamellen (Abbildung 55).

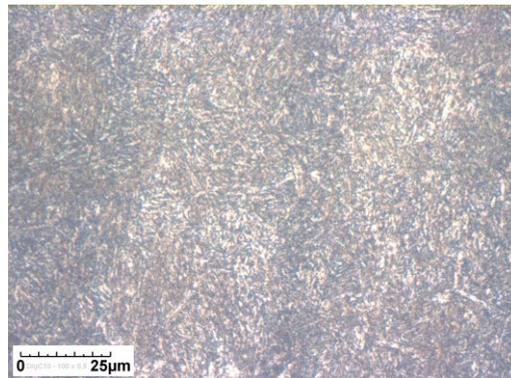


Abbildung 55: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kerngefüges; repräsentative Aufnahme eines 50CrMo4 Werkstoffes für alle verwendeten Probenwerkstoffe

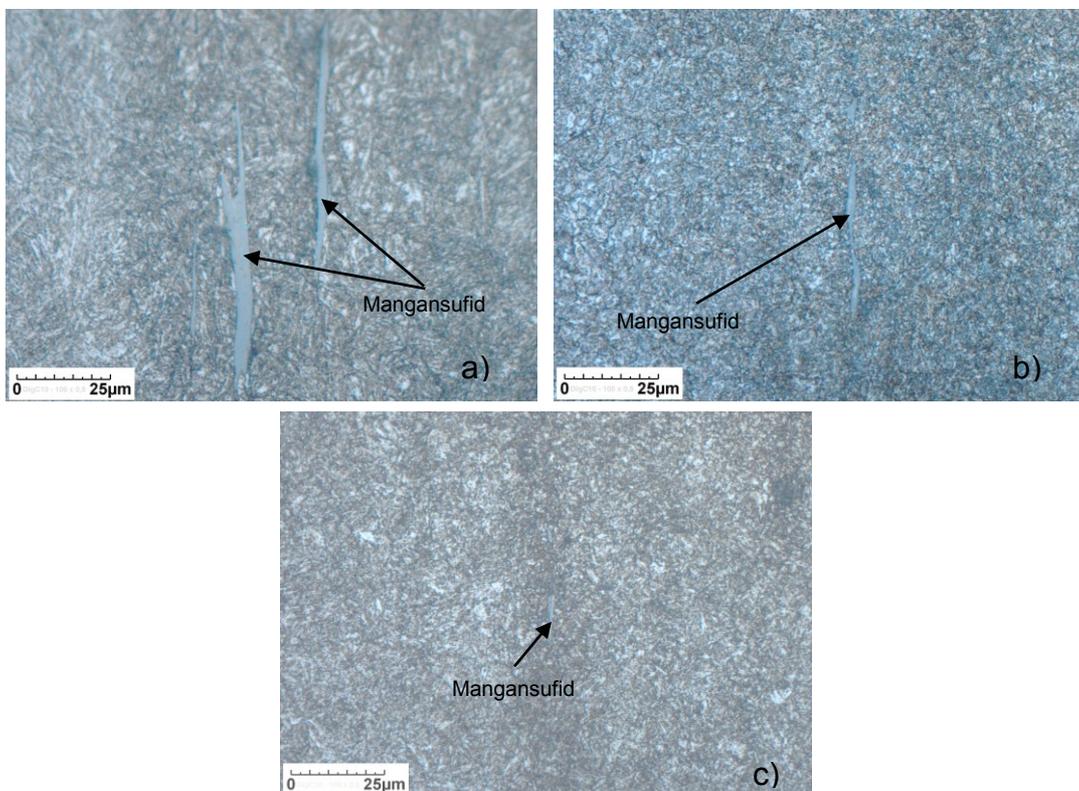


Abbildung 56: Lichtmikroskopische Aufnahme unbehalteter Proben – Ausbildung von Nichtmetallischen Einschlüssen vom Typ MnS, a) 42CrMoS4, b) 50CrMo4, c) 50CrMo4 ESU

Der Anteil an Mangansulfiden steigt mit der Reihenfolge 50CrMo4 ESU, 50CrMo4 und 42CrMoS4. (Abbildung 56). Die Richtreihenanalyse für die Einschlusstypen ergab nach DIN 50602 für das Material 42CrMoS4 die Klasse SS0.5, für das Material 50CrMo4 Standard die Klasse SS0.3 und für das Material 50CrMo4-ESU SS0.0. Bei der ESU Qualität wurden lediglich globulare oxidische Einschlüsse der Klasse OG0.1 gefunden. Diese haben auf die Korrosionsbeständigkeit jedoch keinen Einfluss.

3.2 THERMISCHE OBERFLÄCHENVEREDELUNG

3.2.1 GASNITRIEREN

Die verwendeten Gasnitrieröfen sind als Schachtofen aufgebaut und besitzen eine Retorte zur Abgrenzung des Ofenraumes. Ein Schema für den grundsätzlichen Aufbau ist in Abbildung 57 dargestellt.

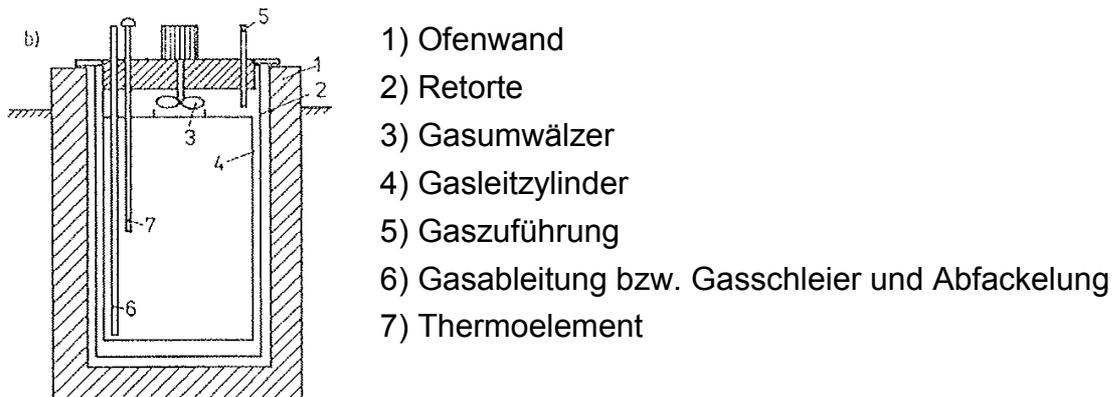


Abbildung 57: Schema des verwendeten Gasnitrierofens, Typ Retortenofen mit oben liegendem Deckel

Für die Versuche stand ein Ofen von der Fa. Hoffmann mit einem Chargenraum von DM650xH650 mm zur Verfügung (Abbildung 58). Die Gasnitrieranlage ist mit Sonden für die Überwachung der Ofenatmosphäre während des Nitrierens und Oxidierens und zum Einstellen des Oxidationspotentials ausgerüstet. Alle Medien werden mittels Massflow - Controller und Ventile in die Anlage geleitet. Die Oxidation nach dem Nitrieren wurde mittels demineralisierten Wassers durchgeführt.



Abbildung 58: Gasnitrieranlage Hoffmann – Anlagen Nr. 1027

3.2.2 PLASMANITRIEREN

Die verwendete Technologie ist die sogenannte "Warmwand-Technologie". Dies bedeutet, dass die Haube eine integrierte Heizung hat, die auf mehrere Zonen aufgeteilt wird und die Temperaturregelung übernimmt. Ein Schema des prinzipiellen Aufbaus einer Plasmanitrieranlage ist in Abbildung 59 zu sehen.

Die verwendeten Plasmanitrieranlagen sind als Doppelboden-Haubenanlagen ausgeführt. Das bedeutet, zwei Chargierböden teilen sich eine Haube. Somit kann während eines Nitrierprozesses die unbenützte Seite chargiert werden. Sobald die erste Charge fertig ist, setzt die Anlage automatisch um, und die zweite Seite kann ab- und wieder aufgebaut werden (Abbildung 59).

Als Versuchsanlage stand eine Anlage, gebaut von Fa. Rübzig Anlagentechnik, zur Verfügung. Die Anlagengröße ist Durchmesser 700mm x Höhe 1200mm. Die Prozessgase werden mittels Massflow Controller in die Retorte eingeleitet. Über das Verhältnis Wasserstoff zu Stickstoff kann das Nitrierpotential eingestellt werden. Für die Oxidation steht demineralisiertes Wasser zur Verfügung.

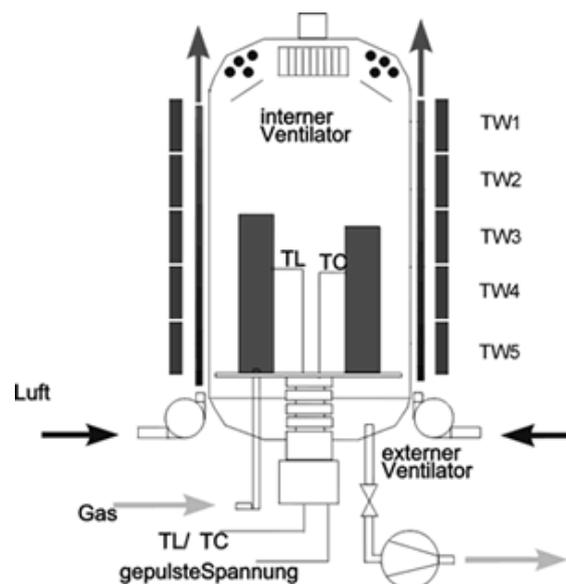


Abbildung 59: Schema einer Plasmanitrieranlage; TW1 – TW sind die Heizzonen in der Haube, über das Luftgebläse kann die Haube gekühlt werden. Über die zentrale Gasleitung wird das Prozessgasgemisch zugeführt. Eine Hochleistungsvakuumpumpe stellt den gewünschten Druck ein und über die externe gepulste Spannungsversorgung kann das Plasma gezündet werden.



Abbildung 60: Plasmanitrieranlage Fa. Rübigen Anlagen Nr. 3001

3.2.3 OXIDATION NACH DEM NITRIEREN

Die Oxidation in Gas- und Plasmanitrieranlagen erfolgte über das Einleiten von demineralisiertem Wasser direkt nach der Nitrierbehandlung. Die Menge des eingeleiteten Wassers ist abhängig von der zu behandelnden Oberfläche und des Ofenraumvolumens. Je geringer die Bauteiloberfläche und je kleiner die Anlage, umso geringer die notwendige Wassermenge. Die Mengen sind nach oben hin begrenzt um eine Wasseransammlung im Boden der Wärmebehandlungsanlage zu vermeiden. Für die verwendete Gasnitrieranlage wurde eine Wassermenge von 1,3l / h eingestellt. Die Oxidationstemperatur und Zeit wurde variiert.

Bei der Oxidation in Plasmaanlagen erfolgte die Regelung über Druckgeber und die Abgasklappenstellung. Durch Eindüsen von Wasser in den Rezipienten stieg der Druck in der Anlage bis zu dem eingestellten Wert von 380mbar. Danach wurde die Eindüsung beendet. Aufgrund des Verbrauches von Wasser durch die Oxidation und des gleichzeitigen einschalten der Vakuumpumpe, fällt der Druck in der Anlage wieder ab. Beim Erreichen des unteren Schwellwertes von 25mbar startet der Zyklus von neuem. Die Wassereindüsung erfolgte mit 1,3 l/h Wasser.

3.2.4 PACVD BESCHICHTEN

Die verwendete PACVD-Beschichtungsanlage ist eine weiterentwickelte Plasmanitrieranlagen der Fa. Rübigen. Bei PACVD-Beschichtungsanlagen ist eine komplexere Anoden / Kathodenanordnung notwendig als bei Plasmanitrieranlagen. Unter jeder Chargierplatte (Kathode) ist eine parallele Anodenplatte angeordnet. Die Gaszuführung und Abführung erfolgt gleichmäßig über die gesamte Bauhöhe verteilt. Die zusätzlich notwendigen Prozessgase wurden mittels Massflowcontroller beziehungsweise Liquiflowcontroller für das HMDSO in die Retorte eingebracht.

3.3 WÄRMEBEHANDLUNGSPARAMETER

3.3.1 GASNITRIEREN

Die Basis Behandlungsparameter sind in nachfolgender Tabelle dargestellt. Von dieser Basis aus wurden die Parameterstudien durchgeführt.

Tabelle 8: Basis Parameter für die Gasnitrier-Versuche, ausgehend von diesen Einstellungen wurde die Parameterstudie durchgeführt

Gasnitrieren	Temperatur [°C]	Nitrierzeit [h]	B-B* Zeit [h]	NH ₃ [l/h]	Spaltgas [l/h]	CO ₂ [l/h]
Basis Parameter	575	4	7	400	100	40

*) B-B Zeit...Boden-Boden Zeit des Prozesses vom Schließen bis zum Öffnen der Haube, diese Zeit inkludiert das Aufheizen und Abkühlen

3.3.2 PLASMANITRIEREN

Die Basis Behandlungsparameter sind in nachfolgender Tabelle dargestellt. Von dieser Basis aus wurden die Parameterstudien durchgeführt.

Tabelle 9: Basis Parameter für die Plasmanitrier-Versuche, ausgehend von diesen Einstellungen wurde die Parameterstudie durchgeführt

Plasmanitrieren	Temperatur [°C]	Zeit [h]	N ₂ [l/h]	H ₂ [l/h]	CO ₂ [l/h]	Druck [mbar]	U [V]	PP [µs]	PD [µs]
Basis Parameter	575	4	400	100	40	4	540	200	100

U...angelegte Spannung, PP...Pulspause, PD...Pulsdauer

Die Spannung U, die Pulspause PP und die Pulsdauer PD wurden bei der Parameterstudie konstant gehalten. Die eingestellten Werte basieren auf Erfahrungswerten aus der laufenden Produktion, und sind abhängig von der Anlagentyp, der Chargier Konfiguration und des verwendeten Plasmagenerators.

Da keine dieser Punkte im Zuge der Versuche geändert wurde, wurden diese Parameter nicht weiter in die Betrachtung miteinbezogen.

3.3.3 OXIDIEREN

Die Oxidierversuche wurden in einer Gasnitrieranlage durchgeführt. Die Basis Behandlungsparameter sind in nachfolgender Tabelle dargestellt. Von dieser Basis aus wurden die Parameterstudien durchgeführt.

Tabelle 10: Basis Parameter für die Oxidier-Versuche, ausgehend von diesen Einstellungen wurde die Parameterstudie durchgeführt

Oxidieren	Temperatur [°C]	Zeit [h]	H ₂ O [l/h m ³]
Basis Parameter	520	1	2,8

3.3.4 PACVD BESCHICHTEN

Die Basis Behandlungsparameter sind in nachfolgender Tabelle dargestellt. Von dieser Basis aus wurden die Parameterstudien durchgeführt.

Tabelle 11: Basis Parameter für die Oxidier-Versuche, ausgehend von diesen Einstellungen wurde die Parameterstudie durchgeführt

PACVD Beschichten	Temperatur [°C]	Zeit [h]	HMDSO [l/h]	C ₂ H ₂ [l/h]	H ₂ [l/h]	Druck [mbar]	U [V]	PP [µs]	PD [µs]
Basis Parameter	450	7	10	35	160	2	400	400	200

U...angelegte Spannung, PP...Pulspause, PD...Pulsdauer

3.4 PROBENBEZEICHNUNG

Die Probenbezeichnung startet mit einem Kürzel für das verwendete Wärmebehandlungsverfahren

GN...Gasnitrieren

PN...Plasmanitrieren

OX...Oxidieren

DLC...PACVD beschichten

Im Anschluss an das Kürzel wird, ausgehend vom Basisrezept lt. Kapitel 3.3, der geänderte Parameter angegeben. Zum Beispiel eine Probe für das Gasnitrieren laut Basisrezept und einer geänderten Nitriertemperatur von 520°C anstelle 575°C wird GN_520°C benannt, das Basisrezept heißt GN_Basis. Ein weiteres Beispiel mit einer

DLC Probe wo die Beschichtungstemperatur auf 400°C und die Beschichtungszeit auf 10h sowie Wasserstoff weggelassen wurde wird DLC_400°C_10h_0H₂ benannt.

3.5 SCHICHTCHARAKTERISIERUNG VOR UND NACH DEN KORROSIONSTESTS

3.5.1 MIKROSKOPIE

Die ausgebildete Mikrostruktur der Proben wurde mittels mikroskopische Methoden charakterisiert. Für die Beurteilung des Grundgefügezustandes, die Schichtdickenauswertung, sowie die Beurteilung der Morphologie von Schichten im Schliffbild, wurde ein Auflichtmikroskop Olympus BX50 mit einer Vergrößerung von 50x bis 1000x verwendet. Die Beurteilung der Verteilung und Beschaffenheit von nichtmetallischen Einschlüssen erfolgte über Vergleichsbilder nach DIN 50602. Als Ätzmittel wurde Nital-Ätzmittel (3% HNO₃) verwendet.

Die Untersuchungen von Bruchproben, der Oberflächenstruktur von Nitrid-, Oxid- und DLC-Schichten sowie die Defektanalysen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. Das zur Verfügung stehende REM Tescan Vega weist eine erreichbare Vergrößerung von ca. 15.000x auf. Untersuchungen, für die eine höhere Vergrößerung nötig waren, wurden am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung mit einem Zeiss EVO50 durchgeführt. Für die Analyse von Defekten in Schichtsystemen und die Ausbildung von Poren in Oxidschichten wurde die Probenpräparation mittels Focused Ion Beam der Fa. FEI durchgeführt. Das Gerät weist zusätzlich einen Elektronenstrahl auf (REM), wodurch die Präparation und Analyse der Probe in einem Gerät stattfinden konnte.

3.5.2 CHEMISCHE ANALYSE

Die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials wurde mittels Funkenspektroskopie ermittelt.

Chemische Tiefenprofile wurden mittels eines Glimmentladungs-Spektroskops (GDOS) Spectruma GDA 750 ermittelt.

Für die Analyse während der REM- Untersuchungen wurden energie- sowie wellenlängendispersive Röntgenanalyse – Systeme der Firma Oxford eingesetzt.

Die Phasenanalyse der Verbindungsschichten wurde mit einem Röntgendiffraktometer Bruker ASX D8 durchgeführt. Als Referenzdateien für die Bestimmung der Eisenoxid und Eisennitrid Peaks wurden die Referenzen 00-033-0664 für Fe₂O₃, 01-071-6336 für Fe₃O₄, 01-071-4452 für Fe₄N und 01-083-0877 für Fe₃N herangezogen.

3.5.3 HÄRTEPRÜFUNG

Die Kleinlasthärteprüfung nach Vickers wurde dazu verwendet, die Einhärtetiefe nach der Nitrierung zu charakterisieren. Die Kleinlasthärteprüfung erfolgte mit den Prüflasten von 0,5 kg (HV0,5) und 10 kg (HV 10).

Die Härte von DLC-Schichten kann mittels Vickers Härteprüfung nicht bestimmt werden, da der resultierende Härteeindruck mit optischen Verfahren nicht ausgewertet werden kann. Die Oberfläche streut das Licht zu stark und der Kontrast für das Ausmessen der Diagonalen ist zu gering. Für diese Schichten wurde ein Nanoindentation-System von der Fa. Fischer verwendet. Mit diesem Gerät sind Prüflasten bis 5 mN möglich. Die Auswertung erfolgt über ein Kraft-Weg Diagramm.

3.6 KORROSIONSPRÜFUNG

Es wurden die Verfahren Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 und Stromdichte Potential Messungen als Prüfmethode ausgewählt.

3.6.1 SALZSPRÜHTEST

Der Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 wurde in einer Kammer von H. Köhler Ges.m.b.H durchgeführt (Abbildung 61)

Kantenbereiche wurden mittels „Abdecklack rot“ von Fa. Metallchemie Ges.m.b.H vor Korrosion geschützt. Die maximale Prüfdauer wurde mit 1000h beschränkt.

Die Proben wurden auf elektrisch nichtleitenden Halterungen angebracht um Einflüsse durch galvanische Korrosion zu vermeiden.



Abbildung 61: Kammer für Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227

3.6.2 ELEKTROCHEMISCHE METHODEN

Die Stromdichte-Potential-Kurven wurden mittels eines Potentiostaten Gamry Reference 600 durchgeführt. Als Gegenelektrode dient Platin und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomel-Elektrode mit einem Eigenpotential von +240mV.

Die Messung von Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte in mehreren Teilschritten:

- Probenvorbereitung
- Messung des Ruhepotentials
- dynamische Polarisationskurve

Die Probenvorbereitung umfasste in erster Linie die Reinigung der Proben mittels Isopropanol und das Aufkleben der Kunststoffaufsatzzelle für den Elektrolyten. Der Kleber wurde 24 Stunden getrocknet, um eine Beeinflussung des Elektrolyten durch Inhaltsstoffe des Klebers ausschließen zu können. Der Aufbau der Messung ist in Abbildung 62 zu sehen

Als Elektrolyt wurde 5% NaCl Lösung verwendet (vollentsalztes Wasser). Um eine Beeinflussung der Messung durch den Verbrauch des Elektrolyten zu verhindern, wurde je Messung 250ml Elektrolyt verwendet bei einer Messfläche von ca. 5,7cm².

Die Messung des Ruhepotentials erfolgte 60min lang. Das Ruhepotential ist der Ausgangspunkt für die nachfolgende Polarisationskurve.

Die Einstellungen für den Messvorgang wurden in Anlehnung an die Norm ASTM G6 vorgenommen. Das Startpotential für die Messung liegt 0,2V unterhalb des Ruhepotentials. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit wurde mit 10mV / min, das

Umkehrpotential mit 1V und die Umkehrstromdichte mit $1\text{mA}/\text{cm}^2$ festgelegt. Die Messfläche betrug $5,73\text{cm}^2$, als Dichte für Stahl wurde $7,87\text{g}/\text{cm}^3$ eingegeben und das äquivalente Gewicht wurde mit 27,92 festgelegt.

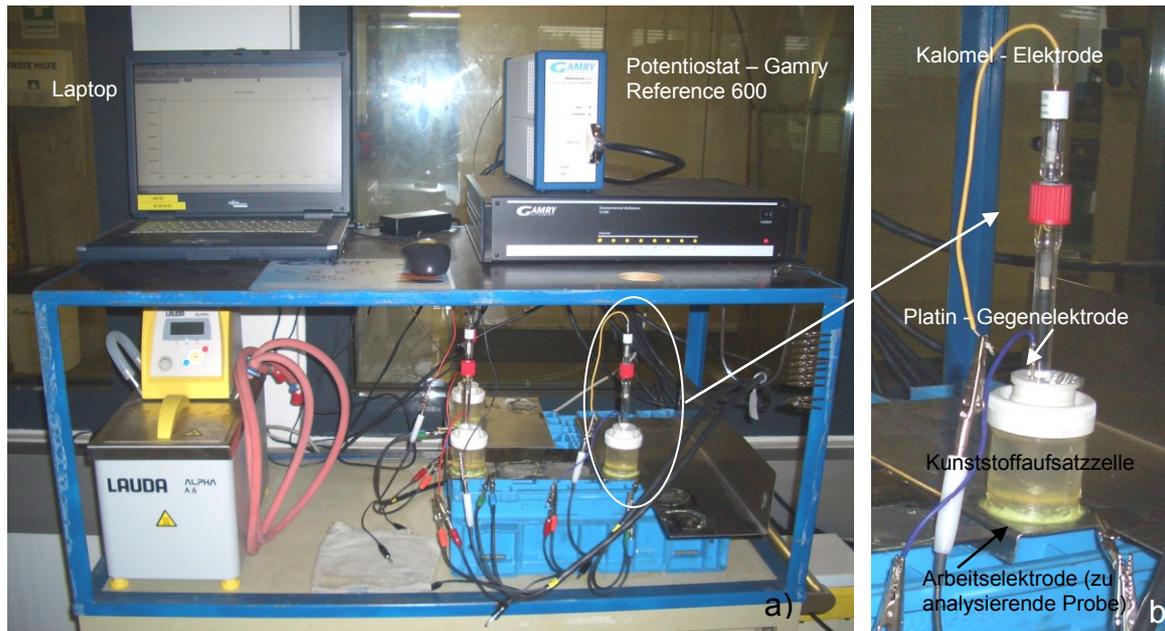


Abbildung 62: Messaufbau für die elektrochemische Untersuchungen, a) komplett mit PC und Potentiostat, b) Messaufbau auf Probematerial

Die Auswertung der Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte über die Tafelgeraden im Ruhepotential, die zum Ergebnis die Korrosionsstromdichte und das Korrosionspotential haben. Weiters wurde das Lochkorrosionspotential ermittelt. Als Lochkorrosionspotential wurde der Schnittpunkt des Stromdichte-Potential-Verlaufes mit der x-Achse abgelesen.

4 ERGEBNISSE

4.1 UNBEHANDELTE PROBEN

Ergebnisse Korrosionstest

Vergütungsstähle zeigen einen geringen Korrosionswiderstand gegenüber neutrale – Chlorid-haltige Lösungen. Die Ergebnisse des Salzsprühetest sind in nachstehendem Diagramm dargestellt, Korrosion beginnt nach 10min, flächiger Rotrost ist nach 60min erreicht (Abbildung 63).

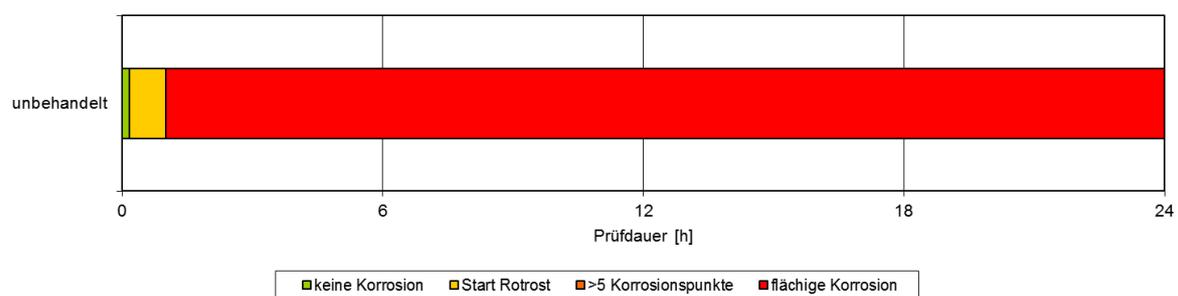


Abbildung 63: Auswertung der Korrosionsbeständigkeit von unbehandelter 42CrMoS4 Probe nach 24h Salzsprühetest

Die Ergebnisse der Stromdichte – Potential Kurven sind nachstehend angeführt. Die unbehandelten Stahlproben 42CrMoS4 und 50CrMo4 starten bei einem unedleren Ruhepotential ($\sim -740\text{mV}$) und enden in einem edleren Ruhepotential ($\sim -680\text{mV}$). Durch die Bildung von Oxidschichten an der Oberfläche während der Korrosionsbelastung kommt es zu einer Verschiebung des Potentials zu edleren Werten von in etwa -680mV . Die Probe 50CrMo4 ESU startet trotz vergleichbarer chemischer Analyse schon bei den edleren Werten. Durch die Messung des Ruhepotentials kann es zur Bildung von Oxidschichten auf den Proben kommen die durch die anodische Polarisation nicht vollständig aufgelöst werden und somit die Messergebnisse beeinflusst. (Abbildung 64 und Tabelle 12). Ein Lochkorrosionspotential ist bei den unbehandelten Proben nicht vorhanden.

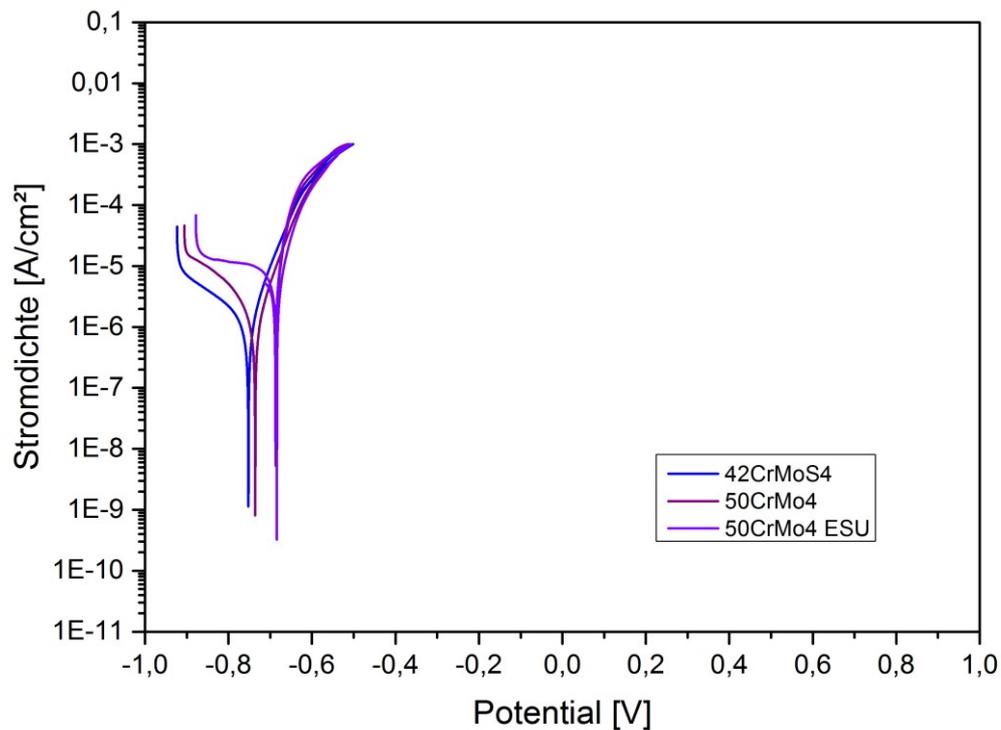


Abbildung 64: Stromdichte-Potential-Kurven un behandelter Proben in logarithmischer Darstellung, 5%ige NaCl Lösung, Kalomel Referenzelektrode

Tabelle 12: Auswertung der Stromdichte-Potential-Kurven über die Tafelgeraden un behandelter Proben

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm/a]	Lochkorrosions- potential [V]
42CrMoS4	-0,752	$1,39 \times 10^{-6}$	0,170	-
50CrMo4	-0,736	$1,53 \times 10^{-6}$	0,180	-
50CrMo4 ESU	-0,684	$8,98 \times 10^{-6}$	0,805	-

Metallographische Untersuchung nach Korrosionstest

Die Analyse der Proben zeigt gleichmäßige Korrosion der Oberfläche. Nähere Metallographisch Untersuchungen der un behandelten Oberflächen wurden nicht durchgeführt.

4.2 GASNITRIEREN

4.2.1 EINFLUSS DER WERKSTOFFREINHEIT AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Um den Einfluss der Nichtmetallischen Einschlüsse, im Speziellen Mangansulfide auf die Korrosionsbeständigkeit von nitrierten Stählen besser abschätzen zu können, wurden die Werkstoffe 42CrMoS4, 50CrMo4 und 50CrMo4 untersucht. Die Ergebnisse aller drei Werkstoffe wurden gegenübergestellt. Die Proben wurden mit den Basis Parametern für das Gasnitrieren lt. Kapitel 3.3.1 nitriert. Die Nitriertemperatur war 575°C, die Nitrierzeit 4h und das Verhältnis von Ammoniak zu Spaltgas war 4:1.

4.2.1.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Die Ergebnisse des Salzsprühtests zeigten, dass die Werkstoffe mit reduziertem Schwefelgehalt etwas länger im Salzsprühtest ohne Korrosionsangriff bestehen, dann jedoch rasch versagen und mehr Korrosionspunkte aufweisen (Abbildung 65).

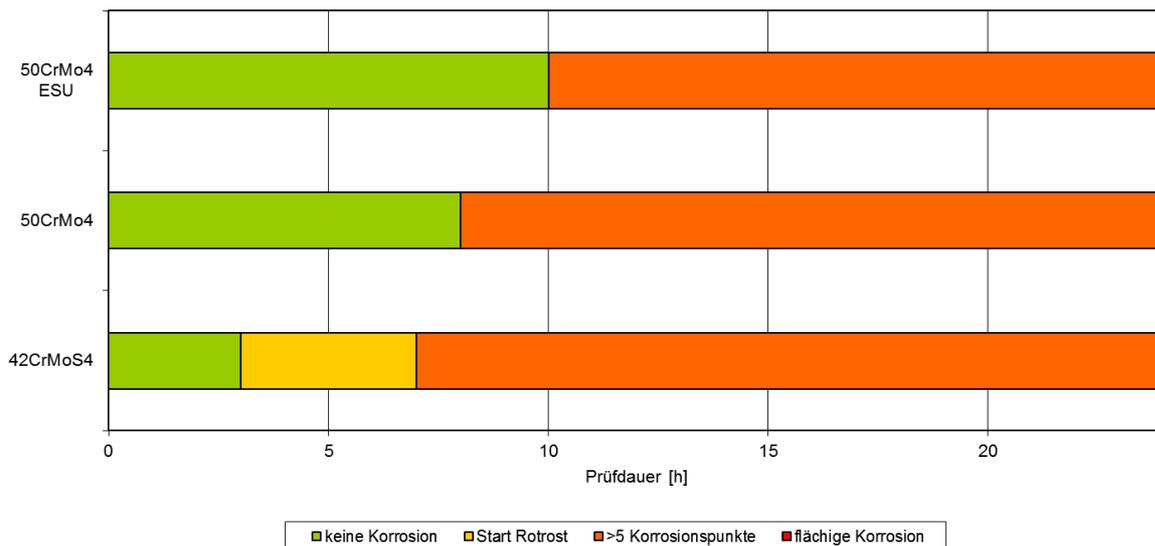


Abbildung 65: Gegenüberstellung der Ergebnisse nach 24h Salzsprühtests der unterschiedlichen Werkstoffe, nitriert mit den Basis Parametern

Die Ergebnisse der Stromdichte-Potential-Kurven sind in Abbildung 66 und Tabelle 13 dargestellt. Die Ergebnisse des Salzsprühtests zeigen eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit hinsichtlich des Beginns der Korrosion. Je reiner das Probenmaterial ist umso später beginnt der Werkstoff zu korrodieren. Mittels der Stromdichte – Potential - Kurve konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den Werkstoffen festgestellt werden.

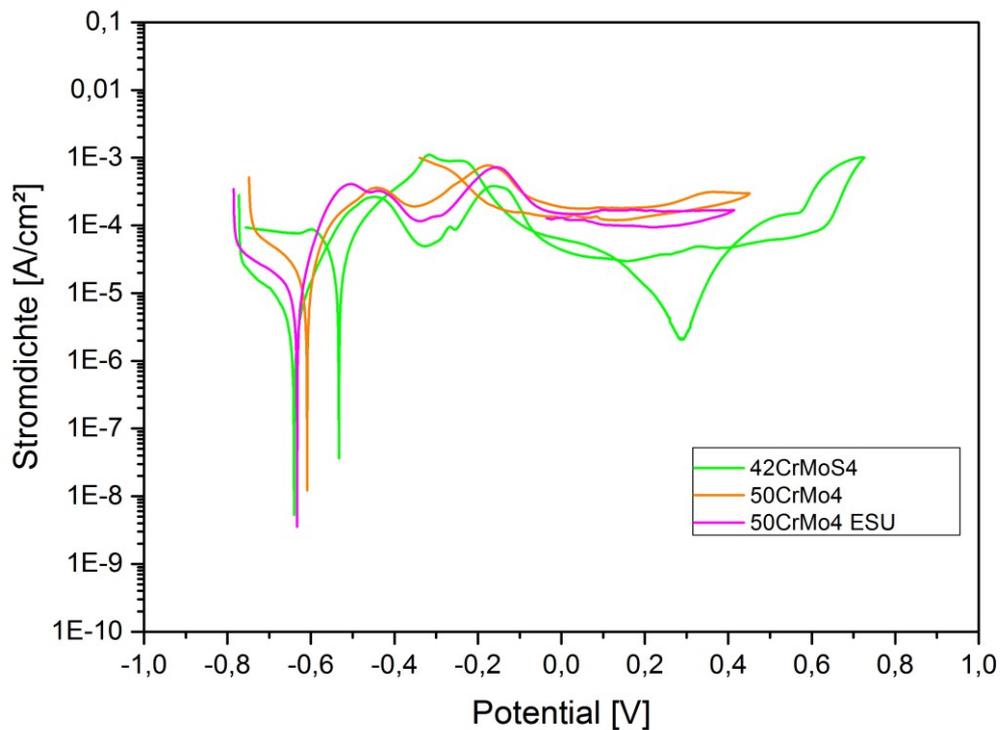


Abbildung 66: Gegenüberstellung Stromdichte – Potential Messungen der unterschiedlichen Werkstoffen nitriert mit den Basis Parametern, 5%NaCl Lösung, Kalomel - Referenzelektrode

Tabelle 13: Ergebnisse Stromdichte Potential Messungen, Auswertung über Tafelgerade

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm/a]	Lochkorrosions- potential [V]
42CrMoS4	-0,641	$5,42 \times 10^{-6}$	0,063	0,6
50CrMo4	-0,609	$16,8 \times 10^{-6}$	0,195	0,41
50CrMo4 ESU	-0,633	$11,0 \times 10^{-6}$	0,128	0,42

4.2.1.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

In nachstehender Tabelle sind die Messergebnisse der Härteprüfung und der Schichtdickenbestimmung zusammengefasst. Zwischen den Proben sind keine nennenswerten Unterschiede feststellbar (Tabelle 14 & Abbildung 67).

Tabelle 14: Messergebnisse Härteprüfung und Schichtdickenbestimmung der Werkstoffe nitriert mit den Basis Parametern

Proben- bezeichnung	Oberflächenhärte [HV1]	Kernhärte [HV10]	Verbindungsschicht- dicke [μm]	Nitrierhärte- tiefe [mm]
42CrMoS4	627	320	17	0,42
50CrMo4	655	358	17	0,39
50CrMo4 ESU	659	362	18	0,38

Die Gefügeanalyse der Proben bestätigt, dass zwischen diesen drei Stählen für die Nitrierung trotz verschiedener C-Gehalte kein Unterschied vorherrscht. Einzig der Gehalt an Schwefel ist als Unterschied feststellbar. Der Werkstoff 42CrMoS4 weist durch den geringeren Kohlenstoffanteil eine geringere Kernfestigkeit auf.

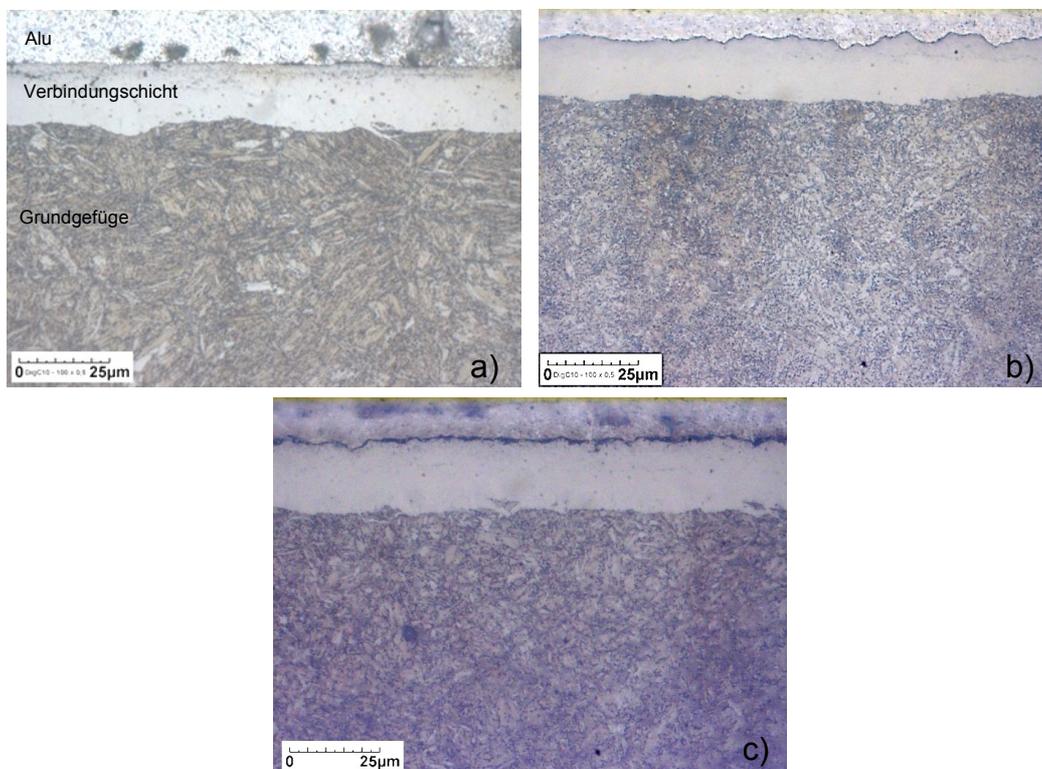


Abbildung 67: Gefügeaufnahmen nach Basis Parametern gasnitrierter Proben geätzt mit 3% HNO_3 a) 42CrMoS4 b) 50CrMo4 c) 50CrMo4 ESU

Die chemische Analyse mittels GDOS ist in der nächsten Abbildung in einem Diagramm gegenübergestellt. Die chemische Zusammensetzung zeigt gleiche Verläufe des Stickstoffes als Funktion des Randabstandes. Die gemessene absolute Tiefe streut etwas. Diese Streuung kann auf das Messsystem zurückgeführt werden, die Gefüge Analyse zeigt eine sehr gleichmäßige Verbindungsschichtdicke.

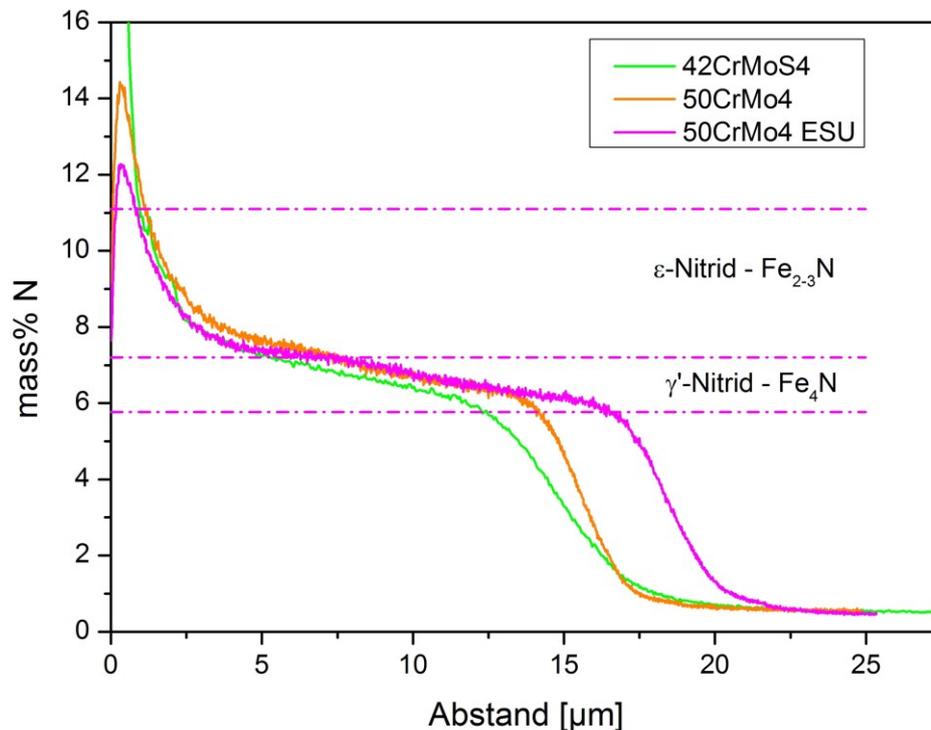


Abbildung 68: Stickstoffprofil als Funktion des Randabstandes der drei Werkstoffe nach dem gasnitrieren mit den Basis Parametern

Die durchgeführte XRD-Phasenanalyse zeigt, dass das gemessene Volumen aus ca. 50% ϵ -Nitrid und 50% γ' -Nitrid besteht (Abbildung 69). Vergleicht man diese Werte mit den GDOS Analysen zeigt sich eine Abweichung zwischen beiden Messverfahren. Die Schnittpunkte des Stickstoffverlaufes im GDOS mit den eingezeichneten Nitridgrenzen liegen für ϵ – Nitrid bei zirka 33% der Verbindungsschichtdicke. Der Rest besteht aus γ' – Nitrid. Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen etwas geringer ist als die Verbindungsschichtdicke, lässt sich diese Abweichung auf das Messverfahren zurückführen und ist somit plausibel. Da die GDOS Analyse die gesamte Schichtdicke berücksichtigt besteht die Schicht aus zirka einem Drittel ϵ – Nitrid und zwei Drittel γ' – Nitrid. Die Kurven für die drei untersuchten Werkstoffe sind deckungsgleich, zur besseren Übersicht wurde nur die Kurve für den Werkstoff 42CrMoS4 dargestellt.

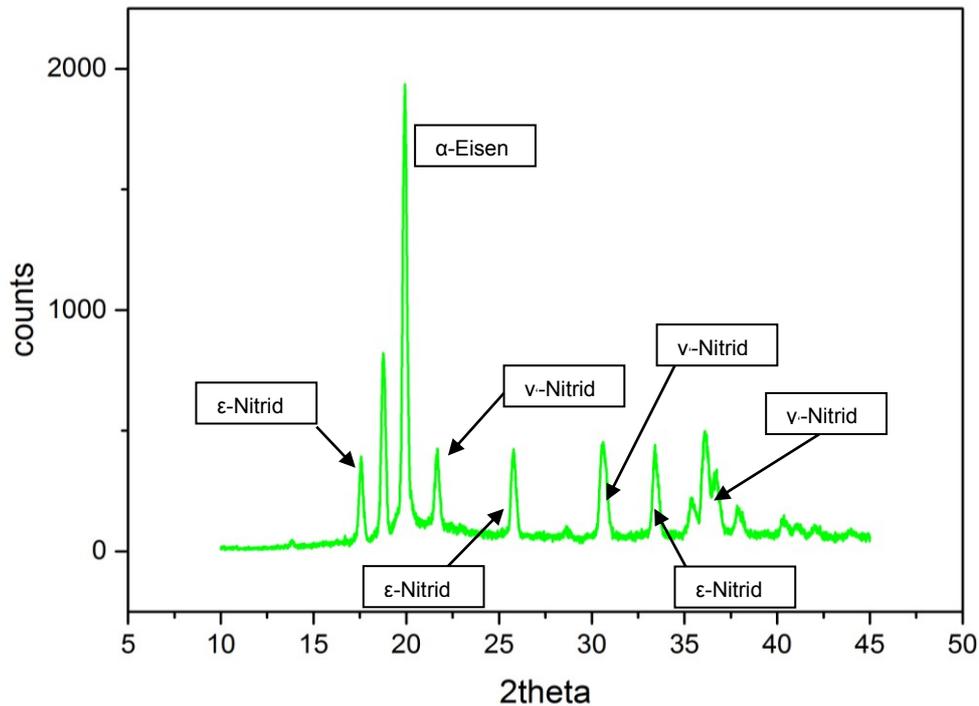


Abbildung 69: Phasenanalyse mittels XRD des nach den Basis Parameter gasnitrierten Werkstoffes 42CrMoS4

Um die Ursachen für die Korrosion nach dem Salzsprühtest zu finden wurden die Proben mit inhibierter Salzsäure gebeizt und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Alle untersuchten Werkstoffe zeigen Lochkorrosion. Die mit freiem Auge als einzelne Korrosionspunkte vorliegenden Rotrost-Bereiche zeigen im Rasterelektronenmikroskop mehrere, unmittelbar nebeneinander liegende Korrosionspunkte (Abb. 70).

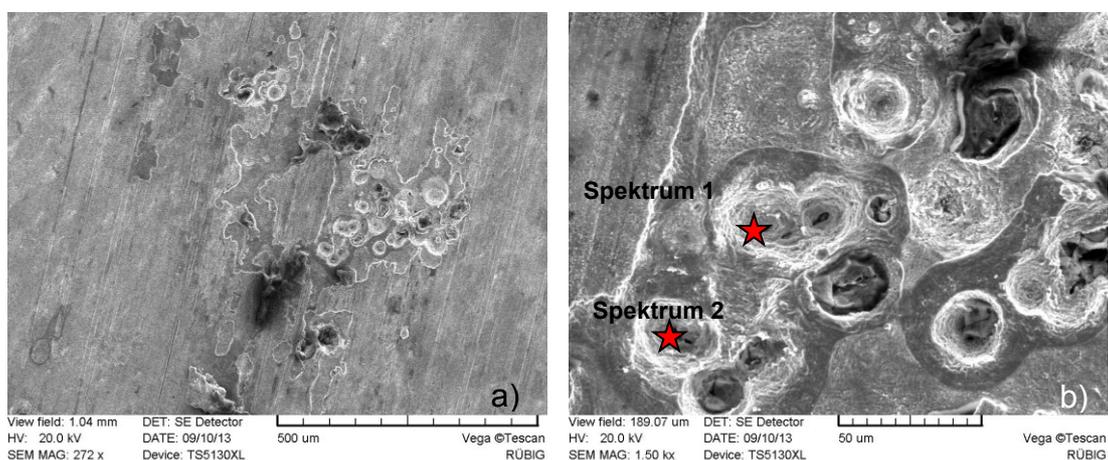


Abbildung 70: REM-Aufnahmen von Proben aus 42CrMoS4 nach 24h im Salzsprühtest von korrodierten Bereichen gasnitriert mit Basis Parametern: a) Übersicht des Korrosionsausgangs, b) Detail der Korrosionsausgänge mit Positionen der EDX-Analyse (Ergebnisse in Tabelle 15)

Der Werkstoff 42CrMoS4 weist in den Löchern einen hohen Anteil an Mangan und Schwefel auf (Tabelle 15). Der Werkstoffe 50CrMo4 zeigt dies nur vereinzelt und der Werkstoff 50CrMo4 ESU gar nicht. Dieses Ergebnis korrespondiert gut mit den Ergebnissen der chemischen Analyse der Grundwerkstoffe, wo ein immer geringer werdender Schwefel Gehalt in der Reihenfolge 42CrMoS4, 50CrMo4 und 50CrMo4 ESU festgestellt wurde.

Tabelle 15: Chemische Analyse im Lochgrund zweier Löcher der Probe 42CrMoS4 nitriert mit den Basis Parametern nach 24h Salzsprühtest mittels halbquantitativer EDX Analyse

EDX	Massen%						
Analysen	C	O	S	Mn	Cr	Cu	Fe
Spektrum 1	2,73	2,11	1,09	20,98	2,48	5,18	65,53
Spektrum 2				49,83	1,32	0,13	48,72

Die Ausbildung von Mangansulfiden in der Verbindungsschicht ist in Abbildung 71 dargestellt. Die Sulfide reichen bei den vorliegenden Verbindungsschichtdicken in die Schicht hinein, jedoch nicht durch sie hindurch. Die Mangansulfide enden im Bereich des Porensaumes. Bruchproben zeigen ebenso die Mangansulfide, die im Bereich der Verbindungsschicht liegen. Kein Mangansulfid dringt bis an die Oberflächen der Proben, Sie enden alle im Bereich des Porensaumes.

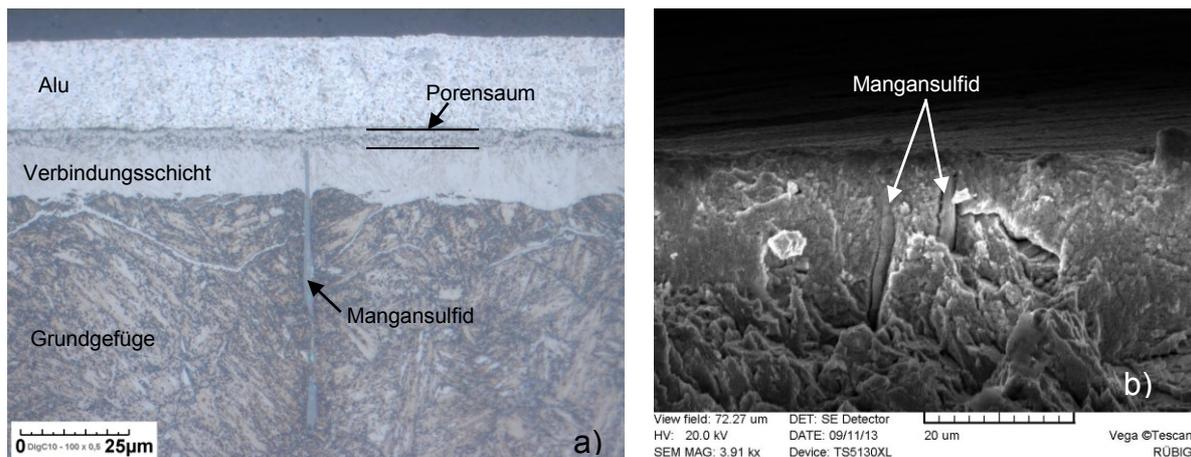


Abbildung 71: Aufnahmen von Mangansulfiden in den Proben 42CrMoS4 gasnitriert nach den Basis Parametern a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines MnS das in die Verbindungsschicht reicht b) REM Aufnahme einer Bruchprobe, mehrere MnS im randnahen Bereich

Eine Zielpräparation durch einen Korrosionsausgang einer 42CrMoS4 Probe zeigt das Korrosionsverhalten im Bereich von Mangansulfiden. Das Sulfid ist komplett von Korrosionsprodukten umschlossen, das umliegende Eisen hat sich aufgelöst (Abbildung 72).

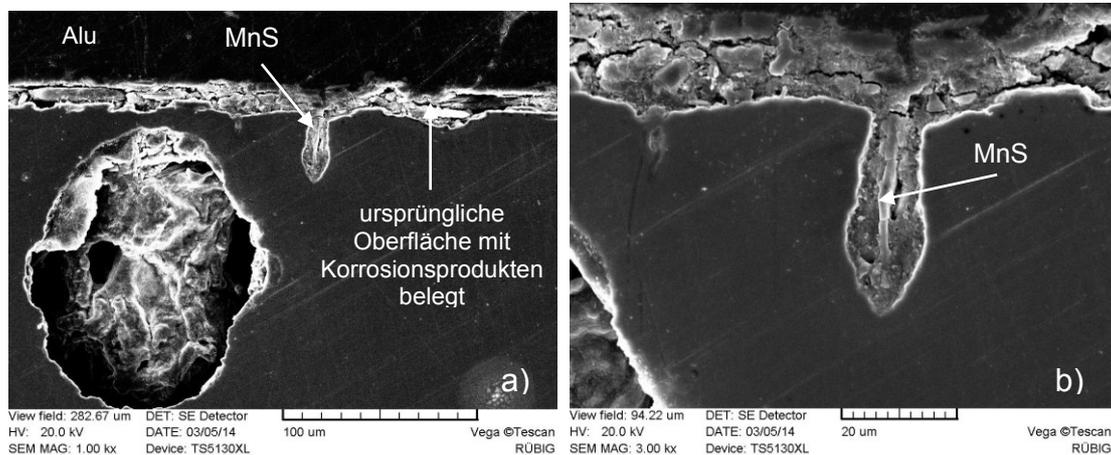


Abbildung 72: REM Aufnahmen eines Schlibfbildes einer nach den Basis Parametern gasnitrierten 42CrMoS4 Probe nach 24h Korrosionstest, a) Übersicht des korrodierten Bereiches b) Detailaufnahme eines von Korrosionsprodukten umgebenen Mangansulfides

Die Untersuchungen zeigen, dass die vorhandenen Mangansulfide, von der sich bildenden Verbindungsschicht, umschlossen werden können. Das äußere „Ende“ der Mangansulfide ist im Bereich des Porensaums. Durch die Nitrierung kommt es zu einer Verzögerung der Rotrostbildung. Der Elektrolyt kann über den Porensaum in die Oberfläche eindringen und ansäuern, entlang der Mangansulfide kann der Elektrolyt weiter durch die Verbindungsschicht und in das Grundmaterial vordringen und Rotrost erzeugen. Der metallurgische Spalt zwischen Mangansulfid und Eisen wirkt auf die Korrosion beschleunigend. In diesem Spalt kann die Diffusion des Elektrolyten schneller stattfinden. Weiters wirkt das Mangansulfid kathodisch und das Eisen anodisch, bei einem Kurzschluss über einen Elektrolyten werden die Sulfide stark kathodisch polarisiert. Das Eisen korrodiert bei Kontakt mit dem Mangansulfid. Die Proben mit reduziertem Schwefel Gehalt sind auch aufgrund von Lochkorrosion geschädigt worden, jedoch nach etwas längerer Prüfdauer. Durch den geringeren Anteil an Mangansulfiden stehen weniger Diffusionswege für den Elektrolyten zur Verfügung und die Verbindungsschicht muss sich erst auflösen um Rotrost erzeugen zu können. Diese zeitliche Verzögerung ist aus den Tests ersichtlich.

4.2.2 EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER VERBINDUNGSSCHICHTDICKEN AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Um den Einfluss der Verbindungsschichtdicke und einen Zusammenhang mit Mangansulfiden besser verstehen zu können, wurde an allen drei Werkstoffen Verbindungsschichten unterschiedlicher Dicke hergestellt und getestet. Die Frage, die sich stellt, ist ab welchen Schichtdicken die vorhandenen Mangansulfide keinen Einfluss mehr auf die Korrosionsbeständigkeit haben, sondern andere Mechanismen überwiegen.

Es wurden Schichtdicken von 5µm und 20µm eingestellt. Dazu wurden, ausgehend von den Basisparametern die Nitrierzeiten verändert, GN_1h mit 1h Nitrierzeit, GN_16h mit 16h Nitrierzeit, diese Proben wurden dem Basisrezept gegenübergestellt. Die metallographischen Ergebnisse sind am Beispiel des 42CrMoS4 dargestellt, für die Werkstoffe 50CrMo4 und 50CrMo4 ESU wurden vergleichbare Werte ermittelt. Bei den Korrosionstests sind wieder alle Werkstoffe angeführt, um einen Vergleich herstellen zu können.

4.2.2.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Die Ergebnisse des Salzsprühtests zeigen, dass mit zunehmender Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit besser wird. Alle Proben zeigten nach einer Dauer von längstens 18h Korrosionserscheinungen in Form von Lochkorrosion. Bei der Probe GN_1h des Werkstoffes 42CrMoS4 lagen die Ausgangspunkte für Korrosion an Mangansulfiden die in die Oberfläche reichten.

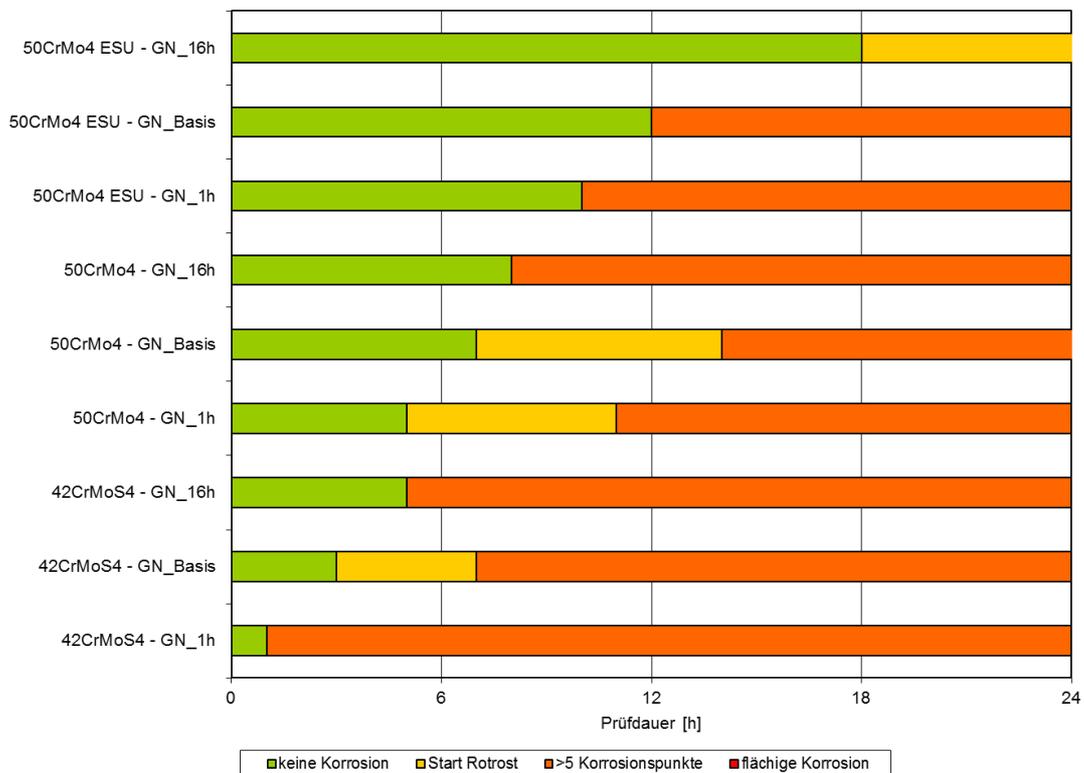


Abbildung 73: Gegenüberstellung der Ergebnisse des Salzsprühtests unterschiedlicher Werkstoffe mit unterschiedlichen Nitrierzeiten und daraus resultierenden unterschiedlichen Verbindungsschichtdicken

Die Korrosionsbeständigkeit der Proben 50CrMo4 und 50CrMo4ESU – ist höher als die der Proben des Werkstoffes 42CrMoS4. Die Unterschiede sind nicht groß, aber reproduzierbar messbar. Der Ausgangspunkt von Korrosion liegt bei den 50CrMo4

Varianten wahllos verteilt an der Oberfläche. Nichtmetallische Einschlüsse wurden in den Initiierungsstellen für Korrosion nicht gefunden. Die Stromdichte-Potential-Kurven zeigen nicht die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von den Nitrierdauern. Die gemessenen Kennwerte liegen alle im Bereich der Werte der Basis Nitrierparameter.

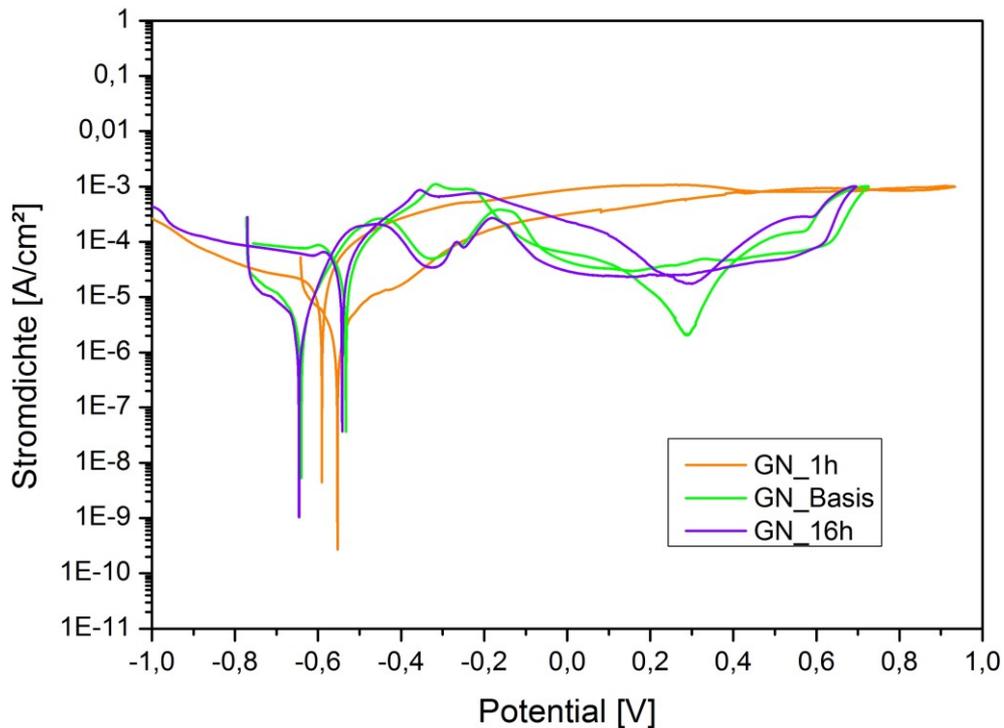


Abbildung 74: Stromdichte-Potential-Kurven unterschiedlicher Verbindungsschicht Dicken (42CrMoS4 - gasnitriert)

Tabelle 16: Auswertung der Stromdichte Potential Messungen mittels Tafelgeraden

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm/a]	Lochkorrosions- potential [V]
GN_1h	-0,558	$6,1 \times 10^{-6}$	0,081	0,60
GN_Basis	-0,641	$5,42 \times 10^{-6}$	0,063	0,60
GN_16h	-0,649	$4,95 \times 10^{-6}$	0,051	0,55

Mit den Stromdichte-Potential-Messungen konnten die Unterschiede der Salzsprühtests nicht nachvollzogen werden.

Da der Werkstoff 42CrMoS4 häufig verwendet wird, ist es wichtig zu wissen, ob es eine Mindestschichtdicke gibt, bei der es zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit aufgrund der Mangansulfide kommt. Um diesen Grenzwert in Erfahrung zu bringen, wurden weitere Versuchsserien mit unterschiedlichen Schichtdicken aufgelegt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass die Korrosion unterhalb einer Schichtdicke von 15µm an Mangansulfiden startet und rasch zunimmt. Oberhalb einer Schichtdicke von 15µm startet die Korrosion wahllos an der Oberfläche im Porensaum. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer Verzögerung des Rotrostes, da eine größere Schichtdicke überwunden werden muss (Abbildung 75).

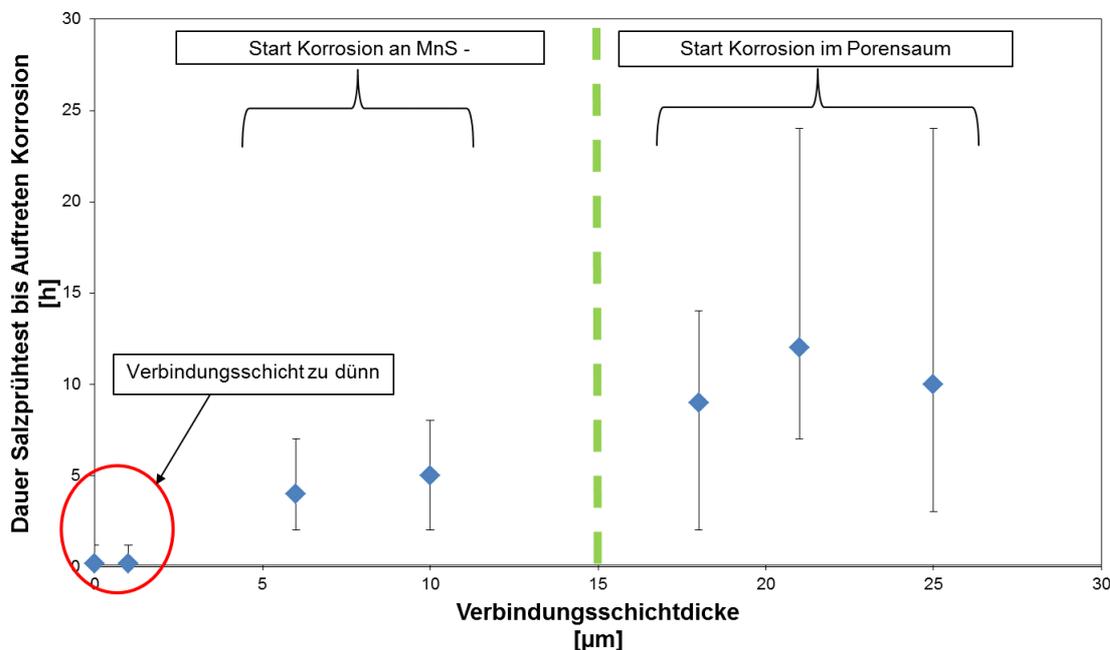


Abbildung 75: Start von Rotrost im Salzprüfetest in Abhängigkeit der Verbindungsschichtdicke beim Werkstoff 42CrMoS4 nach dem gasnitrieren.

4.2.2.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

In nachstehender Tabelle sind die Messergebnisse der Härteprüfung und der Schichtdickenbestimmung zusammengefasst. Zwischen den untersuchten Werkstoffen sind keine Unterschiede feststellbar (Tabelle 17 und Abbildung 76).

Tabelle 17: Ergebnisse Metallografie und Härteprüfung, repräsentativ von 42CrMoS4 Proben

Proben- bezeichnung	Oberflächenhärte [HV1]	Kernhärte [HV10]	Verbindungs- schichtdicke [μm]	Nitrierhärte- tiefe [mm]
GN_1h	632	318	6	0,21
GN_Basis	627	320	18	0,42
GN_16h	635	328	21	0,65

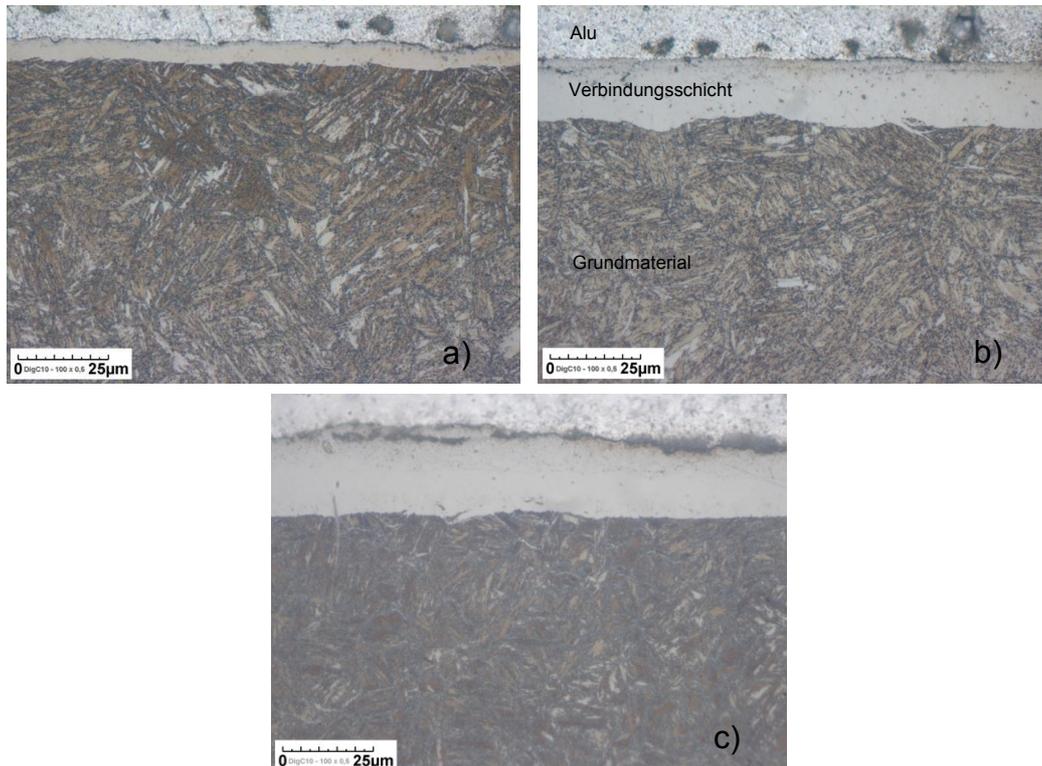


Abbildung 76: Gefügebildungen gasnitrierter 42CrMoS4 Proben a) 1h Nitrierdauer b) 4h Nitrierdauer c) 16h Nitrierdauer

Die unterschiedlichen Stickstoffverläufe der Nitriervarianten sind in Abbildung 77 gegenübergestellt. Alle Proben weisen ϵ -Nitrid an der Oberfläche auf.

Eine Schichtdicke kleiner als $5\mu\text{m}$ führt zu unmittelbarer Korrosion, vergleichbar mit nicht behandelten Proben. Die Verbindungsschicht kann ungleichmäßig ausgebildet und unterbrochen sein, Bereiche des Grundwerkstoffes können an die Oberfläche reichen (Abbildung 78).

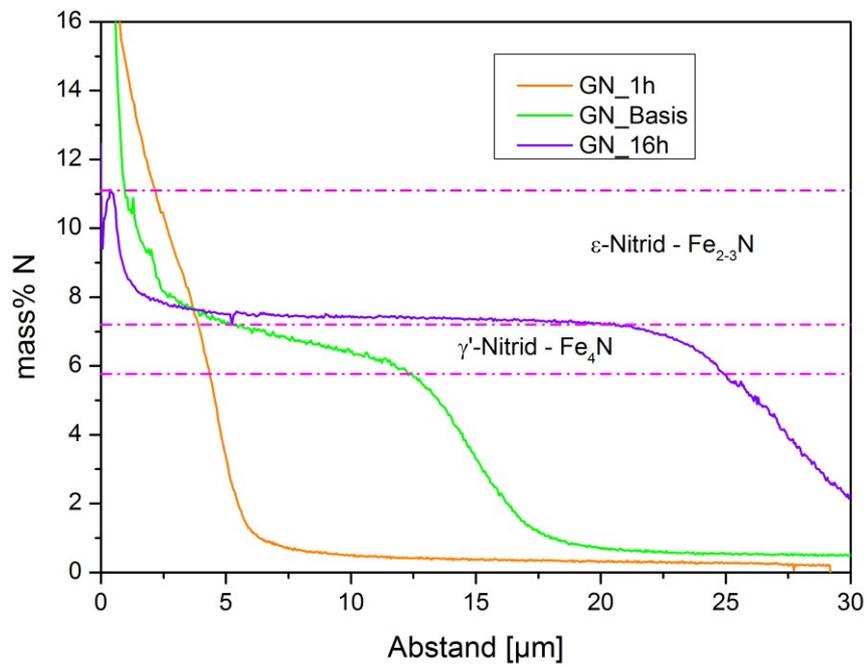


Abbildung 77: Stickstoff-Verläufe der unterschiedlich nitrierten 42CrMoS4 Proben

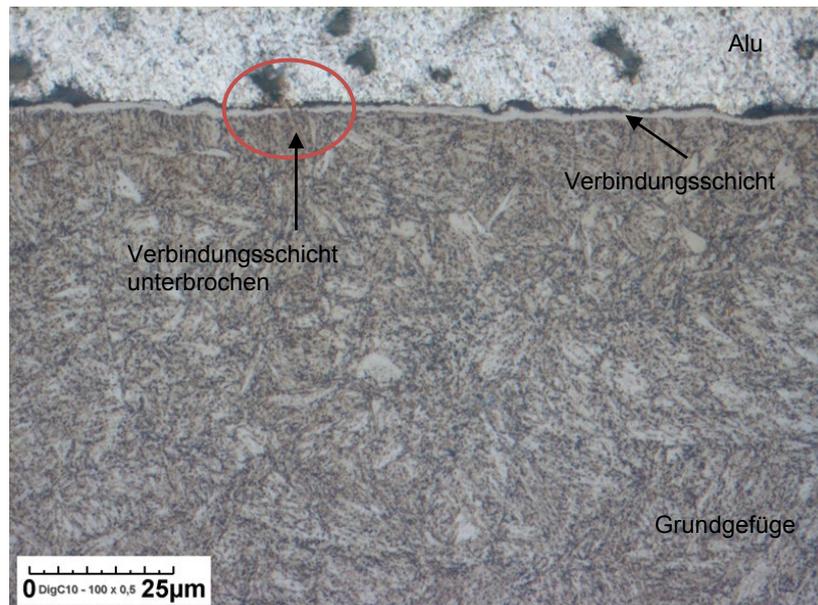


Abbildung 78: Ungleichmäßig ausgebildete Verbindungsschicht einer 42CrMoS4 Probe mit einer Nitrierdauer von 15min

4.3 PLASMANITRIEREN

4.3.1 EINFLUSS DER WERKSTOFFREINHEIT AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Die Untersuchungen beim Gasnitrieren ergaben, dass eine Mindestschichtdicke zu gewährleisten ist und die Reinheit der Werkstoffe einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit hat. Ab einer Verbindungsschichtdicke von 15µm beginnt die Korrosion bevorzugt im Porensaum unabhängig von der Werkstoffreinheit. Da sich beim Plasmanitrieren eine porenärmere Verbindungsschicht ausbildet wurde das Verhalten der Werkstoffe 42CrMoS4, 50CrMo4 und 50CrMo4 ESU gegenübergestellt. Die Werkstoffe wurden mit dem Plasmanitrier – Basisrezept laut Kapitel 3.3.2 nitriert.

4.3.1.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Die Ergebnisse des Salzsprühtests sind in nachfolgender Abbildung dargestellt. Die Proben fingen bereits nach 10min zu korrodieren an. Nach etwa 4h trat flächige Korrosion auf.

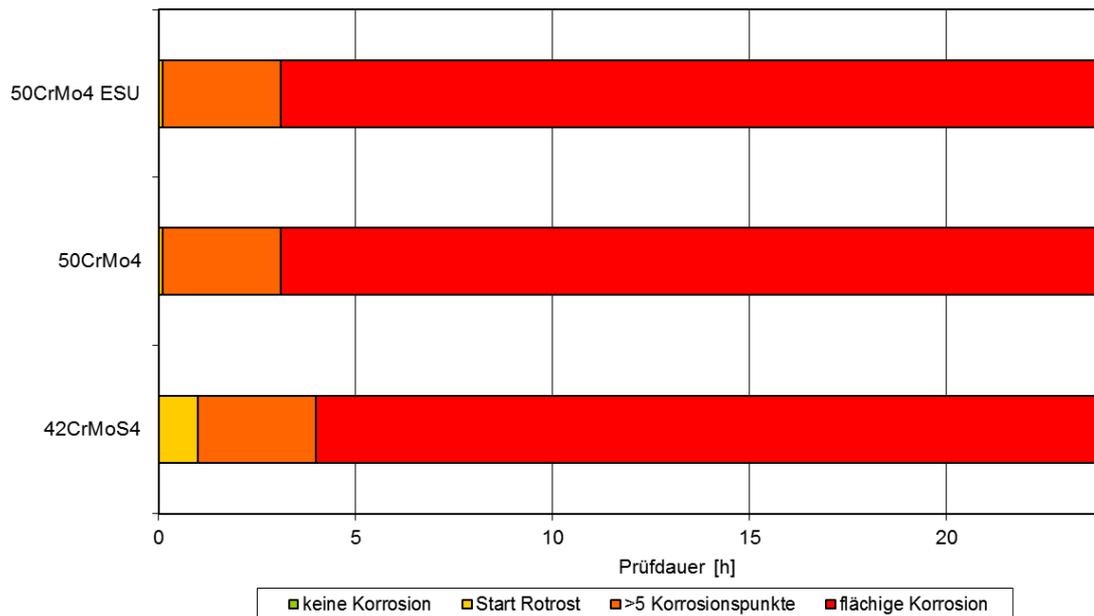


Abbildung 79: Zusammenfassung Korrosionsergebnisse nach 24h Salzsprühtest unterschiedlicher Werkstoffe nitriert mit dem Plasmanitrier – Basisrezept

Die Ergebnisse des Salzsprühtests zeigten bei den Plasmanitrierten Proben deutliche Abweichungen zu den Ergebnissen der Gasnitrierten Proben.

4.3.1.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die Ergebnisse der Härteprüfung und der Metallografie sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Es zeigten sich zwischen den Proben nur geringe Unterschiede.

Tabelle 18: Ergebnisse Schichtdickenbestimmung und Härteprüfung unterschiedlicher Werkstoffe nitriert mit dem Plasmanitrier - Basisrezept

Probenbezeichnung	Oberflächenhärte [HV1]	Kernhärte [HV10]	Verbindungsschichtdicke [μm]	Nitrierhärte-tiefe [mm]
42CrMoS4	734	317	11	0,39
50CrMo4	738	325	11	0,40
50CrMo4 ESU	754	326	13	0,38

Die Gefügaufnahmen der Proben sind in Abbildung 80 zu sehen. Die Verbindungsschicht ist dicht und kompakt ausgebildet. Im Vergleich zu den gasnitrierten Proben ist ein sehr geringerer Porensaum erkennbar.

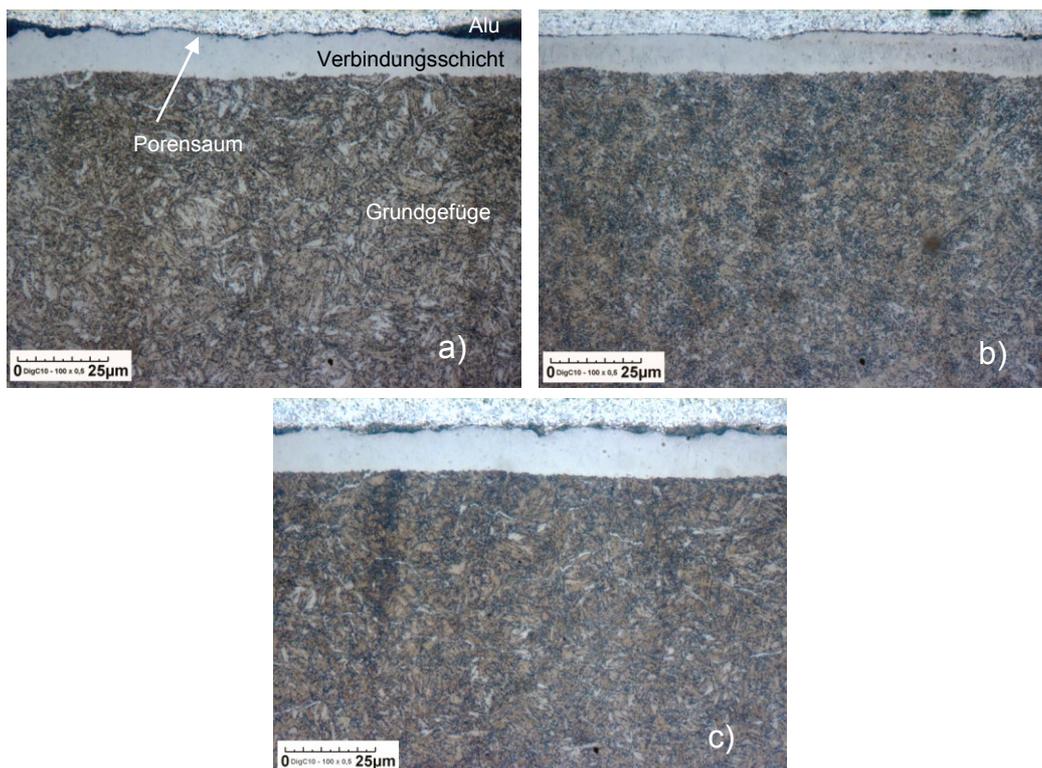


Abbildung 80: Gefügaufnahmen nach dem Basisrezept plasmanitrierte Proben a) 42CrMoS4, b) 50CrMo4, c) 50CrMo4 ESU

Die chemische Analyse mittels GDOS zeigt deutlich reduzierte Werte des Stickstoffverlaufes im Vergleich zur Gasnitrierung. Die XRD-Analyse bestätigt die GDOS Messung. Die Verbindungsschicht besteht aus γ' -Nitrid. Nachstehend ist repräsentativ die GDOS Kurve für 42CrMoS4 zu sehen.

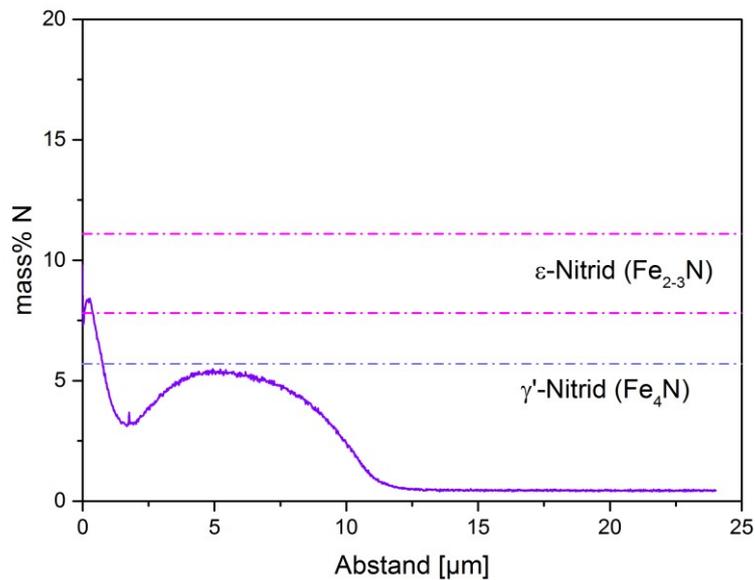


Abbildung 81: GDOS Messung, N-Verlauf von der plasmanitrierten 42CrMoS4 Probe

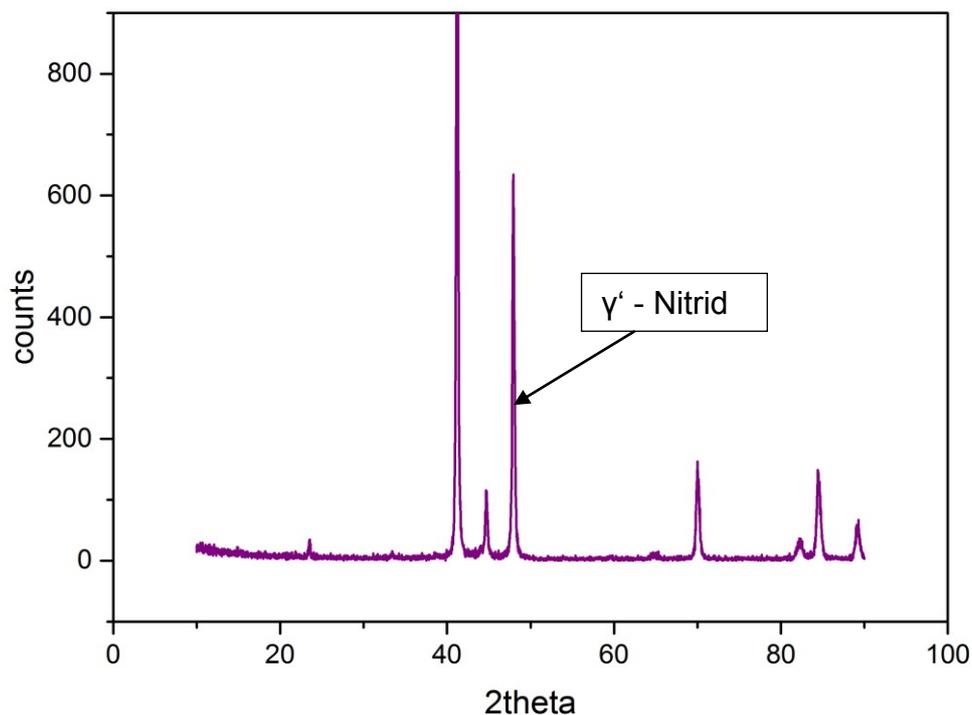


Abbildung 82: XRD Plot einer plasmanitrierten 42CrMoS4 Probe, Verbindungsschicht besteht nur aus γ' -Nitrid

Nach dem Korrosionstest wurden die Proben gebeizt und analysiert. Die REM Aufnahmen in Abbildung 83 zeigen, dass sich die Verbindungsschicht großflächig auflösen beginnt. Gleichzeitig gibt es Lochkorrosionsangriff. Es sind die Aufnahmen vor und nach dem Korrosionstest in denselben Vergrößerungen gegenübergestellt, um das Auflösen der Nitrid Schicht besser darstellen zu können. Wesentlicher Unterschied zu den gasnitrierten Proben ist die Zusammensetzung der Verbindungsschicht. Um die Stickstoffgehalte auf vergleichbares Niveau der nach dem Basisrezept gasnitrierten Proben zu bringen, wurden weitere Versuche durchgeführt. Die am erfolgversprechendsten Ergebnisse zeigten die Proben, die zusätzlich unter Stickstoff und Plasma abgekühlt wurden. Die Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen, die Burger et al. für das Gasnitrieren angestellt hat [41]. Bei dem Plasmanitrierversuch wurden zusätzliche Proben unterschiedlicher Rauheit gegenübergestellt. Untersuchungen zeigten, dass die Rauigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit plasmanitrierter Proben hat.

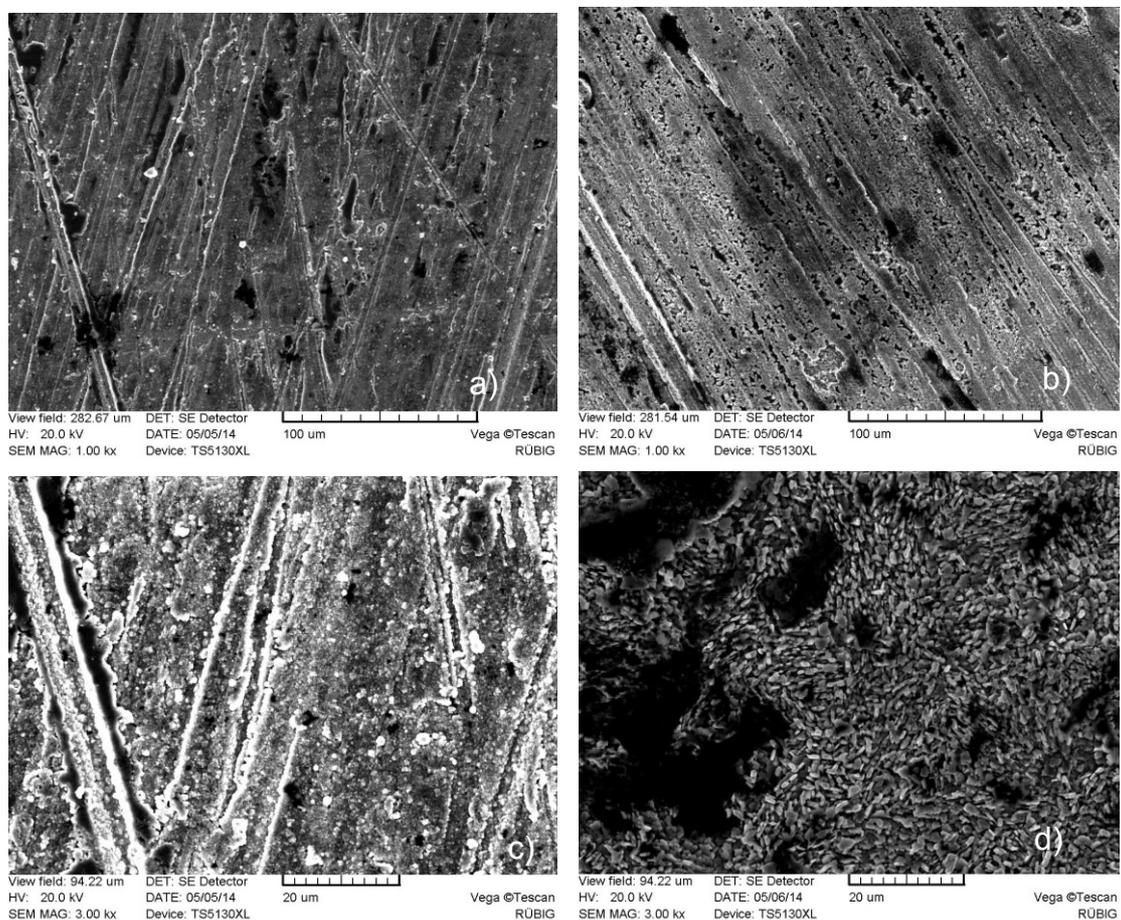


Abbildung 83: REM Aufnahmen der Oberfläche vor und nach dem Korrosionstest; a,c) vor Korrosionstest; b,d) nach Korrosionstest

4.3.2 EINFLUSS HÖHERER N-GEHALTE UND OBERFLÄCHENRAUHIGKEIT AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Es wurde ein Probensatz mit geschliffener (Papier mit Körnung #120, $R_a \sim 1 \mu\text{m}$), feingeschliffener (Papier mit Körnung #1200, $R_a \sim 0,15 \mu\text{m}$) und polierter (Polierpaste mit $3 \mu\text{m}$, $R_a \sim 0,08 \mu\text{m}$) Oberfläche hergestellt und behandelt. Um die Stickstoffgehalte in der Oberfläche zu erhöhen wurde die Nitrierdauer von 4h auf 6h verlängert und der Abkühlvorgang modifiziert. Die Abkühlung erfolgt bis 400°C unter Wasserstoff und Stickstoff (im Verhältnis 4:1) Gemisch sowie unter Plasma. Dadurch soll gewährleistet werden das atomarer Stickstoff an der Oberfläche angeboten werden kann und eine Umwandlung der ϵ – Nitridschicht in γ' – Nitrid verhindert wird. Die Benennung der Proben erfolgt nach den Behandlungsparametern PN_6h_mod. Zusätzlich wurde in die Klammer die Vorbehandlung (Schleifpapierqualität) mitangeführt.

4.3.2.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Die Korrosionsuntersuchungen an den unterschiedlichen Proben zeigen einen deutlich verbesserten Korrosionswiderstand als die mit der ursprünglichen Plasmawärmebehandlung behandelten Proben. Die modifizierte Plasmawärmebehandlung mit Abkühlen unter Plasma und Stickstoff erreicht bis zu 192h im Salzsprühtest ohne Korrosionsangriff. Die Proben mit reduzierten Rauigkeitswerten zeigen nochmals erhöhte Standfestigkeiten im Salzsprühtest. Alle getesteten Probenwerkstoffe zeigen ein vergleichbares Bild im Salzsprühtest. Die Proben 42CrMoS4 weisen vergleichbare Korrosionstestwerte wie die reineren Güten 50CrMo4 und 50CrMo4 ESU auf.

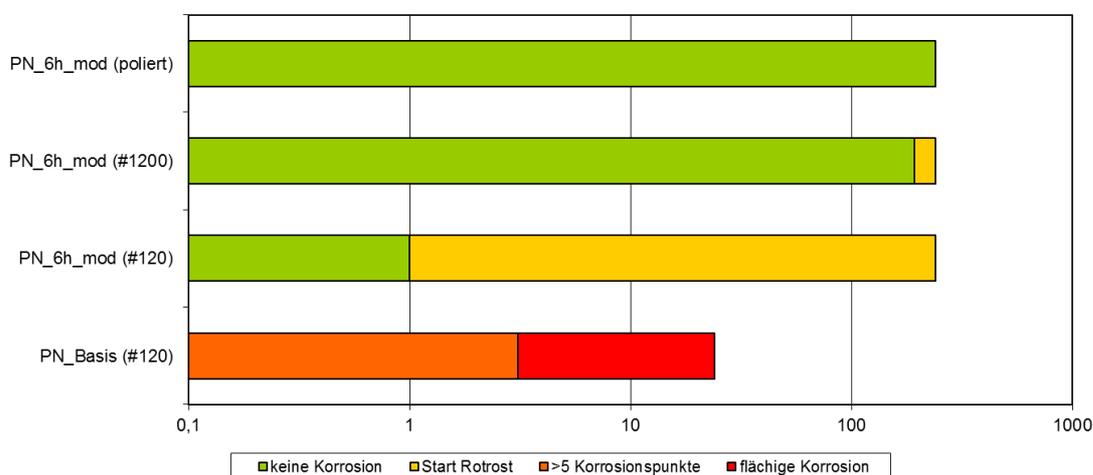


Abbildung 84: Gegenüberstellung Ergebnisse des Salzsprühtests nach 192h, Ergebnisse des Werkstoffes 50CrMo4 repräsentativ für alle getesteten Güten, Proben wurden nitriert mit den Parametern PN_6h_mod.

Die Auswertungen der Stromdichte-Potential-Kurven sind nachstehend angeführt (Abbildung 85 & Tabelle 19). Die Messungen zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Nitrierparametern des Basisrezeptes und der modifizierten Variante mit längerer Nitrierdauer und modifizierten Abkühlungsbedingungen. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Oberflächenzuständen „geschliffen“, „feingeschliffen“ und „poliert“ war mit den Stromdichte-Potential-Kurven nicht so eindeutig messbar wie im Salzsprühtest. Zwischen den geschliffenen Variante mit #120 und den Varianten #1200 und poliert zeigte sich jedoch ein mit den UI Kurven messbarere Unterschied.

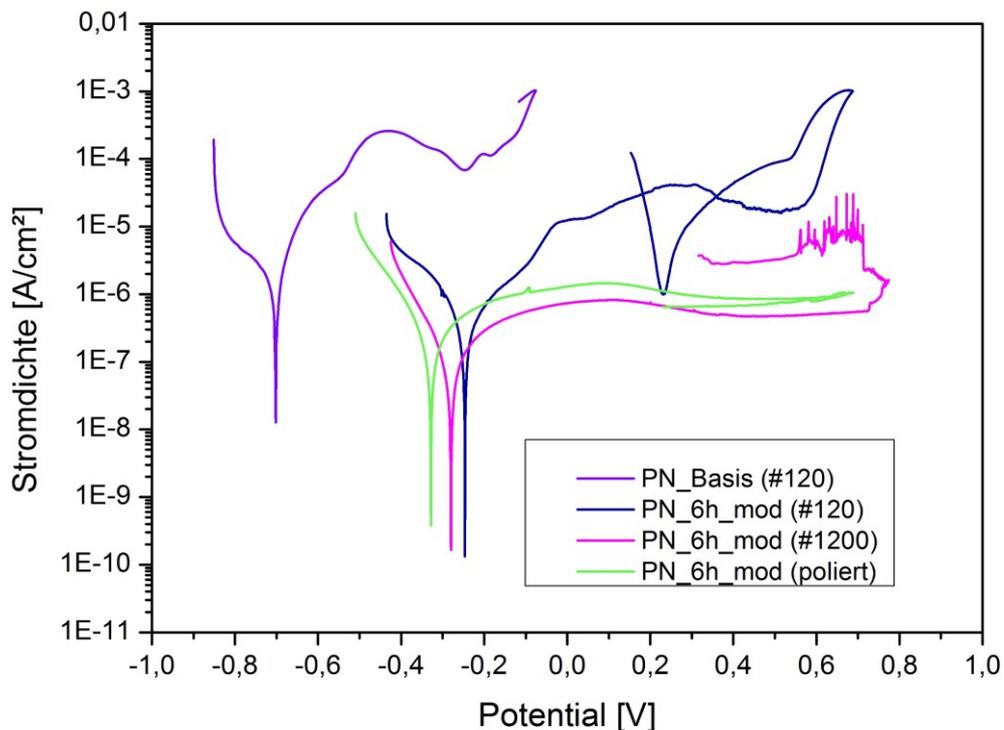


Abbildung 85: Stromdichte-Potential-Kurven im Vergleich Basis Plasma Parameter und modifizierten Parameter (Werkstoff 50CrMo4)

Tabelle 19: Auswertung der Stromdichte Potential Messungen mittels Tafelgeraden für Werkstoff 50CrMo4

Proben -bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm²]	Abtrag pro Jahr [mm]	Lochkorrosions- potential [V]
PN_Basis (#120)	-0,702	$2,76 \times 10^{-6}$	0,032	-
PN_6h_mod (#120)	-0,246	$6,64 \times 10^{-7}$	0,017	0,603
PN_6h_mod (#1200)	-0,289	$9,18 \times 10^{-8}$	0,009	0,678
PN_6h_mod (poliert)	-0,315	$5,12 \times 10^{-7}$	0,021	0,701

4.3.2.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die Ergebnisse der Härteprüfung sind in Tabelle 20 dargestellt. Es wurde ein repräsentativer Probensatz der mit einem Schleifpapier mit Körnung #120 aufbereitet wurde (Abbildung 86). Die weiteren Proben unterschiedlicher Rauigkeiten zeigen die gleichen Ergebnisse im Bereich der Metallographie.

Tabelle 20: Ergebnisse Metallographie und Härteprüfung nitriert mit modifizierten Plasmaparametern PN_6h_mod

Probenbezeichnung	Oberflächenhärte [HV1]	Kernhärte [HV10]	Verbindungsschichtdicke [μm]	Nitrierhärte-tiefe [mm]
42CrMoS4	725	314	12	0,42
50CrMo4	745	330	10	0,45
50CrMo4 ESU	748	329	11	0,42

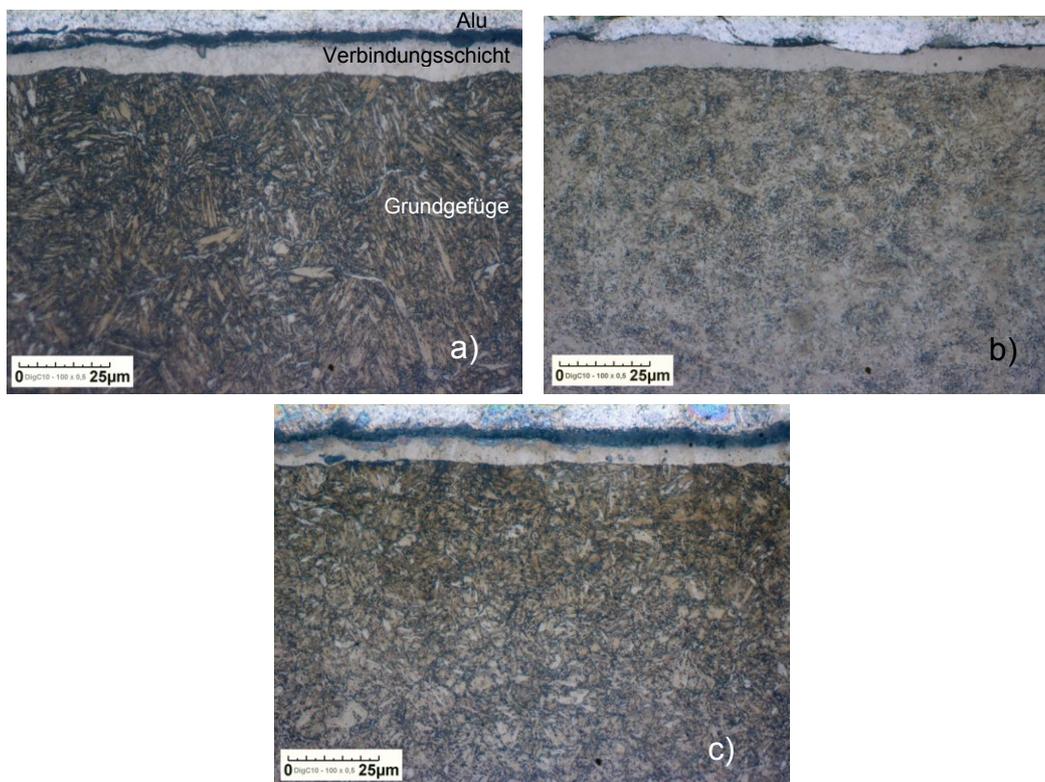


Abbildung 86: Gefügeaufnahmen PN_6h_mod a) 42CrMoS4 b) 50CrMo4 c) 50CrMo4 ESU

Die GDOS-Analyse der Proben zeigt einen deutlichen Anstieg des Stickstoffgehaltes bei den im Plasma abgekühlten Proben zum Rand der Probe hin. Der Stickstoffverlauf ist vergleichbar mit den gasnitrierten Proben. Es zeigt sich kein

Abfall der Stickstoffgehalte zum Rand hin. (Abbildung 87). Alle Werkstoffe zeigen vergleichbare Stickstoffprofile.

Die Analyse mittels REM nach den Korrosionstests zeigt, an den mit dem Papier mit der Körnung #120 geschliffenen Proben, den Korrosionsausgang an Schleifriefen. EDX-Analysen an den Korrosionsausgängen zeigen kein Mangan und keinen Schwefel. Bei den plasmanitrierten Proben sind nichtmetallische Einschlüsse von untergeordneter Rolle (Abbildung 88).

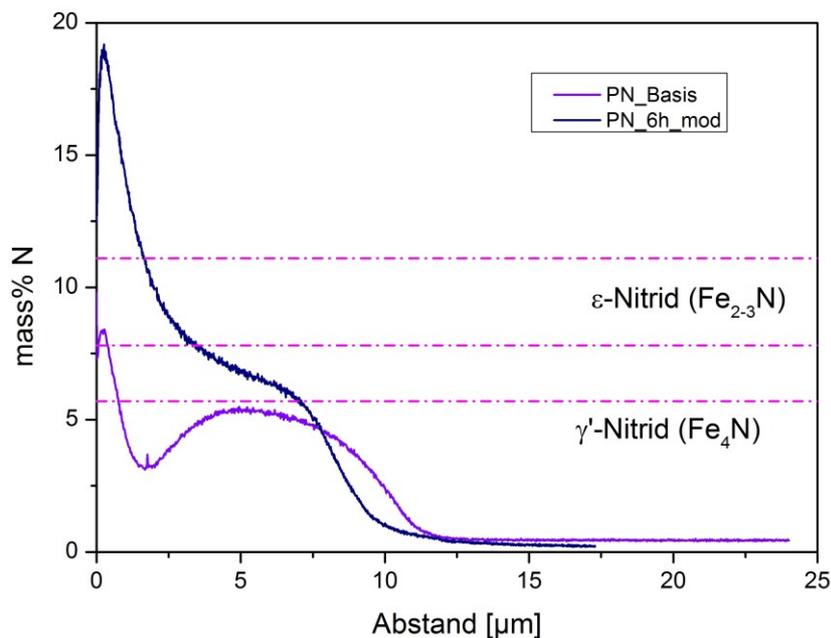


Abbildung 87: Stickstoffverläufe im Vergleich Basis Plasmamparameter (PN_Basis) und modifizierte Plasmamparameter (PN_6h_mod) für 50CrMo4 Probe

Durch Verringerung der Rauigkeiten kann ein deutlich verbessertes Korrosionsverhalten beobachtet werden. Ausgangspunkt für Korrosion sind die Riefen und Spalte in der Oberfläche an denen der Elektrolyt ansäuern kann und die Korrosion in Gang setzt. In Abbildung 89 sind geschliffene und polierte Proben direkt nach der Wärmebehandlung gegenübergestellt.

Die Rauigkeit wurde vor der Nitrierbehandlung eingestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die geschliffenen und nitrierten Oberflächen Risse und Spalte aufweisen, die in weiterer Folge zu erleichterten Korrosionsangriff führen können. Polierte Proben weisen diese Spalte nicht auf.

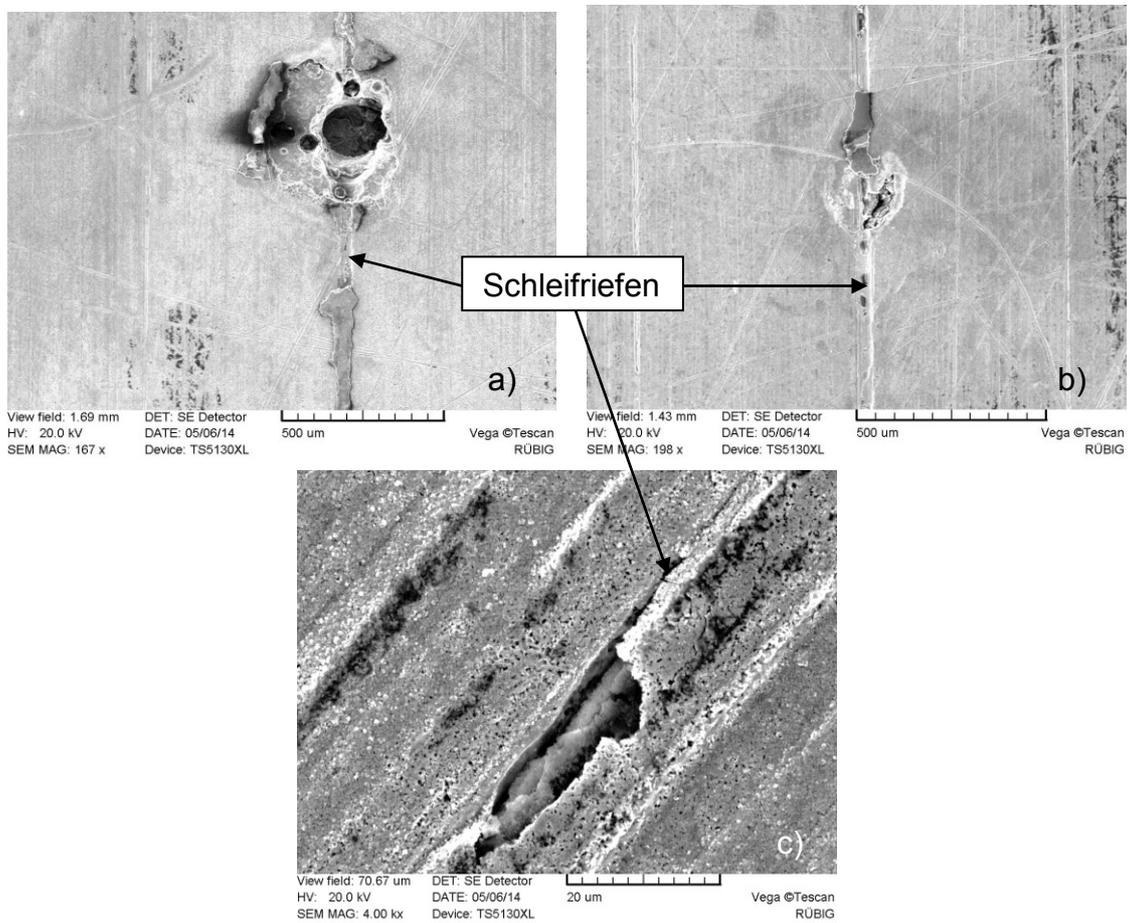


Abbildung 88: REM Aufnahmen von Korrosionspunkten an der Oberfläche nach dem Salzsprühtest (192h) an mit PN_6h_mod behandelten 50CrMo4 Proben a, b) Übersicht von Korrosionspunkten entlang Schleifriefen, c) Detailaufnahme einer Korrosionsstelle an einer Schleifriefe

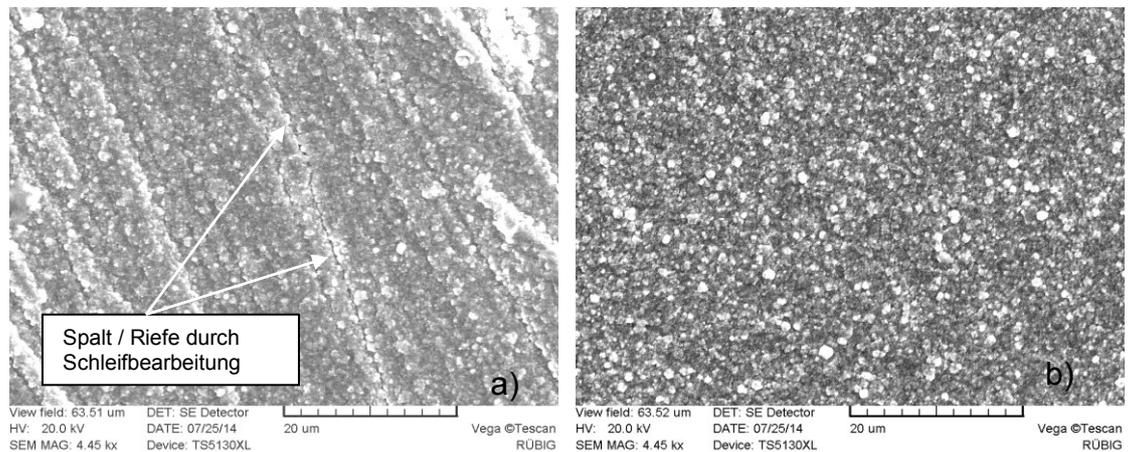


Abbildung 89: REM Aufnahmen einer plasmanitrierten Oberfläche einer 50CrMo4 Probe; a) vor dem Nitrieren geschliffen b) vor dem Nitrieren poliert

4.4 OXIDIEREN

4.4.1 EINFLUSS DER OXIDSCHICHTDICKE AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Ziel der Untersuchung ist festzustellen, weshalb Oxidschichtdicken von mehr als $2\mu\text{m}$ zu einer verringerten Korrosionsbeständigkeit führen. Vor der Oxidationswärmebehandlung wurden die Proben mit dem Prozess Basis Gasnitrier Prozess lt. Kapitel 3.3.1 behandelt, um eine gleichmäßige Verbindungsschicht zu erhalten.

Es wurden diese Proben mit dem Basisrezept oxidiert (OX_Basis) und mit verlängerten Oxidationsdauer (Dauer verlängert auf 2h – OX_2h und 4h – OX_4h).

4.4.1.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Der Salzsprühnebeltest zeigt, dass mit zunehmender Oxidschichtdicke die Korrosionsbeständigkeit abnimmt. Während die Probe OX_Basis erst nach 200h den ersten Korrosionspunkt aufweist, korrodiert die Probe OX_2h bereits nach 120h und die Probe OX_4h nach 30h. In allen Fällen tritt Lochkorrosion auf, flächige Korrosion wurde nicht beobachtet (Abbildung 90).

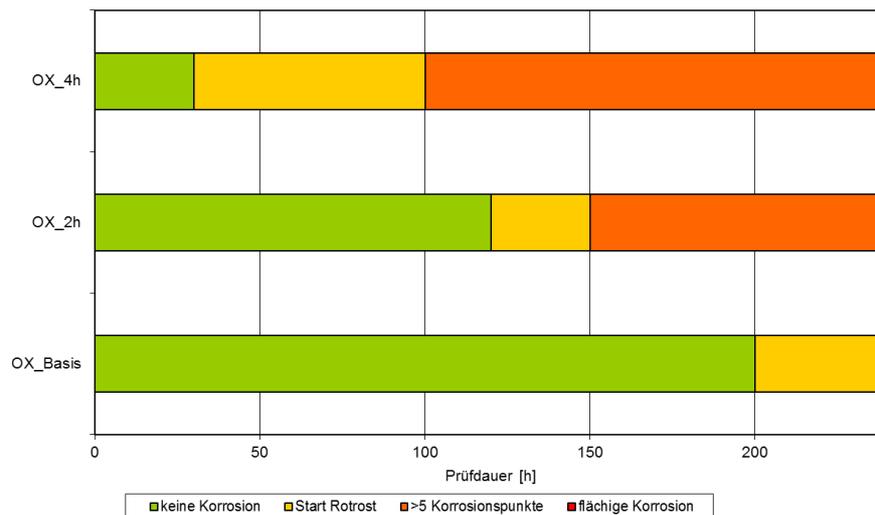


Abbildung 90: Ergebnisse der unterschiedlich oxidierten 42CrMoS4 Proben nach 240h Salzsprühetest,

Die gemessenen Stromdichte–Potentialkurven sind in Abbildung 91 dargestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Stromdichte–Potential-Messung konnten die Ergebnisse der Salzsprühetest nicht bestätigen.

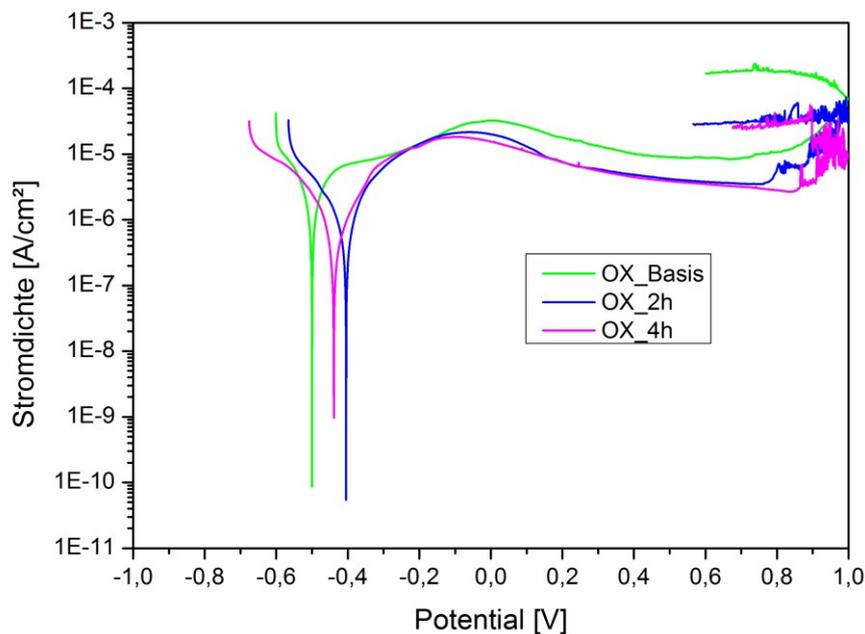


Abbildung 91: Stromdichte Potential Messungen unterschiedlicher Oxidationsversuche von 42CrMoS4 Proben, 5% NaCl Lösung, Kalomel Elektrode

Tabelle 21: Zusammenfassung der Ergebnisse Stromdichte Potential Messungen

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm]	Lochkorrosions- potential [V]
OX_Basis	-0,500	$1,43 \times 10^{-5}$	0,165	0,8
OX_2h	-0,409	$37,2 \times 10^{-6}$	0,025	0,75
OX_4h	-0,439	$1,41 \times 10^{-6}$	0,0163	0,90

4.4.1.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die Ergebnisse der Härteprüfung und Schichtdickenbestimmung sind in Tabelle 22 dargestellt. Die Härtewerte sind im Wesentlichen von der vorangegangenen Nitrierbehandlung abhängig. Es kann beobachtet werden, dass die Dicke der Verbindungsschicht nicht im gleichen Maß abnimmt, wie die Oxidschichtdicke zunimmt.

Die Aufnahmen der metallografischen Untersuchung sind in Abbildung 92 dargestellt. Die Oxidschicht auf der Verbindungsschicht lässt sich gut erkennen. Die Oxidschicht ist homogen in ihrer Dicke und durchgängig vorhanden.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Härteprüfung und Schichtdickenbestimmung von unterschiedlich oxidierten 42CrMoS4 Proben

Probenbezeichnung	Oberflächenhärte [HV1]	Kernhärte [HV10]	Verbindungsschichtdicke [μm]	Oxidschichtdicke [μm]	Nitrierhärte-tiefe [mm]
OX_Basis	625	325	17	1	0,41
OX_2h	637	321	17	3	0,43
OX_4h	635	317	16	4	0,39

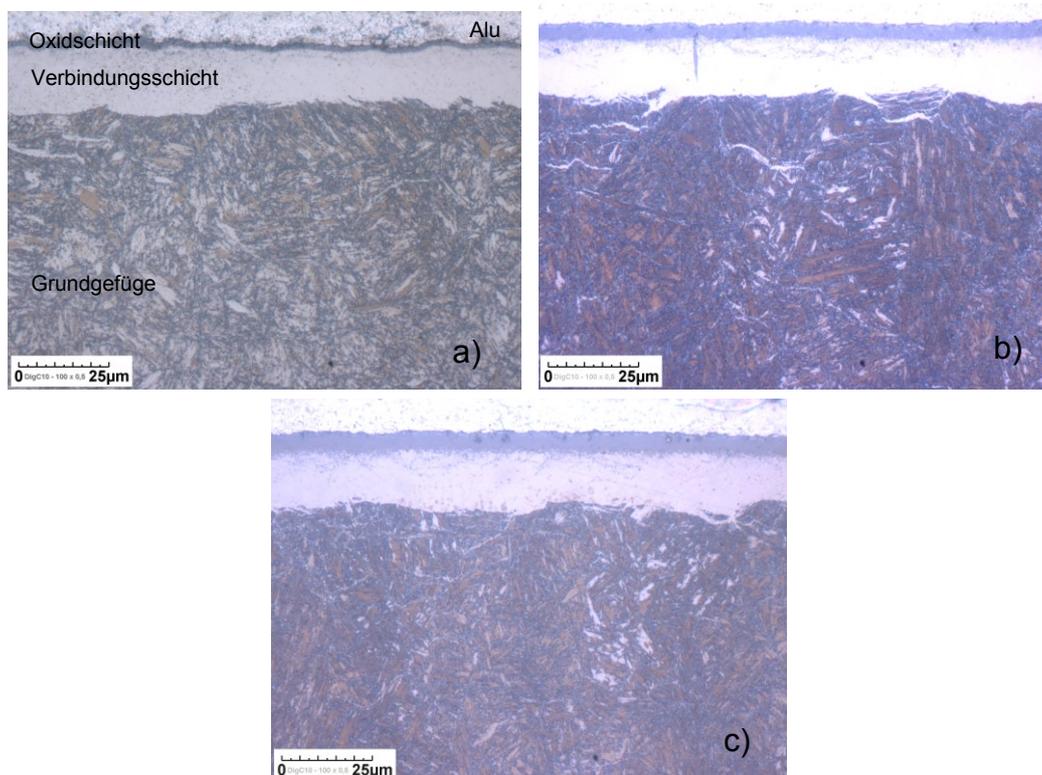


Abbildung 92: Gefügeaufnahmen unterschiedlich oxidierter 42CrMoS4 Proben a) OX_Basis, b) OX_2h, c) OX_4h

REM Untersuchungen der Oberflächentopografie zeigten, dass mit zunehmender Oxidschichtdicke die Größe und der Anteil an Poren in der Oxidschicht zunehmen. Abbildung 93 a bis c zeigt in aufsteigender Reihenfolge die Proben mit 1h (Basis), 2h und 4h Oxidationszeit.

Die Analyse des Stickstoffgehaltes ist in der Abbildung 94 dargestellt. Zusätzlich ist der Zustand vor der Oxidation mit eingetragen. Bei den oxidierten Proben fällt zum Rand hin der Stickstoffgehalt ab, da am Rand das Oxid vorhanden ist. Der Typ des Oxides kann erst durch die XRD-Analyse ermittelt werden und ist im Anschluss an die GDOS-Auswertung dargestellt. Auffallend bei den Stickstoffverläufen ist, dass mit

Erhöhung der Oxidationsdauer das Stickstoffniveau in der unmittelbar darunterliegenden Verbindungsschicht geringer wird. Die Messkurven zeigen eine Verschiebung der Verbindungsschichtwerte zu größeren Tiefen. Die metallographische Untersuchung zeigt, dass die Gesamtschichtdicke (Oxid und Verbindungsschicht) durch die Oxidation um bis zu $2\mu\text{m}$ zunimmt. Die Ergebnisse der Metallographie konnten mit der GDOS-Analyse bestätigt werden.

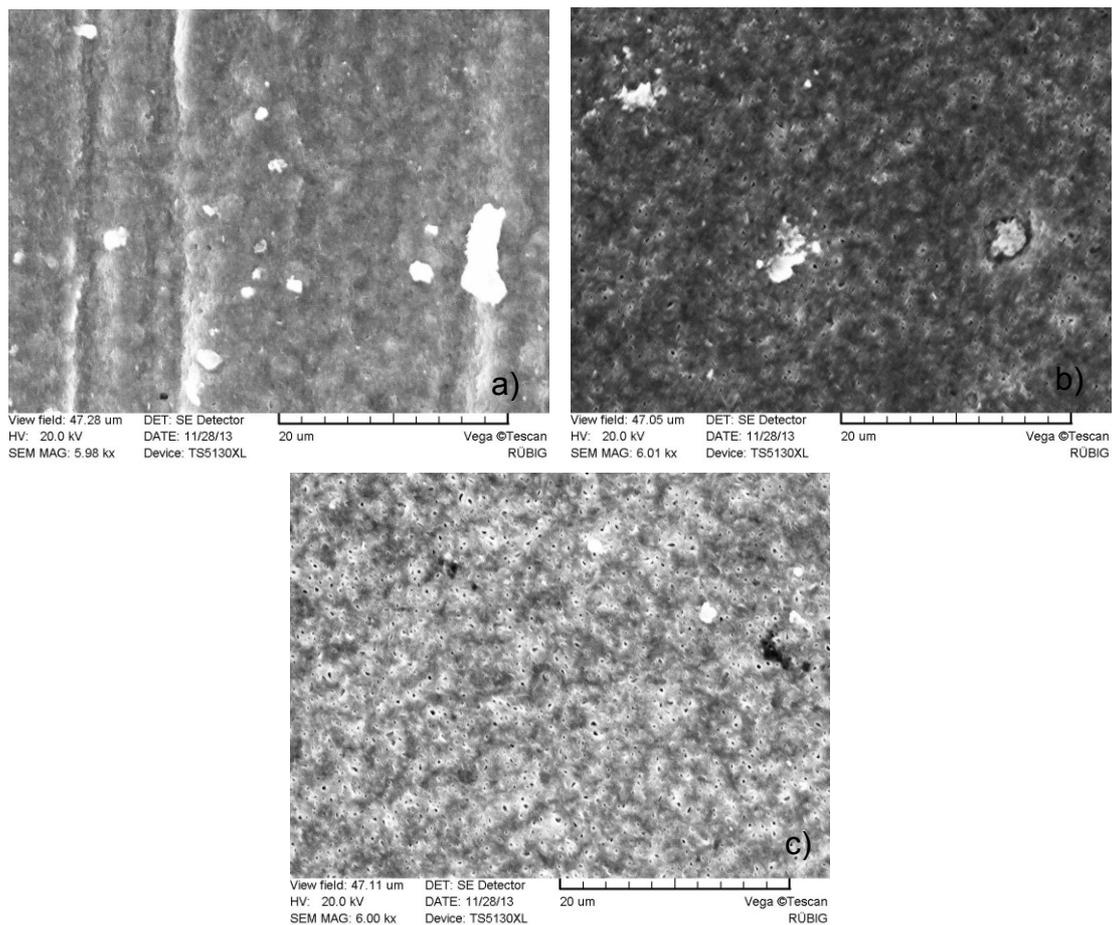


Abbildung 93: REM Aufnahmen der oxidierten Oberflächen von 42CrMoS4 Proben. Mit zunehmender Oxidationsdauer nimmt die Porengröße und Anzahl zu a) 1h Oxidation (OX_Basis), b) 2h Oxidation (OX_2h), c) 4h Oxidation (OX_4h)

Im Vergleich sind die Ergebnisse der XRD Messung der Proben mit einer Oxidationsdauer von 1h und 2h gegenübergestellt. Die Oxidschichten, die sich bei 520°C bilden, bestehen aus Fe_3O_4 . Unterhalb der Oxidschicht schließt eine Verbindungsschicht an, bei der zumindest der obere Teil aus ϵ -Nitrid besteht. Die Proben mit längerer Oxidationsdauer weisen einen geringeren Anteil von ϵ -Nitrid in der Verbindungsschicht auf. Die Ergebnisse korrespondieren mit den GDOS Analysen der Proben.

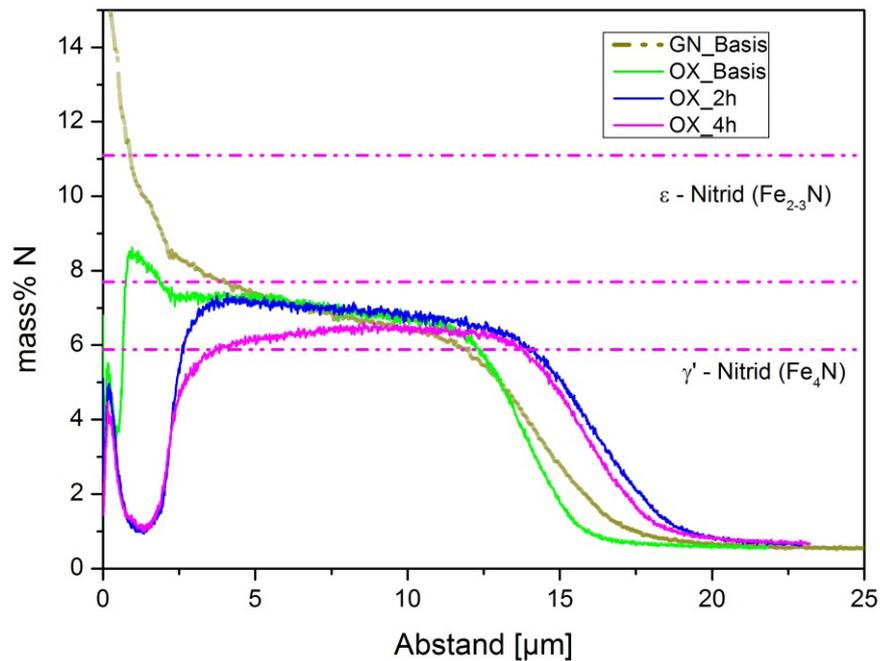


Abbildung 94: Stickstoffverläufe der unterschiedlich oxidierten 42CrMo4S Proben. Der Stickstoffgehalt an der Oberfläche ist, im Vergleich zum Ausgangszustand GN_Basis, aufgrund des sich gebildeten Oxides abgesunken.

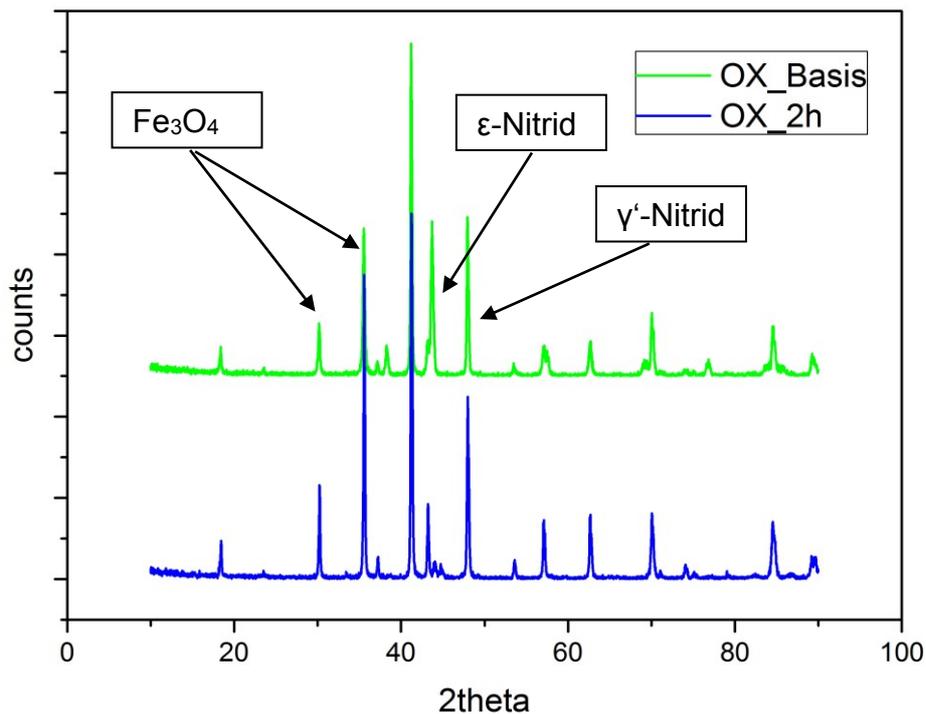


Abbildung 95: XRD-Plot im Vergleich Proben Oxidiert mit 1h (OX_Basis) und Oxidiert mit 2h (OX_2h), der Anteil an ϵ -Nitrid sinkt mit höherer Oxidationsdauer

Nachstehende Aufnahme zeigen die Bruchfläche der Proben OX_4h, die gebrochen wurde um die Struktur der Oxidschicht besser analysieren zu können. Die Oxidschicht zeigt eine kolumnare Struktur sowie Kanäle und Hohlräume. Unterhalb der Oxidschicht befindet sich die Verbindungsschicht, die Poren der Verbindungsschicht sind im Bruchbild gut erkennbar (Abbildung 96).

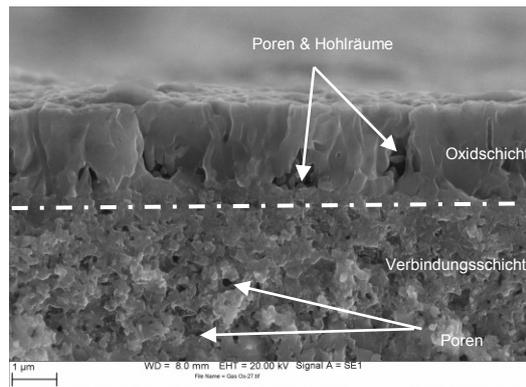


Abbildung 96: REM Aufnahmen einer 42CrMoS4 Bruchprobe oxidiert mit OX_4h, Oxidschicht und darunterliegende Verbindungsschicht sowie der Porensaum ist gut zu erkennen.

Um zu analysieren, ob es sich bei den Poren in der Oxidschicht um ein zusammenhängendes System von Kanälen handelt, dass eine Verbindung zwischen Oberfläche und Verbindungsschicht bildet, wurde die Probe OX_4h mittels FIB und REM analysiert. Es wurde in die Oberfläche mit dem Ionenstrahl ein Keil herausgetrennt (Abbildung 97a, b). Durch verschieben der Z-Achse konnte jeweils ein Streifen Material aus der Probe herausgetrennt werden und die neu sichtbar gemachte Fläche wurde mittels REM analysiert. Dieser Vorgang wurde mehrere Male wiederholt um eine Bildreihe zu generieren mit der ein 3 – dimensionales Bild der Poren erhalten wird. Der markierte Bereich (Abbildung 97 a) stellt den Bereich dar, auf dem die Probenpräparation durchgeführt wurde. Die Analyse der Bildreihe zeigt, dass die Poren ein komplex zusammenhängendes System bilden. Dieses System besteht aus Kanälen und Hohlräumen innerhalb der Oxidschicht. Dieses System stellt eine Verbindung zwischen Oberfläche und Verbindungsschicht her (Abb. 98 a-h).

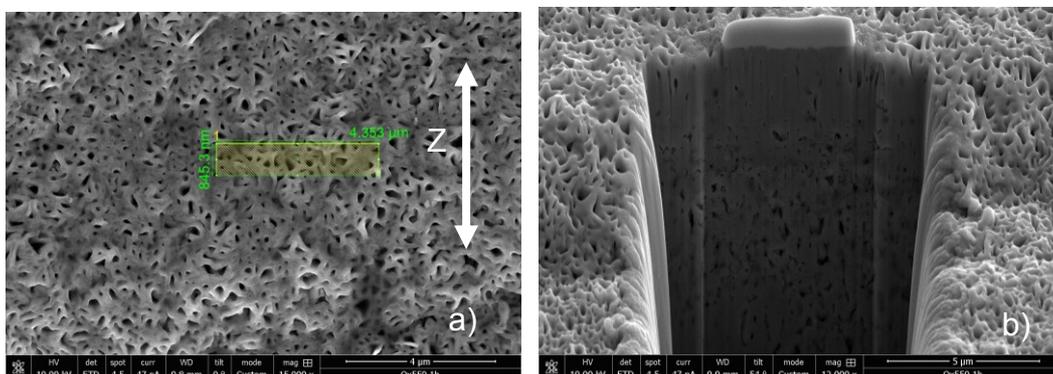


Abbildung 97: FIB Analyse der Probe 42CrMoS4 –oxidiert mit OX_4h a) Position und Fläche der FIB Analyse b) erster Schnitt mittels FIB, Probe wurde zur Analyse um ca. 45° gekippt.

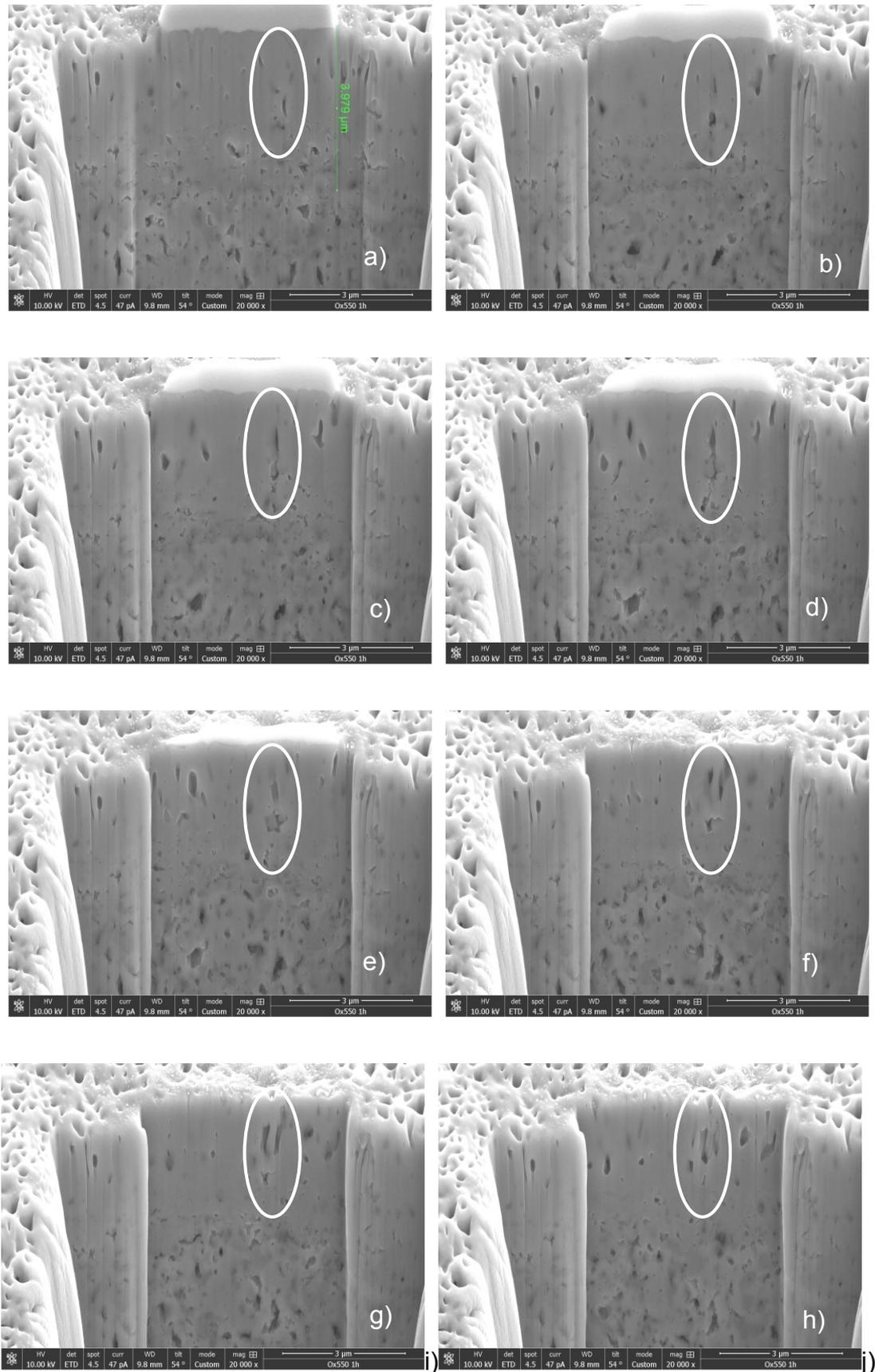


Abbildung 98: FIB-Analyse der oxidierte Probe OX520_4 a-h) Einzelaufnahmen mit immer tieferer Probenpräparation, der mit einem weißen Ring markierte Bereich zeigt zusammenhängendes System von Poren und Kanälen

Zur Bestätigung, ob während der Oxidation Stickstoff frei wird, der durch die sich gebildete Oxidschicht diffundieren muss, wurde mittels einer Differenzthermoanalyse und Massenspektrometrie eine Insitu-Messung während einer Oxidation von nitrierten Proben durchgeführt. Es wurde mit nitrierten Proben in der DTA Anlage ein Oxidationsprozess mit reinem Sauerstoff nachgefahren. Während des Oxidationsvorganges wurde die Änderung der Atmosphäre mittels Massenspektrometrie gemessen. Von besonderem Interesse war hier die Änderung des Stickstoffanteils in der Atmosphäre. Die Messkurven der oxidierten Proben wurden einer Kalibrierfahrt ohne Proben gegenübergestellt. Da die Werte des Stickstoffes bei dem Oxidierversuch höher sind als bei der Kalibrierfahrt kann gesagt werden dass während des Oxidierens Stickstoff (N und N₂) sowie CO frei wird. Der Stickstoff kommt von der Verbindungsschicht und der Kohlenstoff vom Grundwerkstoff (Abbildung 99).

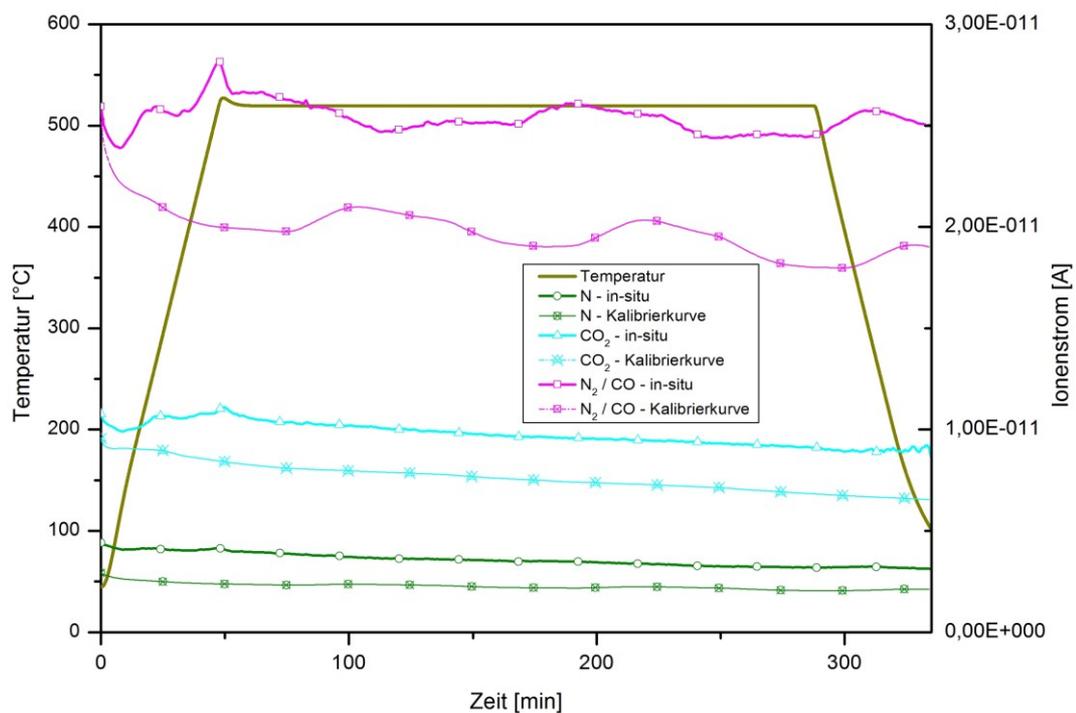


Abbildung 99: Massenspektrometer Kurven aus der DTA Messungen während des Oxidationsvorganges einer nitrierten 42CrMoS4 Probe. Ionenstrom des Massenspektrometers zeigt Erhöhung für Stickstoff und Kohlenstoff auf geringem Niveau

Der freiwerdende Anteil an Stickstoff und Kohlenstoff ist sehr gering. Die Proben für die Analyse weisen eine geringe Oberfläche auf und die beeinflusste Tiefe durch die Oxidation ist im Bereich von 2µm. Die Ergebnisse sind jedoch reproduzierbar messbar an insgesamt 5 Proben.

4.5 BESCHICHTEN MIT DIAMOND LIKE CARBON

4.5.1 EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Um die geeignete Vorbehandlung für die Beschichtung zu finden wurden nitrierte und beschichtete Proben mit nitrierten, oxidierten und beschichteten Proben gegenübergestellt.

4.5.1.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Der Salzsprühtest zeigte nach 500h Dauer keinen Korrosionsangriff auf den nitrierten und beschichteten, sowie nitrierten und oxidierten und beschichteten Proben (Abbildung 100).

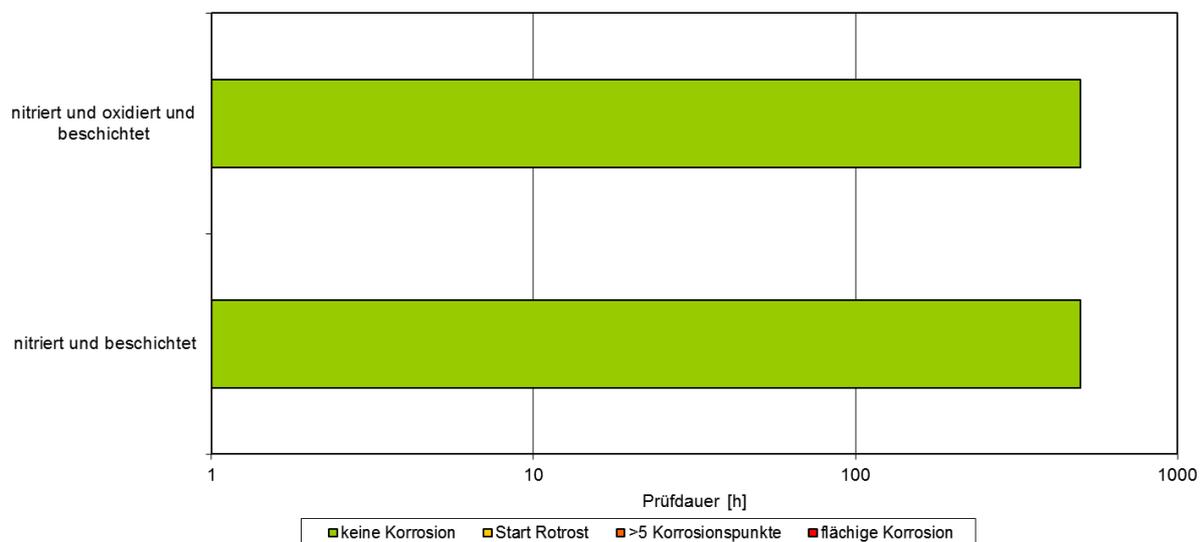


Abbildung 100: Gegenüberstellung Korrosionsergebnisse nach 500h Salzsprühtest, 42CrMoS4 Probe nitriert sowie nitriert und oxidiert und beide a-C:H:Si – beschichtet

Die zugehörigen Stromdichte-Potential-Kurven sind in Abbildung 101 gegenübergestellt, die Ergebnisse der Auswertung über die Tafelgeraden sind in Tabelle

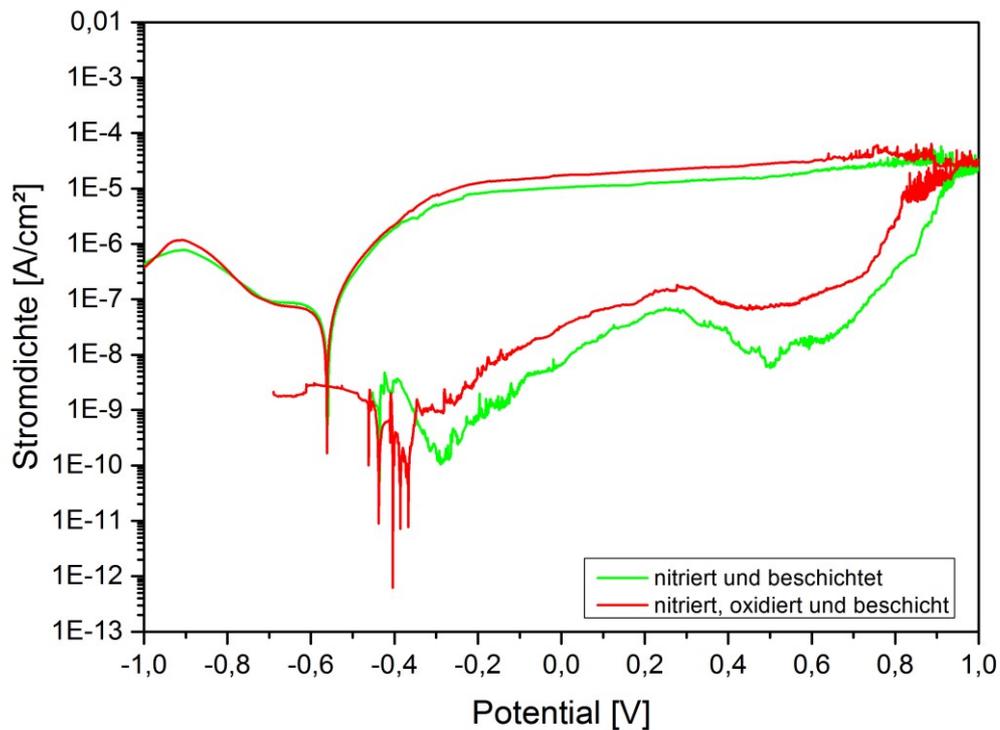


Abbildung 101: Stromdichte-Potential-Kurven von nitrierten und beschichteten sowie nitrierte, oxidierten und beschichteten 42CrMoS4 Proben

Tabelle 23: Auswertung der Stromdichte-Potential-Kurven über Tafelgeraden.

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm]	Lochkorrosions- potential [V]
Nitriert und beschichtet	-0,435	1,1x10 ⁻⁹	1,2x10 ⁻⁶	0,85
Nitriert, oxidiert und beschichtet	-0,440	0,8x10 ⁻⁹	0,9x10 ⁻⁶	0,75

4.5.1.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die Gefügeanalyse zur Schichtdickenbestimmung zeigt ein gleichwertiges Gefügebild. Die Einzelergebnisse sind in nachstehender Tabelle gegenüber gestellt.

Tabelle 24: Auswertung der Härteprüfung und Schichtdickenbestimmung von nitrierten, nitrierten und oxidierten sowie beschichteten Proben aus 42CrMoS4

Proben- bezeichnung	Oberflächen- härte [HV]	Kern- härte [HV10]	Verbindungs- schichtdicke [μm]	Oxidschicht- dicke [μm]	DLC Schichtdicke [μm]
Nitriert und beschichtet	1100	327	10	0	4
Nitriert, oxidiert und beschichtet	1085	335	8	1	5

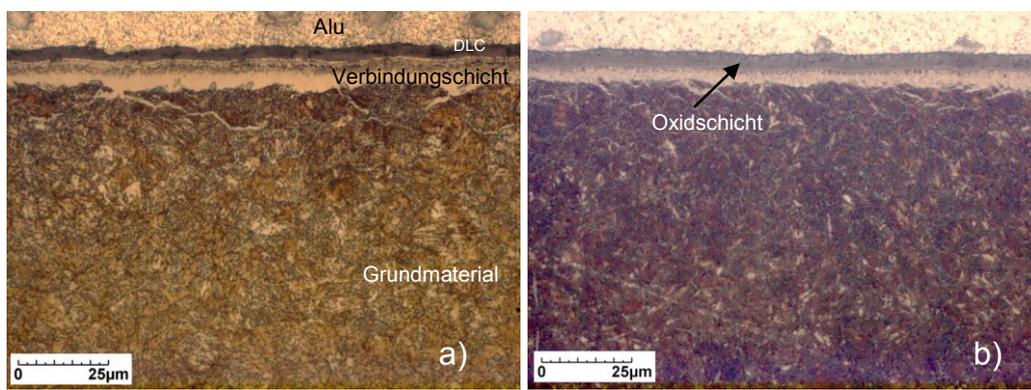


Abbildung 102: Gefügeaufnahmen der 42CrMoS4 Proben a) nitriert und DLC beschichtet b) nitriert, oxidiert und DLC beschichtet

Es konnte kein Einfluss der Oxidation auf die Korrosionsbeständigkeit bei DLC beschichteten Proben festgestellt werden. Für die weiterführenden Untersuchungen wurden die Proben nitriert und anschließend mit unterschiedlichen Parametern beschichtet.

4.5.2 EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHE BESCHICHTUNGSTEMPERATUREN AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Es wurden die Beschichtungsparameter laut Kapitel 3.3.4 gewählt. Die Basistemperatur ist 450°C (DLC_Basis), es wurden die Temperaturen 400°C (DLC_400°C), 500°C (DLC_500°C) und 550°C (DLC_550°C) zusätzlich untersucht.

4.5.2.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Der Salzsprühtest mit einer Gesamtdauer von 240h zeigte ein sehr unterschiedliches Bild der vier Versuchsreihen. Ein Optimum der Korrosionsbeständigkeit bildet sich bei 450°C. Eine weitere Erhöhung der Beschichtungstemperatur führt wieder zu einer

Verringerung der Korrosionsbeständigkeit. Die Proben mit Beschichtungstemperaturen größer gleich 500°C zeigen nach ca. 100h Salzsprühstest flächige Korrosion an der gesamten Prüffläche (Abbildung 103).

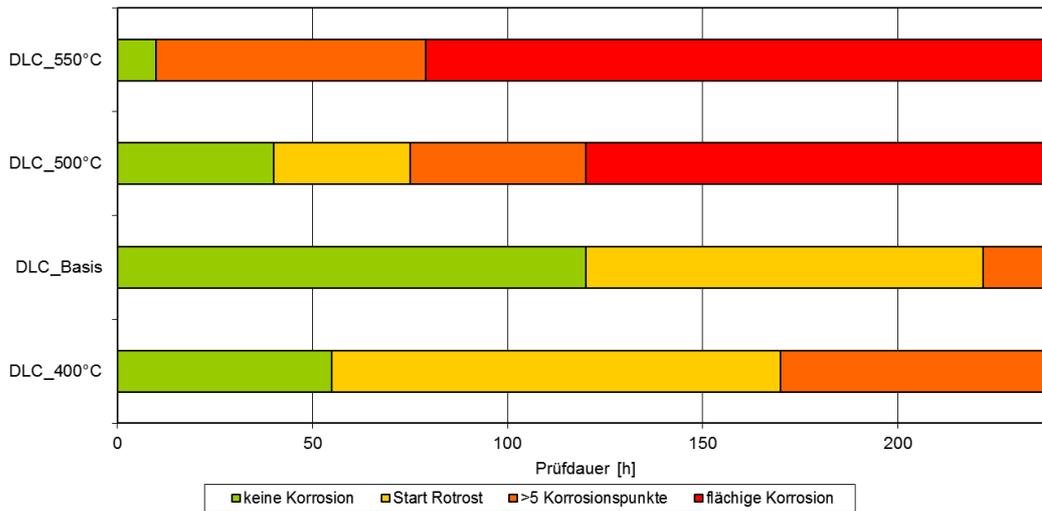


Abbildung 103: Darstellung Ergebnisse der beschichteten 42CrMoS4 Proben nach 240h Salzsprühstest

Die Ergebnisse der Stromdichte-Potential-Messungen sind in Abbildung 104 und Tabelle 25 dargestellt. Die Kurven spiegeln die Ergebnisse des Salzsprühstests wider. Ein Optimum bei 450°C Beschichtungstemperatur konnte ermittelt werden, eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Reduktion der Korrosionsbeständigkeit.

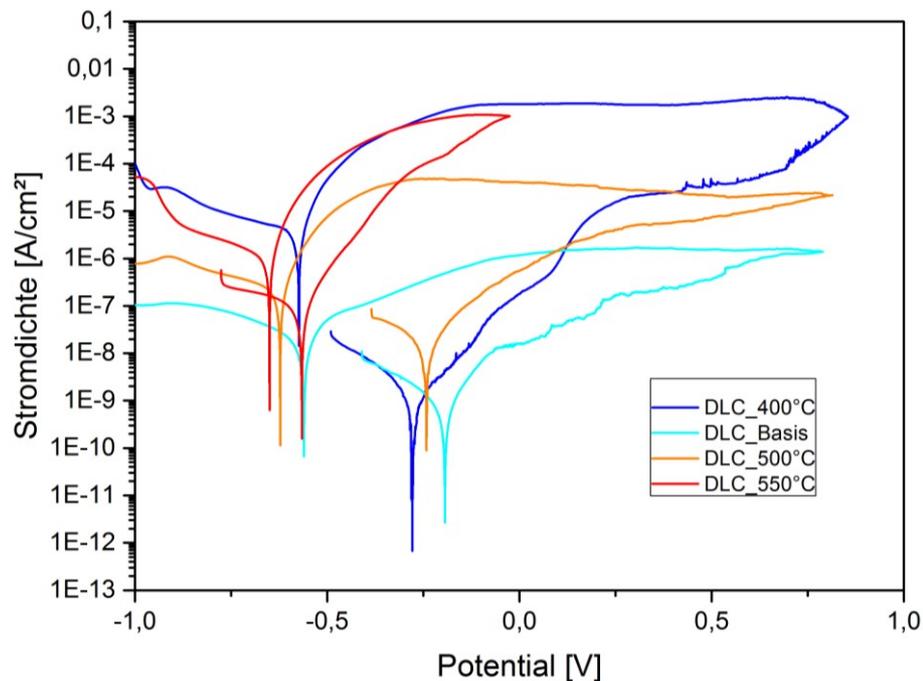


Abbildung 104: Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlichen Beschichtungsparameter, 5% NaCl Lösung, Kalomel Referenzelektrode

Tabelle 25: Zusammenfassung der Ergebnisse der Stromdichte-Potential-Kurven unterschiedlicher beschichteter 42CrMoS4 Proben

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm/Jahr]	Lochkorrosions- potential [V]
DLC_400°C	-0,28	4,01x10 ⁻⁹	4,10x10 ⁻⁶	-0,12
DLC_Basis	-0,22	9,21x10 ⁻¹⁰	9,73x10 ⁻⁷	+0,50
DLC_500°C	-0,24	5,00x10 ⁻⁸	5,80x10 ⁻⁴	-0,18
DLC_550°C	-0,57	1,71x10 ⁻⁷	1,98x10 ⁻³	-0,40

4.5.2.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die Ergebnisse der metallographischen Analyse sind in nachstehender Tabelle angeführt. Die Oberflächenhärte wurde mittels Nanoindentor ermittelt und in Härte in Martenshärte angegeben (Tabelle 26).

Tabelle 26: Ergebnisse Härteprüfung und Metallografie unterschiedlicher beschichteter 42CrMoS4 Proben

Proben- bezeichnung	Oberflächen- härte [N/mm ²]	Kernhärte [HV10]	Verbindungs- schichtdicke [µm]	DLC – Schichtdicke [µm]	Nitrierhärte- tiefe [mm]
DLC_400°C	4950	320	13	6,5	0,42
DLC_Basis	5519	325	12	9,1	0,41
DLC_500°C	5801	321	7	7,6	0,43
DLC_550°C	6057	317	6	7,4	0,39

Die metallografischen Untersuchungen zeigen, dass mit höherer Beschichtungstemperatur die Verbindungsschichtdicke abnimmt, die DLC Schichtdicke bleibt aber in etwa gleich dick. Der Übergangsbereich zwischen DLC Schicht und Verbindungsschicht wird mit höherer Beschichtungstemperatur rauher und sieht nicht mehr klar abgegrenzt aus. Es sind kleine Hohlräume zwischen beiden Schichten vorhanden.

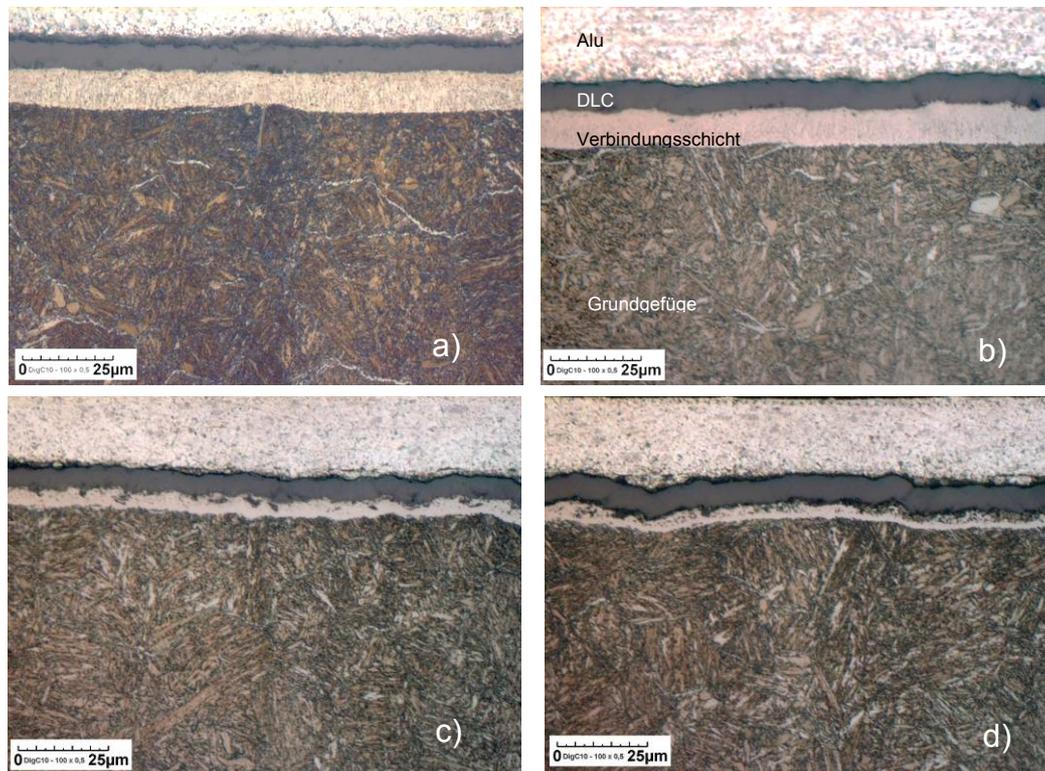


Abbildung 105: Gefügeaufnahmen der DLC beschichteten 42CrMoS4 Proben; a) DLC_400°C, b) DLC_Basis, c) DLC_500°C, d) DLC_550°C

Die Oberfläche der Proben erscheint im Rasterelektronenmikroskop nicht glatt sondern rauh, die Oberfläche weist kugelige Strukturen auf, sogenannte Kalotten. Ab einer Beschichtungstemperatur von 500°C nimmt die Kalottengröße deutlich zu, bei 400 und 450°C liegt der durchschnittliche Kalottendurchmesser bei 3-4µm, ab einer Beschichtungstemperatur von 500°C bei 10-12µm.

Weiters ist die Oberfläche nicht mehr homogen geschlossen. Es treten Spalten und Risse an der Oberfläche auf (Abbildung 106). Durch eine Erhöhung der Beschichtungstemperatur kommt es zu einer gröberen Schichtstruktur mit größeren Durchmessern der Kalotten. Es sind weniger wachstumsfähige Keime vorhanden, die Gesamtschichtdicke der DLC Schicht bleibt jedoch annähernd konstant. Während des Beschichtens kommt es jedoch zu einem Auflösen der Verbindungsschicht. Die sich bildenden Moleküle können in das Grundmaterial diffundieren oder durch die sich bildende DLC Schicht entweichen.

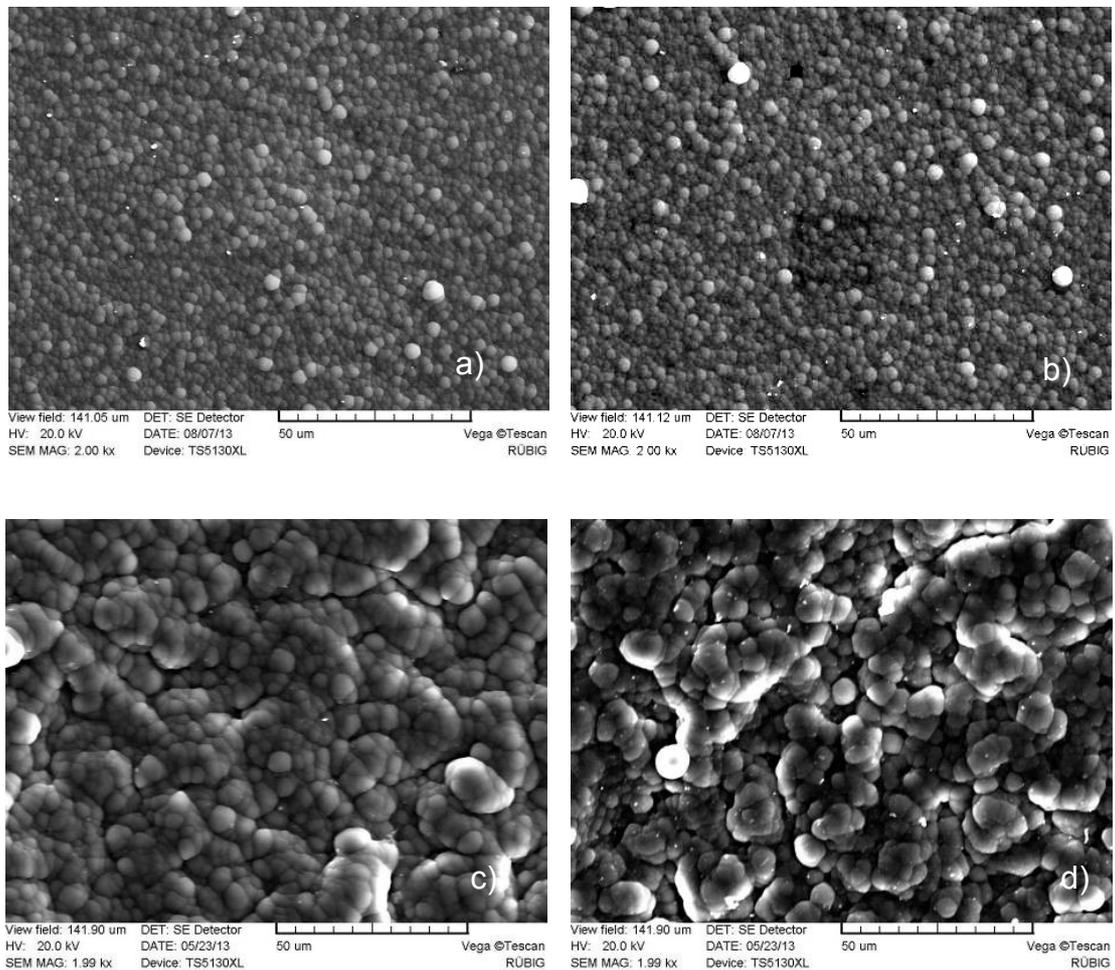


Abbildung 106: REM-Aufnahmen der Oberflächen DLC beschichteter 42CrMoS4 Proben; a) DLC_400°C, b) DLC_Basis, c) DLC_500°C, d) DLC_550°C

Untersuchungen an den korrodierten Proben ergaben, dass die Proben DLC_500°C und DLC_550°C eine höhere Anzahl an Korrosionspunkten zeigten als die Proben DLC_400°C und DLC_Basis. Der Ausgangspunkt der Korrosion sind Defekte und Spalten in der Oberfläche. Je höher die Beschichtungstemperatur, umso höher die Anzahl der Defekte nach dem Korrosionstest (Abbildung 107).

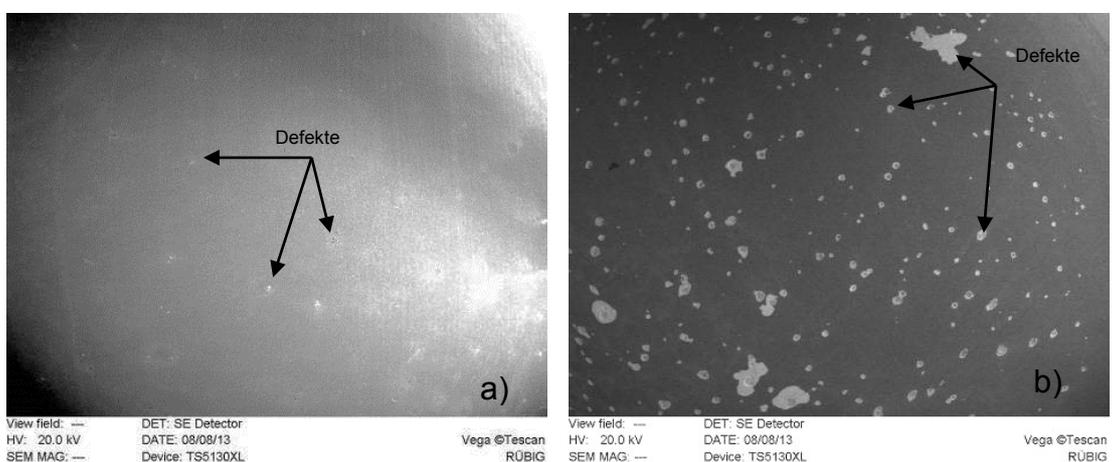


Abbildung 107: Repräsentative REM-Aufnahme von Korrosionspunkten nach 72h Salzsprühstest a) DLC_400°C und DLC_Basis b) DLC_500°C und DLC_550°C

4.5.3 EINFLUSS DER SCHICHTDICKE AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Da bei den Temperaturversuchen die DLC_Basis Schicht die höchste Schichtdicke aufwies, wurde eine Versuchsserie mit dem Ziel, die Schichtdicke weiter zu erhöhen durchgeführt. Vorversuche zeigten, dass eine alleinige Erhöhung der Beschichtungszeit aber nicht zum gewünschten Erfolg führt. Durch die höhere Schichtstärke kommt es in der Schicht zu Spannungen, die zu örtlicher Delamination und somit zu Defekten führen, die in weiterer Folge eine reduzierte Korrosionsbeständigkeit bewirken. Da in der Literatur Hinweise zu finden sind, dass die Schichtspannung mit abnehmender Schichthärte reduziert wird, wurde während der Beschichtung auf die Zugabe von zusätzlichem Wasserstoff verzichtet. Der reduzierte Wasserstoffanteil führte nachweislich zu einer geringeren Schichthärte und auch zu geringeren Spannungen, da die Schichtdicke deutlich gesteigert werden konnte. Für die Erhöhung der Schichtdicke wurde der zusätzliche Wasserstoff weggelassen und die Beschichtungszeit von 7h auf 10h verlängert (DLC_10h_0IH₂)

4.5.3.1 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN

Die Proben wurden 1000h im Salzsprühtest ausgelagert. Die Proben DLC_Basis zeigten nach 220h erste Korrosionserscheinungen die sich bis 240h verstärkten. Die Probe DLC_10h_0IH₂ zeigte auch nach 1000h im Salzsprühtest keine Anzeichen von Korrosion (Abbildung 108). Die Stromdichte-Potential-Messungen zeigten ein vergleichbares Ergebnis. Die Stromdichte ist bei der dicker beschichteten Probe um eine 10er Potenz geringer und somit der Widerstand höher als bei der dünn beschichteten Probe (Abbildung 109 und Tabelle 27).

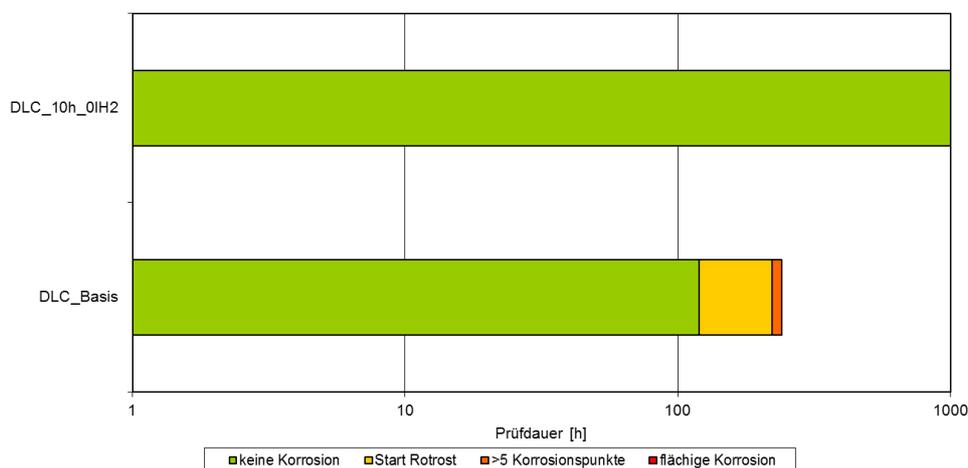


Abbildung 108: Zusammenfassung Ergebnisse Korrosionstest unterschiedlich beschichteter 42CrMoS4 Proben

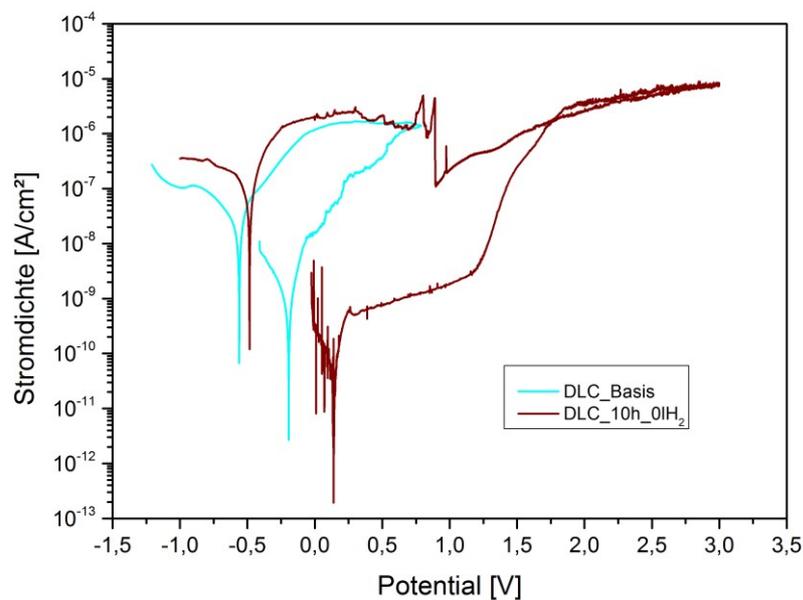


Abbildung 109: Stromdichte-Potential-Kurven Gegenüberstellung unterschiedlich beschichteter 42CrMoS4 Proben, 5% NaCl Lösung, Kalomel Referenzelektrode

Tabelle 27: Zusammenfassende Ergebnisse der Stromdichte Potential Messung unterschiedlich beschichteter 42CrMoS4 Proben

Proben- bezeichnung	Ruhepotential [V]	Stromdichte im Ruhepotential [A/cm ²]	Abtrag pro Jahr [mm/Jahr]	Lochkorrosions- potential [V]
DLC_Basis	-0,22	9,21e-10	9,73e-7	0,50
DLC_10h_0IH ₂	+0,14	6,6e-11	6,6e-8	1,2

4.5.3.2 WEITERFÜHRENDE PROBENAUSWERTUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die Ergebnisse der Härteprüfung und Metallographie sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Oberfläche der DLC_10h_0IH₂-Probe eine um 1000N/mm² geringere Härte aufweist. Die Schichtstärke beträgt annähernd 20µm (Tabelle 28).

Tabelle 28: Zusammenfassung der Metallographie

Proben- bezeichnung	Oberflächenhärte [N/mm ²]	Kernhärte [HV10]	Verbindungs- schichtdicke [µm]	DLC – Schichtdicke [µm]	Nitrierhärte- tiefe [mm]
DLC_Basis	5519	325	12	9,1	0,41
DLC_10h_0IH ₂	4502	319	14	19,4	0,35

Die Randgefüge der metallographischen Schliche sind in Abbildung 110 dargestellt. Die Analyse der Oberflächentopografie mittels REM ist in Abbildung 111 dargestellt. Es zeigt sich eine gleichförmige, von Kalotten überzogene Oberfläche der Probe.

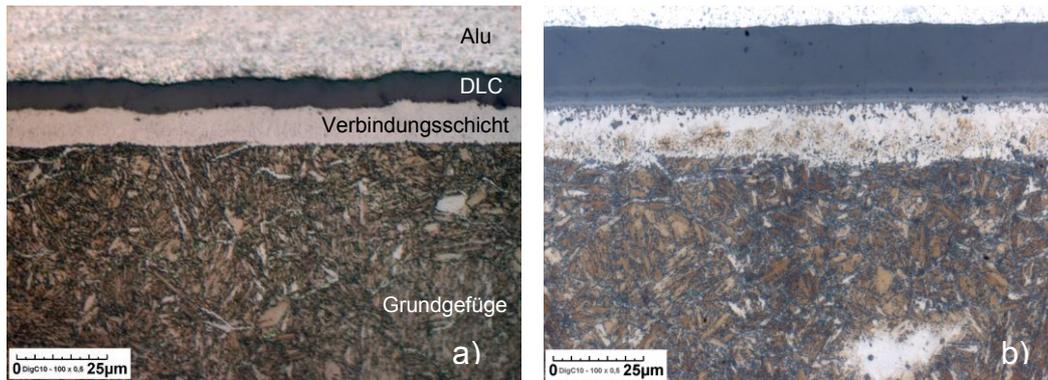


Abbildung 110: Metallografische Schliche a) DLC_Basis b) DLC_7h_0IH₂

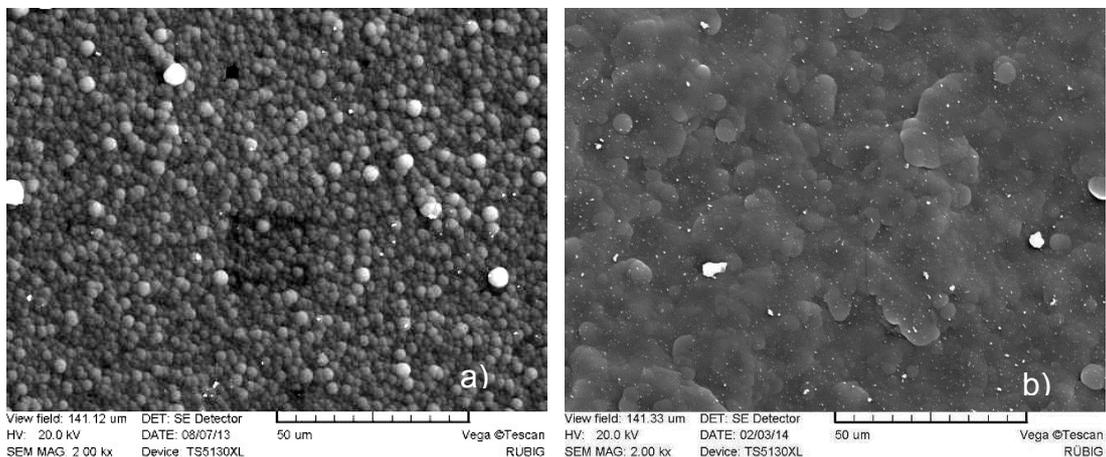


Abbildung 111: REM Aufnahmen der Oberfläche a) DLC_Basis b) DLC_10h_0IH₂

Die Proben wurden nach den Korrosionstests einer metallographischen Untersuchung unterzogen. Die Analyse zeigte, dass die Korrosionsausgänge an lokalen Defekten zu finden sind. Es wurden unterschiedliche Typen von Defekten gefunden, die eines gemeinsam haben: Sie stellen eine Verbindung zwischen der umgebenden Atmosphäre und dem Grundmaterial, in diesem Fall der Verbindungsschicht, her.

Die Abbildungen 112 a) und b) zeigen Bereiche die bereits korrodiert sind. An einer Defektstelle der DLC-Schicht kann der Elektrolyt in die Oberfläche eindringen. Die Korrosion startet im Bereich der Verbindungsschicht und des Grundmaterials. Wenn das Volumen der Korrosionsprodukte groß genug ist, löst sich die DLC-Schicht ab und die angegriffene Fläche wächst.

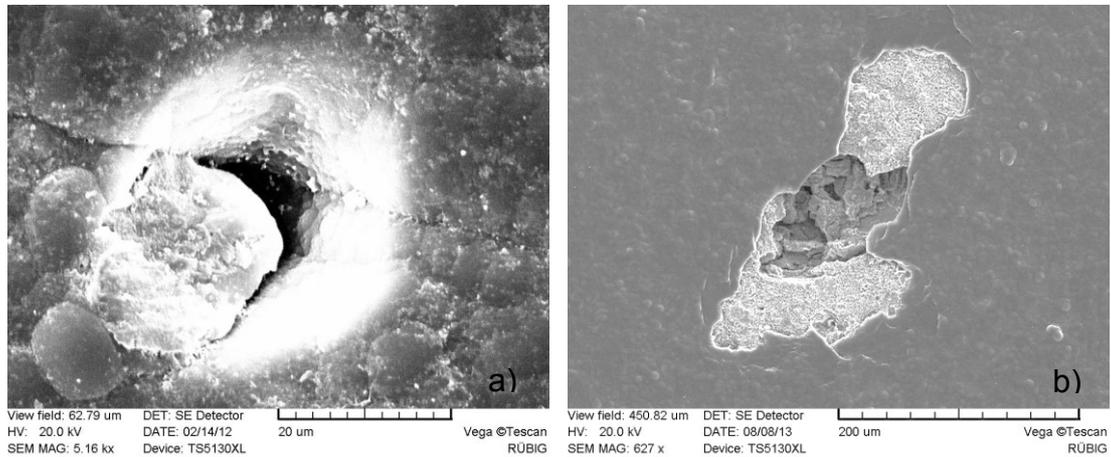


Abbildung 112: REM Aufnahmen korrodierter Oberflächen: a) beginnende Korrosion an einem Defekt
b) fortgeschrittene Korrosion an einem Defekt, Schicht teilweise delaminiert

Eine Erhöhung der Schichtdicke führte nicht zu einer Reduktion der Defekte, die Anzahl der Defekte ist annähernd konstant geblieben. Die geänderten Schichtparameter haben wenig Einfluss auf die Defektdichte.

Um die Ursachen der Defekte näher zu verstehen, wurden weitere metallographische Untersuchungen durchgeführt. Ein häufig vorkommender Defekt sind Aufwüchse wie in Abbildung 113 - 115 dargestellt. Der Ausgangspunkt dieser Defekte können Oberflächenrauigkeiten sein (Abbildung 113 a) oder Einschlüsse an der Oberfläche oder Staub, der während des Beschichtungsprozesses auf die Oberfläche fällt.

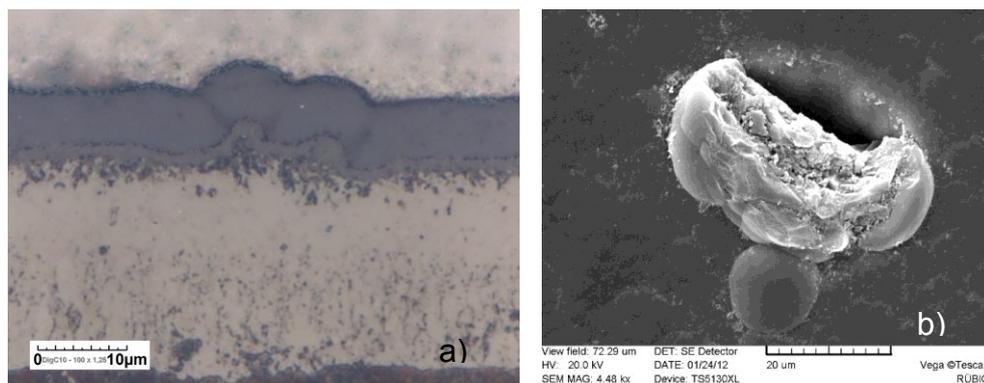


Abbildung 113: Defekte in der DLC-Schicht: a) Aufwüchse an Rauigkeiten, b) REM Aufnahme von Aufwüchsen und darunter liegendem Hohlraum

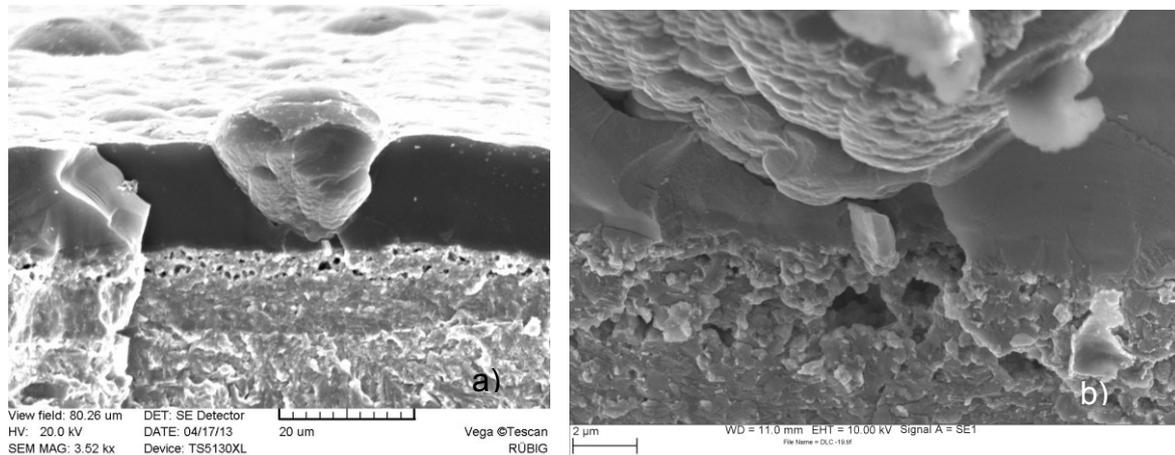


Abbildung 114: REM Analyse einer Bruchprobe durch einen Aufwuchs: a) Übersicht der Bruchfläche mit Schichten, b) Detailaufnahme eines Defektes oder Einschlusses (EDX-Analyse ergab Eisen als Element)

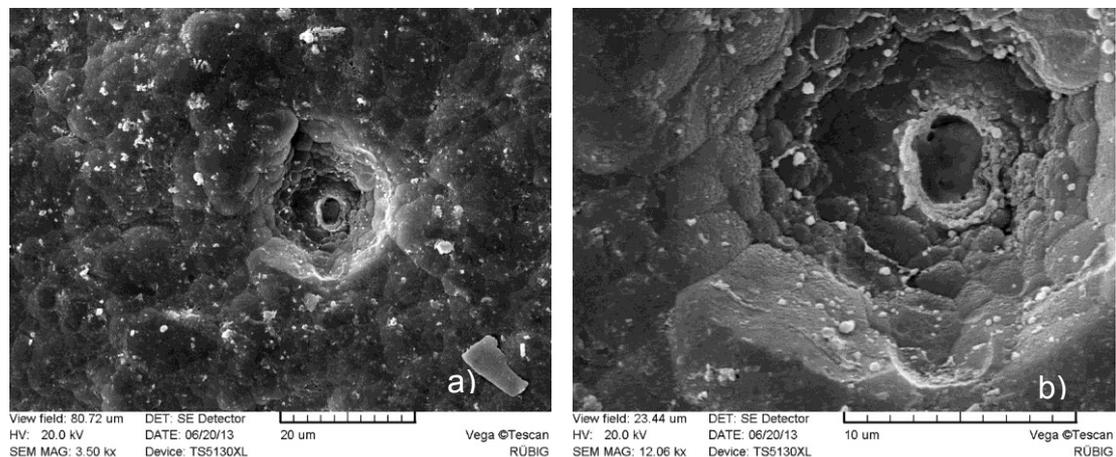


Abbildung 115: REM-Ansicht eines Pinholedefektes: a) Übersicht, b) Detail aus dem Inneren des Defektes

Die Abbildung 115 zeigt einen ähnlichen Defekt, wobei die „Kappe“, die den Hohlraum abdeckt, fehlt oder nie vorhanden war. Am Grund des Kraters findet man die Elemente Si und C von der Beschichtung sowie Fe, N, Cr, Mn vom Grundwerkstoff und der Nitrid-Schicht.

Die Ursache dieser Defekte ist nicht eindeutig geklärt. Eine mögliche Ursache könnte eine lokale Erhöhung der Stromdichte während des Beschichtungsprozesses sein. Diese lokale Erhöhung führt zu einem Ansteigen der Beschichtungsrate und möglicherweise zum Ausbilden solcher Strukturen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich elektrisch leitende Partikel auf der Oberfläche ablegen und Defekte entstehen können, die wie in Abbildung 114 ausgebildet sein können. Details zu diesem Ansatz sind im Kapitel 5 näher ausgeführt.

Weitere Defekttypen wurden an der Oberfläche gefunden. Die Häufigkeit ist in etwa um eine 10er Potenz geringer als die Pinholedefekte. Jedoch können diese Defekte ebenso Ausgangspunkt von Korrosionsangriff sein. In Abbildung 116 sind Poren in der DLC - Schicht zu sehen. Diese Poren haben eine Größe von ca. 5µm. Mögliche Ursachen könnten ein unvollständiges Schließen der Schichtwachstumsfront oder ein Ausgasen von Bestandteilen während des Beschichtungsprozesses sein.

Einschlüsse und Ausbrüche wurden ebenfalls detektiert. Abbildung 117 zeigt Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronen-Aufnahmen eines Einschlusses in der DLC-Schicht. Der EDX-Analyse nach handelt es sich um Bestandteile der Schicht, die während des Beschichtungsprozesses in das Schichtsystem eingelagert wurden.

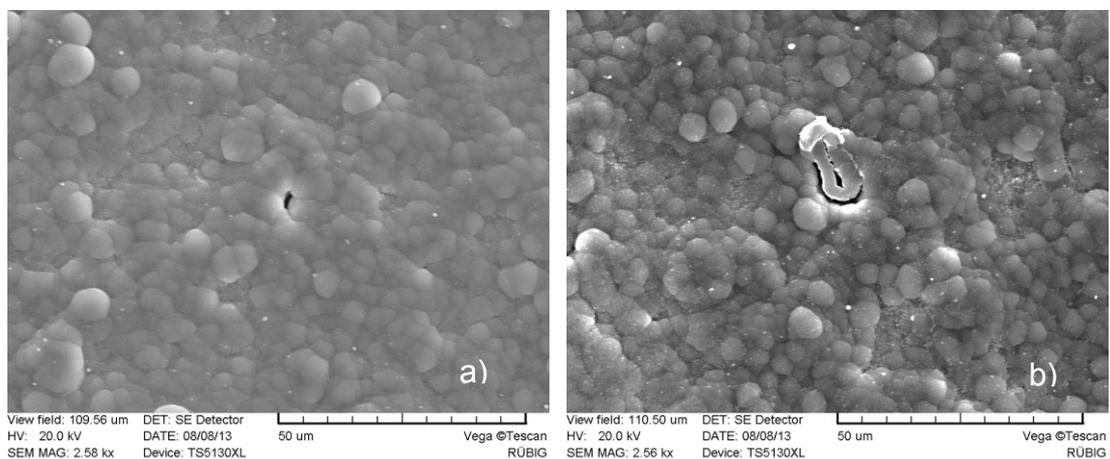


Abbildung 116: REM-Aufnahmen von Poren in DLC Schichten: a) nicht korrodiert, b) korrodiert

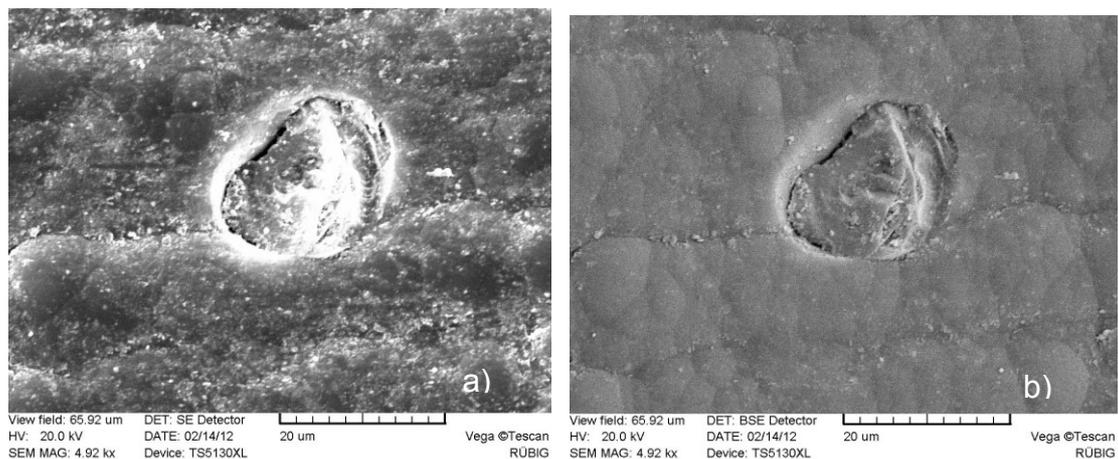


Abbildung 117: REM-Aufnahmen eines DLC-Einschlusses: a) Sekundärelektronen-Aufnahme, b) Rückstreuelektronen-Aufnahme

Die Fertigung der Proben vor dem Beschichten hat ebenfalls Einfluss auf die Ausbildung von Defekten. Entlang von Riefen kann es zu Spalten oder Rissen kommen, wie in Abbildung 118 dargestellt ist.

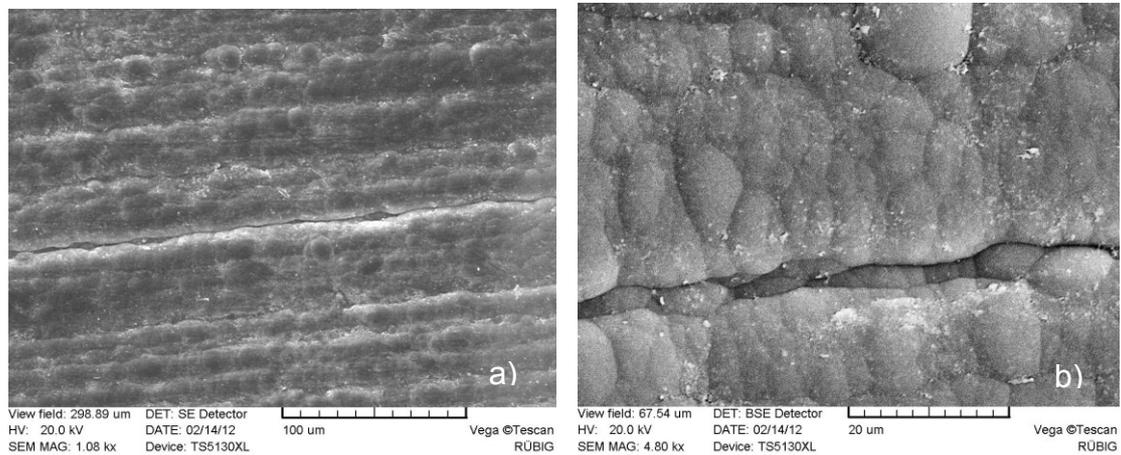


Abbildung 118: REM Aufnahmen einer beschichteten Proben mit Schleifriefen von links nach rechts a) Übersicht einer unvollständig geschlossenen Schleifriefe b) Detail aus a) mit Spalten und Rissen entlang einer Schleifriefe

Durch Erhöhung der Schichtstärke kann der Einfluss der Defekte auf die Korrosionsbeständigkeit reduziert werden. Eine Verringerung der Defekte, die wahrscheinlich oft aufgrund von Verunreinigungen durch die Beschichtung selbst hervorgerufen werden, ist in einer Produktionsanlage schwierig möglich. Auch vollständiges Entfernen der DLC-Reste aus der Anlage führten nicht zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit noch zu einer Reduktion der Defekte. Viele Defekte werden durch die Beschichtung selbst hervorgerufen und nicht durch Reste der vorangegangenen Prozesse in der Anlage.

5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

5.1 NITRIEREN

Für die durchgeführten Versuche wurde auf das bereits vorhandene Wissen in der Literatur in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit aufgebaut. Wichtig für eine hohe Korrosionsbeständigkeit sind laut Ebersbach et al. [42, 46] eine Verbindungsschicht die an der Oberfläche aus ϵ -Nitrid bestehen, die Schicht soll möglichst homogen ausgebildet sein und mit einem geringen Anteil an Porensaum. Der erhöhte Korrosionswiderstand der Nitrierschichten kann auf 2 Faktoren zurückgeführt werden. Es kann sich auf der Nitridschicht eine dichte und fest haftende Oxidschicht (Magnetit oder Hämatit) bilden und so den Korrosionswiderstand erhöhen, und bei Auflösung der Verbindungsschicht kommt es zur Bildung von Ammoniumionen, die in weiterer Folge den pH Wert im Elektrolyten erhöht und somit den Korrosionsfortschritt verlangsamen kann [55-57].

Die in den Versuchen gasnitrierten Proben zeigen ein unterschiedliches Korrosionsverhalten im Vergleich zu den plasmanitrierten Proben. Die gasnitrierten Proben waren, abhängig vom Anteil an nichtmetallischen Einschlüssen, nach spätestens 24 Stunden korrodiert. Die plasmanitrierten Proben waren, abhängig von dem Oberflächenzustand vor dem Nitrieren, nach längstens 240 Stunden korrodiert.

Bei den gasnitrierten Proben konnte ein Einfluss der nichtmetallischen Einschlüsse auf das Korrosionsverhalten nachgewiesen werden (Kapitel 4.2.1). Bei Verbindungsschichtdicken von 17-18 μ m wirken die vorhandenen Mangansulfide bei dem Probenmaterial 42CrMoS4 auf die Korrosion beschleunigend. Der Startpunkt von Rotrost sinkt unter 5 Stunden im Salzsprühtest, während die hochreine Qualität 50CrMo5 – ESU nach 10 Stunden zu korrodieren beginnt.

Die Literatur bestätigt, dass Mangansulfide im Grundwerkstoff durch eine Nitrierbehandlung nicht umgewandelt werden können [7,13]. Die Mangansulfide des 42CrMoS4 Werkstoffes sind in der Verbindungsschicht vorhanden.

Die metallografischen Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Mangansulfide nicht direkt an die Oberfläche reichen, sondern unterhalb, im Porensaum, enden (Abbildung 122). Dies bedeutet, dass die Korrosion nicht am Mangansulfid starten kann, sondern ihren Ursprung im Porensaum hat. Bei dem vorliegenden Porensaum handelt es sich um einen Typ 1 Porensaum nach Pietzsch [12].

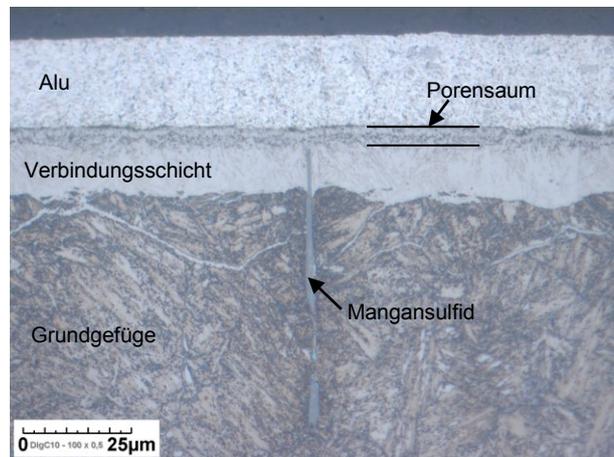


Abbildung 119: Lichtmikroskopische Aufnahme des Randgefüges einer 42CrMoS4 Probe gasnitriert mit den Basisparametern

Warum die Mangansulfide nicht an die Oberfläche reichen kann mit den eingebrachten Druckspannungen und Volumens Zunahmen bei der Phasenumwandlung erklärt werden. Die Eisennitrid - Einheitszellen sind in etwa 10% größer als das α -Eisen. Dies ergibt sich aus dem Pilling Bedworth Verhältnis aus Kapitel 2.3.3, hier lässt sich indirekt aus dem Verhältnis Magnetit zu α - Eisen und Magnetit zu γ' - Nitrid die Größendifferenz zwischen γ' - Nitrid und α - Eisen errechnen. Durch diese Volumens-Zunahme und der auftretende Porensaum kann es zu einem „umwachsen“ der Mangansulfide kommen.

Die mikroskopische Oxidschicht, die sich an der Oberfläche bildet, kann defektbehaftet sein. Durch den Porensaum ist eine sehr unregelmäßige und große Oberfläche vorhanden, die sich vermutlich schwieriger homogen in eine dichte Oxidschicht umwandeln lässt. Weiters kann die Oxidschicht durch die Korrosion selbst geschädigt werden (Mechanismen der Lochkorrosion). Dadurch kann der Elektrolyt in die Oberfläche, den Porensaum, der Probe eindringen. Hier kann es zu Anreicherung mit Chlorid kommen und in weiterer Folge zu einer Absenkung des pH Wertes durch die Korrosion.

Bei der beginnenden Korrosion im Bereich des Porensaumes tritt noch kein Rotrost auf, der Rotrost beginnt erst wenn die Korrosion die Verbindungsschicht durchdrungen hat und das Grundmaterial in Eisenhydroxid umwandelt. Im Bereich des Porensaumes kommt es zur Auflösung der Verbindungsschicht unter Bildung von Ammoniumionen. Im Bereich von Nichtmetallischen Einschlüssen kann der Elektrolyt schneller in Kontakt mit dem Grundwerkstoff kommen. Die Mangansulfide liegen inkohärent im Grundwerkstoff und der Verbindungsschicht vor, zwischen dem umliegenden Werkstoff und der Ausscheidung ist ein mikroskopischer Spalt vorhanden durch den der Elektrolyt schnell in den Grundwerkstoff eindringen kann.

Die Korrosion im Grundwerkstoff führt in weiterer Folge zu Rotrostbildung die im Salzsprühtest sichtbar wird. Ohne Mangansulfide benötigt die Korrosion länger um die Verbindungsschicht aufzulösen und in Richtung Grundwerkstoff dringen zu können. Hier gilt die einfache Regel je dicker die Verbindungsschicht umso später beginnt Rotrost (siehe Kapitel 4.2.2). Um eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Grundmaterial erreichen zu können ist eine Mindestschichtdicke von $5\mu\text{m}$ notwendig. Um eine signifikante Steigerung der Korrosionsbeständigkeit zu erreichen sind mindestens $15\mu\text{m}$ notwendig. Hier kommt es zu einer durchgängigen homogenen ϵ – Nitrid Schicht an der Oberfläche.

Als korrosionsursächlich kann für die gasnitrierten Proben der Porensaum angesehen werden, die nichtmetallischen Einschlüsse wirken auf die Korrosion beschleunigend. Durch die porige Oberfläche beim Gasnitrieren gibt es viele Positionen wo ein Korrosionsangriff erfolgen kann (Abbildung 120).

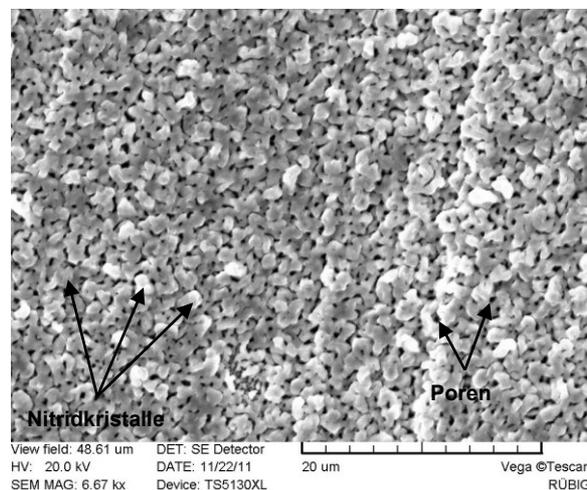


Abbildung 120: REM Aufnahme einer gasnitrierten Oberfläche einer 42CrMoS4 Probe

Prozesstechnisch war die Ausbildung der richtigen Verbindungsschicht beim Plasmanitrieren erst nach mehreren Versuchen zu erreichen. Die Verbindungsschicht bestand mit den Basisparametern nur aus γ' – Nitrid und konnte mit Änderungen der Gaszusammensetzung oder Plasmaparameter nicht verändert werden. Burger et al. [41] führte Untersuchungen durch, die das Auflöseverhalten von Verbindungsschichten während des Abkühlvorganges von Nitriertemperatur auf Raumtemperatur charakterisierte. Er wies nach, dass es bei gasnitrieren Verbindungsschichten zu einer Reduktion des ϵ -Anteiles während des Abkühlvorganges kommt, wenn kein atomarer Stickstoff zur Verfügung gestellt wird. Erst nach Zugabe von diffusionsfähigem Stickstoff wurde der Abbau der ϵ - Nitrid Schicht gestoppt.

Beim Plasmanitrieren wird beim Abkühlvorgang das Plasma deaktiviert. Dadurch kommt es nicht mehr zu einer Bildung von N – Atomen aus den N₂ Molekülen. Versuche bei denen unter Plasma abgekühlt wurde (bis 400°C) führten zu einer durchgängigen ε – Nitridschicht und somit zu einer signifikanten Steigerung der Korrosionsbeständigkeit. Der Unterschied zwischen den Gasnitrier- und Plasmanitrierprozessen bezüglich Abkühlung ist, dass beim Gasnitrieren der Ammoniakanteil nicht schlagartig auf 0 gesetzt werden kann. Es dauert eine gewisse Zeit bis der gesamte NH₃-Anteil aus der Anlage gespült werden kann und in dieser Zeit ist die Anlage auf unter 400°C abgekühlt. Somit ist automatisch während der Abkühlphase immer ein Angebot an atomarem Stickstoff vorhanden.

Die plasmanitrierten Proben zeigen ein anderes Korrosionsverhalten als die gasnitrierten Proben. Bei ausreichender Verbindungsschichtdicke und richtigem Typ des Nitrides (ε-Nitrid an Oberfläche) startet die Korrosion nicht mehr im Porensaum. Die Schwachstelle der Plasmanitrierten Proben sind makroskopische Oberflächenrauigkeiten wie Schleifriefen und Bearbeitungsspuren (siehe Kapitel 4.3.2). An diesen Riefen kann der Elektrolyt in die Oberfläche eindringen und die Verbindungsschicht auflösen.

Durch feinere Bearbeitung der Oberfläche (Schleifpapier #800 oder feiner, Rz<0,2µm oder Ra<2µm) konnte die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe auf über 100h ohne Korrosion im Salzsprühtest gesteigert werden. Durch den geringen Anteil von Poren in der Verbindungsschicht gibt es wenig Angriffspunkte die durch Korrosion geschädigt werden können. Der geringer Anteil der Poren kann direkt über das Mikroskop bestimmt werden (Lichtmikroskopisch ist kein Porensaum erkennbar) oder indirekt über die Härtemessung. Durch weniger Anteil an Poren im Prüfvolumen des Härteeindruckes steigt die relativ gemessene Härte der Oberfläche. Jedoch steigt nicht nur die Härte der Oberfläche sondern auch die Sprödigkeit und Rissanfälligkeit dieser Schicht, dadurch ist die Oberfläche in Bereichen von Riefen und Spalten besonders gefährdet auf Ausbrüche und Risse anfälliger.

Die unterschiedlichen Anteile an Mangansulfide der untersuchten Werkstoffe zeigen bei den plasmanitrierten Varianten keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Der geringe Anteil von Poren in der Verbindungsschicht lässt nur geringe Mengen an Elektrolyt in die Oberfläche eindringen. Bei gasnitrierten Proben zeigen unterschiedliche Rauigkeiten keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit da die Korrosion immer im Bereich des Porensaumes auftrat.

In Abbildung 121 wurden die Stunden, bis der erste Rotrostpunkt im Salzsprühtest aufgetreten ist, den Verbindungsschichtdicken gegenübergestellt. Die blaue und

grüne Kurve zeigt den Unterschied der unterschiedlichen Reinheitsgrade bei vergleichbaren Gasnitrierparametern. Eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit kann am signifikantesten bei niedrigeren Verbindungsschichtdicken festgestellt werden. Grundsätzlich sind die Oberflächen der gasnitrierten Proben mit dem Schleifpapier #120 vor der Nitrierung behandelt worden. Ein polierter und ein geschliffener Probensatz fügt sich nahtlos in die Kurve ein. Dies bestätigt dass die Hauptursache für Korrosionsbeginn der vorhandene Porensaum ist und nicht vorliegende Oberflächenunregelmäßigkeiten wie Schleifriefen und Spalten. Die plasmanitrierten Proben (violett) können aufgrund der modifizierten Abkühlbedingungen und der hohen Oberflächengüte durch feines schleifen oder polieren einen sehr guten Korrosionswiderstand aufweisen.

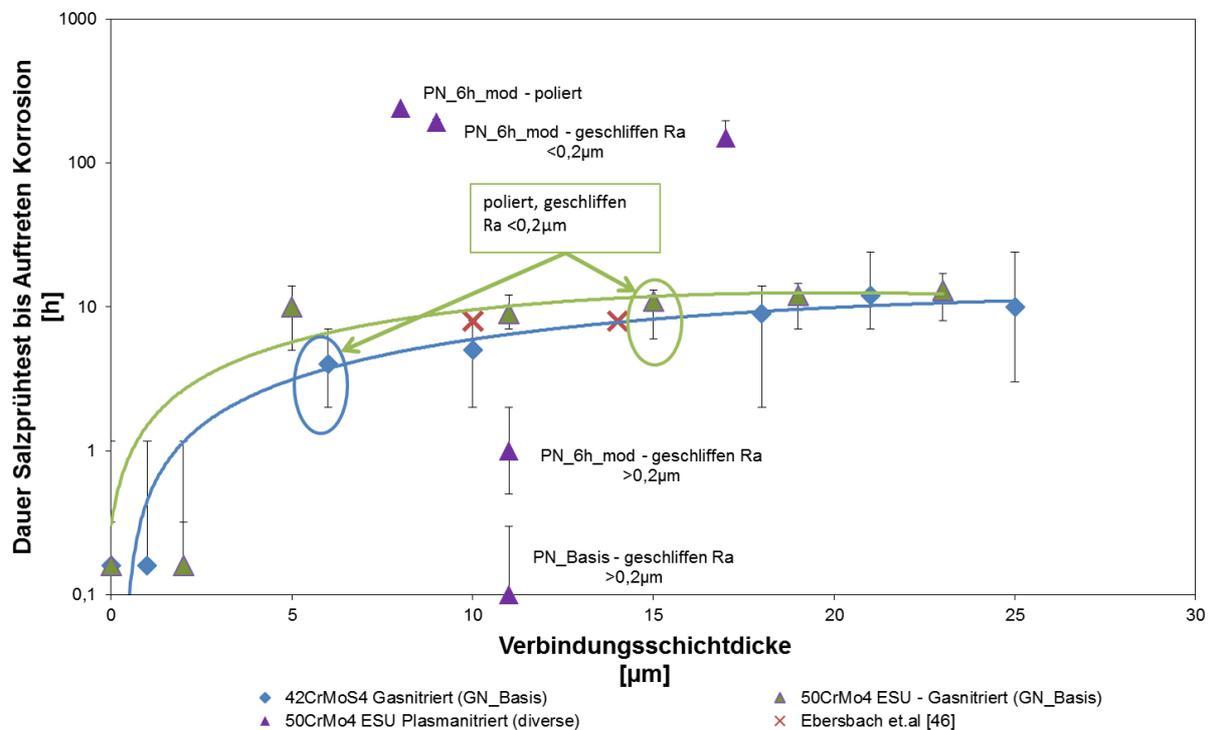


Abbildung 121: Diagramm unterschiedlicher Schichtstärken und Korrosionsbeständigkeiten

Korrosionsuntersuchungen mittels Stromdichte-Potential-Messungen konnten die mittels des Salzprüftest ermittelten Ergebnisse nicht 1:1 wiedergeben. Die Ergebnisse der Proben im Salzprüftest, die sehr früh (1 Stunde oder kürzer) und eher spät (12 Stunden oder später) zu korrodieren begonnen haben, zeigten auch in der elektrochemischen Untersuchung ein vergleichbares Verhalten. Proben, die eine mittlere Korrosionsbeständigkeit aufwiesen, konnten mittels UI-Kurven nicht eindeutig identifiziert werden. Es kann aber grundsätzlich aufgrund der Messungen mittels Stromdichte-Potential-Kurven eine Aussage über die Korrosionsbeständigkeit

getroffen werden. Eine Gegenüberstellung Ruhepotentiale und der zugehörigen Stromdichte im Ruhepotential mit Literaturdaten unterschiedlicher Nitrierverfahren ist in Abbildung 122 angeführt. Die plasmanitrierten Proben zeigen ein mit der Literatur vergleichbares Ergebnis. Die gasnitrierten Proben zeigen im Vergleich mit Literaturangaben eine geringere Stromdichte und ein negativeres Ruhepotential. Möglicherweise liegt die Abweichung an einem unterschiedlich ausgeprägten Porensaum. Die Proben in der Literatur wurden jedoch nicht metallografisch ausgewertet, dadurch können keine genauen Vergleiche vorgenommen werden. Die chemische Zusammensetzung und die Phasenanalyse ist ident mit den untersuchten Proben aus der Literatur.

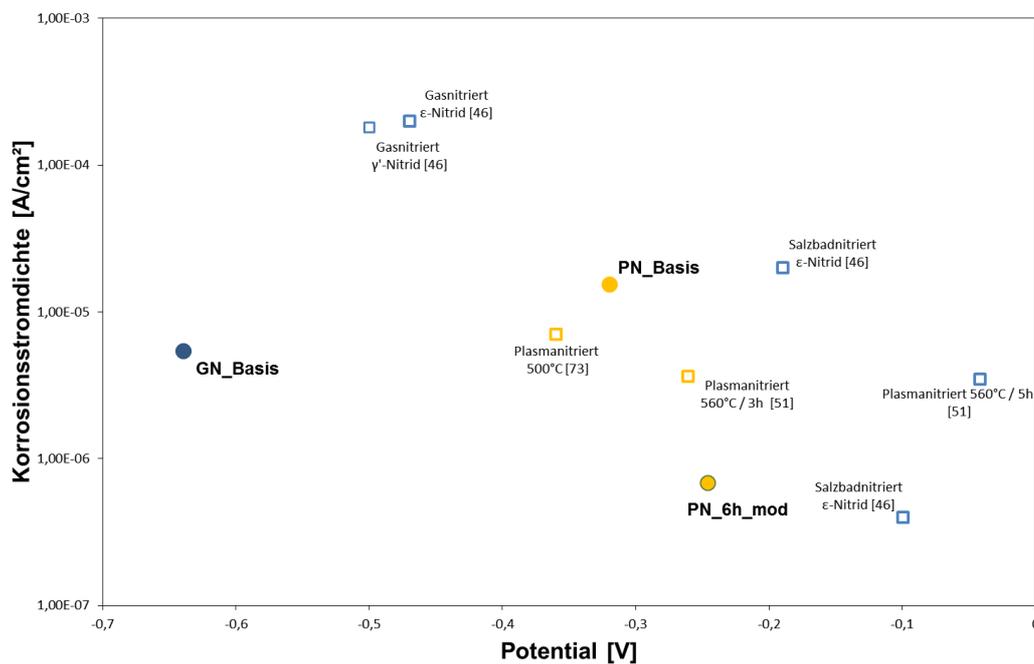


Abbildung 122: Ruhepotentiale und Korrosionsstromdichte von eigenen Untersuchungen im Vergleich mit Literaturdaten.

Eine sehr schnelle Messmethode ist die GDOS Messung, mit dieser Methode lässt sich auch eine grundsätzliche Aussage über Korrosion treffen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten dass an der Oberfläche ε-Nitrid vorhanden sein muss für eine gute Beständigkeit gegen Korrosion. Dies kann mittels GDOS Messungen schnell überprüft werden, es ist aber das Wissen über das Verhalten von gasnitrierten und plasmanitrierten Oberflächen nötig um die Kurven interpretieren zu können.

Die feine Auflösung die der Salzsprühtest kann dieses Verfahren nicht liefern. Es kann jedoch eine Aufteilung in gute und schlechte Proben gemacht werden und kann somit als Werkzeug für die Qualitätssicherung in Wärmebehandlungsbetrieben angewendet werden.

5.2 OXIDIEREN

Eine gezielte Ausbildung der Eisenoxidschicht (Fe_3O_4) führt zu einer signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

Untersuchungen von Ebersbach et al. [42,43] und Sohi et al. [71] zeigten, dass eine Erhöhung der Oxidschichtdicke mit einer Verringerung der Korrosionsbeständigkeit einhergeht. Ein Optimum der Schichtdicke in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit liegt im Bereich 1-2 μm . Magnetit (Fe_3O_4) erreicht eine höhere Korrosionsbeständigkeit als Hämatit (Fe_2O_3), die Gründe dafür sind in Abschnitt 2.3.2 beschrieben.

Die Untersuchungen von Sommers et al. [83] und Wu et al. [84] zeigten nicht nur die höhere Beständigkeit der Fe_3O_4 Schicht im Korrosionstest, sondern auch das Umwandlungsverhalten von Verbindungsschichten während der Oxidation. Die von Wu untersuchten Nitridschichten weisen geringe Anteile ϵ -Nitrid auf, die Schicht besteht hauptsächlich aus γ' -Nitrid. Durch Oxidation der Oberfläche wird Stickstoff frei und diffundiert in die darunter liegende Nitridschicht. Hier kommt es durch die Diffusion zu einer Erhöhung des Stickstoffanteils und in weiterer Folge, bei Überschreitung der stöchiometrischen Mindestmenge von 11,1mass%, zur Umwandlung von γ' - zu ϵ -Nitrid. Bei ϵ -Nitridschichten kommt es zu keiner weiteren Erhöhung des Stickstoffanteils, da die Verbindungsschicht mit Stickstoff gesättigt ist. Was während der Oxidation solcher Schichten im Detail geschieht war bisher nicht Gegenstand von Untersuchungen.

Die Frage die sich stellt ist, was passiert mit einer gesättigten ϵ -Nitridschicht während der Oxidation und warum führt eine Erhöhung der Oxidschichtdicke zu einer Reduktion der Korrosionsbeständigkeit.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde ausschließlich die Schichtdicke variiert. Alle Proben wiesen Fe_3O_4 als Oxid auf. Die verwendeten Proben wurden vor den Oxidationsbehandlungen gemeinsam mit dem Basis Gasnitrierparametern (575°C, 4h Nitrierdauer, Gasverhältnis NH_3 : Inertgas = 4:1) nitriert. Die Verbindungsschicht bestand vor der Oxidation am Rand der Probe aus einer durchgängigen ϵ -Nitridschicht.

Die Oxidationsdauer wurde variiert um unterschiedliche Oxidschichtdicken zu erhalten. Es konnten Schichtdicken zwischen 1 und 5 μm Dicke hergestellt werden. Die durchgeführten Korrosionsuntersuchungen an diesen Proben bestätigen die Literaturangaben. Je höher die Oxidschichtdicke desto geringer ist die Korrosionsbeständigkeit. Untersuchungen mittels REM an der Oberfläche und

erzeugten Bruchflächen zeigten, dass mit Erhöhung der Schichtdicke der Anteil und die Größe von Poren in der Oxidschicht zunimmt. Die Theorie besagt, dass während der Oxidation das Eisennitrid aufgebrochen werden muss. Das Eisen diffundiert durch die bereits vorhandene Oxidschicht und bildet mit Sauerstoff Fe_3O_4 . Durch das Aufbrechen der Eisennitridverbindungen muss laut chemischer Reaktionsgleichung auch Stickstoff frei werden.



Die Untersuchungen von Somers et al. [83] zeigen, dass in nitrierten Stählen durch die Oxidation γ' -Nitrid in ϵ -Nitrid umwandelt und der Stickstoff somit in die Verbindungsschicht wandert.

Die Hypothese mit der das Korrosionsverhalten unterschiedlicher oxidiertes, gesättigter ϵ -Nitridschichten erklärt werden soll, lautet wie folgt. Die Versuchsproben weisen einen hohen Anteil an ϵ -Nitrid auf, somit ist das Eisennitrid gesättigt und kann keinen weiteren Stickstoff mehr aufnehmen. Der frei werdende Stickstoff durch die Oxidation kann nicht von der Verbindungsschicht aufgenommen werden. Dadurch steigt der Partialdruck in der Verbindungsschicht bis Stickstoff aus der Oberfläche ausgasen kann und Poren bildet. Mit zunehmender Oxidationsdauer nehmen der Anteil und die Größe der Poren zu.

Um die Korrosionsbeständigkeit der oxidierten Oberflächen verringern zu können müssen die sich gebildeten Poren ein Netzwerk bilden. Die durchgeführte FIB Analyse zeigte, dass die Poren in einem komplexen System von Kanälen und Hohlräumen zusammenhängen und eine Verbindung zwischen Oberfläche und Verbindungsschicht herstellen. Je länger die Oxidation dauert, umso größer werden diese Poren. Somit konnte der Zusammenhang zwischen geringerer Korrosionsbeständigkeit bei zunehmender Oxidationsdauer hergestellt werden.

Eine In-situ Messung der Oxidationsatmosphäre während des Oxidationsvorganges der nitrierten Proben, brachte den endgültigen Beweis das Stickstoff frei wird. Es wurde eine DTA-Messung mit In-Situ-Messung der Prozessgasatmosphäre mittels Massenspektroskopie durchgeführt. Die Messkurven zeigen, dass es während der Oxidation zu einer Erhöhung an N_2 und CO in der Prozessgasatmosphäre kommt. Da die Messung mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmedium durchgeführt wurde, können Stickstoff und Kohlenstoff nur aus der nitrocarburierten Probe stammen. Somit konnte bewiesen werden, dass während des Oxidationsvorganges Stickstoff und Kohlenstoff aus der zu oxidierenden Oberfläche frei werden und die sich bildende Oxidschicht schädigen. Durch die zusammenhängenden Poren und Kanäle

kann ein Elektrolyt in die Oberfläche eindringen und die Proben durch Korrosion schädigen. Eine Gegenüberstellung der Ruhepotentiale und der zugehörigen Stromdichte mit Literaturdaten unterschiedlicher Nitrierverfahren ist in Abbildung 123 angeführt. Die Ergebnisse korrespondieren gut mit den Literaturdaten.

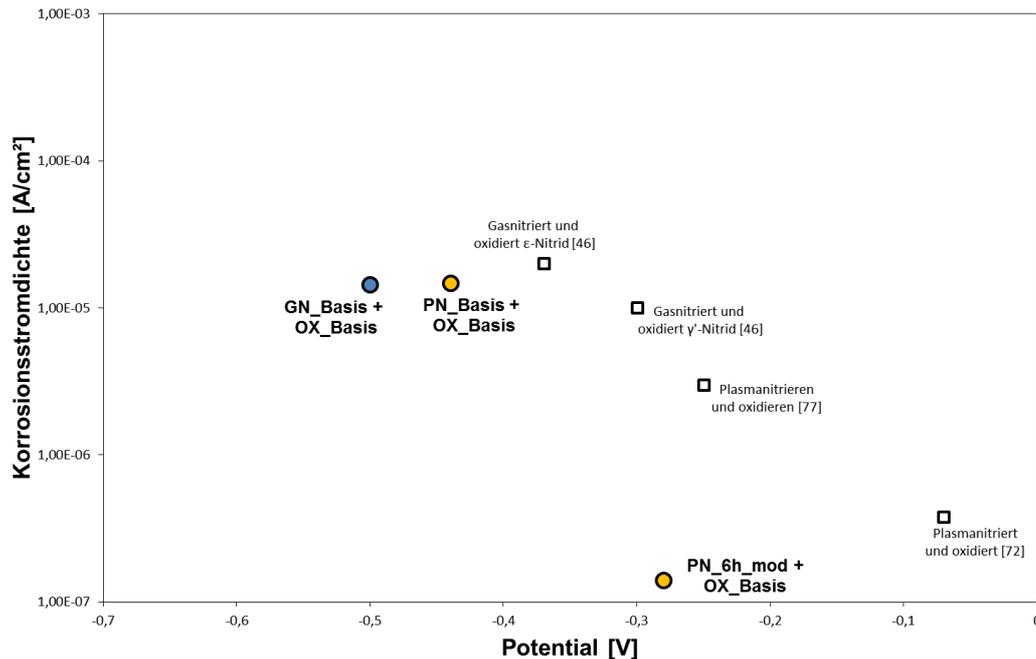


Abbildung 123: Gegenüberstellung von Ruhepotentialen und zugehörigen Korrosionsstromdichten mit Literaturdaten

5.3 BESCHICHTEN MIT DIAMOND LIKE CARBON

Versuche mit unterschiedlichen Beschichtungstemperaturen mit dem Ziel, die Schichtdicke zu erhöhen, zeigten interessante Auswirkungen auf die Schichtstruktur und die Verbindungsschicht. Die Proben wurden vor der Beschichtung nitriert mit dem modifizierten Plasmanitrierparameter (Nitrierzeit verlängert und Abkühlung unter Plasma → PN_6h_mod).

Die Nitriertemperatur der Proben war 575°C. Empfehlungen von Stahlherstellern und Wärmebehandlungsbetrieben sagen, dass nachfolgende Wärmebehandlungen oder Einsatztemperaturen mindestens 25°C unterhalb der Nitriertemperatur liegen sollten. Die Untersuchungen zeigten, dass bei einer Erhöhung der Beschichtungstemperatur auf 500°C bereits ein Abbau der Verbindungsschicht stattfindet. Dies wirkt sich negativ auf die Ausbildung der sich gerade abscheidenden DLC Schicht aus. Die Struktur der DLC Schicht wird immer rauer. Es treten Risse und Spalten auf, die in weiterer Folge zu einem Korrosionsangriff führen. Bei 550°C ist der Widerstand gegen Korrosion sehr gering und vergleichbar mit dem Grundmaterial. Es tritt

gleichförmige Korrosion auf. Das Optimum der Korrosionsbeständigkeit wurde bei einer Beschichtungstemperatur von 450°C gefunden. Um eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreichen zu können, wurden Versuche zur Erhöhung der Schichtdicke durchgeführt. Erst durch die Reduktion des Wasserstoffanteiles in der Gasphase konnten Schichtdicken über 10µm bewerkstelligt werden.

Diamond like carbon Schichten mit Wasserstoffzugabe erreichen eine höhere Härte als Schichten ohne Wasserstoff. Mit der höheren Härte geht laut Literatur die auftretende Druckspannung in dieser Schicht ebenfalls in die Höhe [95, 96]. Zu hohe Druckspannungen in der Schicht führen bei höheren Schichtdicken zu einer delamination der Schicht. Durch Reduzierung des Wasserstoffgehaltes in der Gasphase während der Beschichtung konnte die Schichthärte und somit die Druckspannungen in der Schicht reduziert werden und es konnten höhere Schichtdicken erzielt werden.

Die Korrosionsmessungen zeigten bei diesen Schichtdicken einen sehr hohen Widerstand gegenüber neutralen Salzlösungen. Die gemessene Stromdichten sind in der Größenordnung 10^{-9} A/cm² und somit um bis zu vier Zehnerpotenzen niedriger als die Ergebnisse der nitrierten Proben. Die Korrosionsbeständigkeit der DLC Schicht ist maßgeblich durch die Ausbildung von Defekten in der Schicht abhängig. Die Erhöhung der Schichtdicke und die damit einhergehenden Änderungen der Prozessparameter haben zu keiner maßgeblichen Verringerung der Defektanzahl geführt. Durch das längere Beschichten wird jedoch die Auswirkung von Defekten verringert. Zum Teil werden Defekte die an der Oberfläche entstanden sind umwachsen. Die am meisten aufgetretenen Defekte waren „Warzen“, Poren und Spalten.

Speziell die Aufwüchse oder Warzen stellten für die Korrosionsbeständigkeit eine Herausforderung dar. Diese Aufwüchse können aufgrund der Schichtspannungen oder durch äußere mechanische Belastung ausbrechen. Zurück bleibt ein Hohlraum der zum Teil durch die gesamte Schichtdicke reicht. Wie im Bruchbild in Abbildung 124 zu sehen ist, sieht die Struktur wie ein Kegel aus in dessen Ursprung an der Spitze Defekte, Rauigkeiten oder Partikel liegen.

In der Regel werden diese Defekte auf Verunreinigungen (Staub, DLC Partikel,...) in der Anlage zurückgeführt. Es wurde für die Versuche eine industrielle Anlage verwendet wo Verunreinigungen nicht zu 100% entfernt werden. Die Ursache für diese Partikel ist somit bekannt, jedoch weshalb sich dieser kegelförmige Aufwuchs bildet und die Schicht sich nicht einfach über den Partikel darüber legt ist in der Literatur nicht aufgearbeitet.

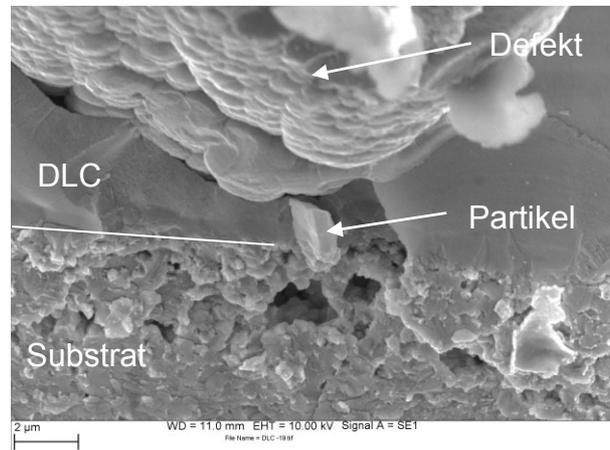


Abbildung 124: REM Aufnahme eines Defektes in der DLC Schicht, Ausgangspunkt ist Stahlpartikel am Übergang Substrat – DLC Schicht

Eine mögliche Erklärung des Entstehens dieser Defekte kann sein, dass es zu lokalen Änderungen der Stromdichte an der Bauteiloberfläche während des Beschichtungsprozesses kommt. Die sich abscheidende DLC Schicht weist einen hohen Ohm'schen Widerstand auf. Somit wird mit zunehmender Schichtdicke die Beschichtungsrate geringer. Wenn sich während der Beschichtung ein elektrisch leitender Partikel auf die Bauteiloberfläche ablegt (zum Beispiel Stahlspäne), könnte es, wie in Abbildung 125 schematisch dargestellt, zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und somit einer lokalen Erhöhung der Plasmaleistung kommen.

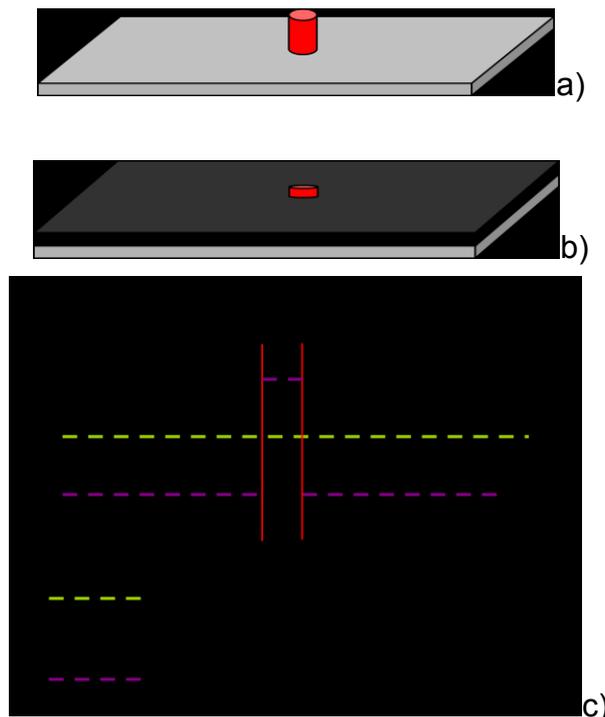


Abbildung 125: Schema elektrisch leitender Defekt und Stromdichte: a) elektrisch leitender Defekt (rot) auf Substrat (grau), b) Substrat während Beschichtung (schwarz), c) Verteilung Stromdichte während Beschichtung

Dadurch kommt es zu einer lokalen Erhöhung der Beschichtungsrate, was zu einer Ausbildung solcher Defekte führen könnte. Eine geeignete Nachweismethode dieser Theorie wurde noch nicht gefunden.

Eine effiziente Vermeidung dieser Defekte ist basierend auf obiger Theorie schwer möglich. Die PACVD-Technik wird in industriellen Anlagen umgesetzt die immer einen gewissen Grad an Verunreinigung aufweisen. Durch eine Erhöhung der Schichtdicke konnte die schädigende Wirkung dieser und aller anderen im Kapitel 4.5.3 beschriebenen Defekte wirkungsvoll reduziert werden.

Bei den Messungen der Stromdichte-Potential-Kurven musste auf die Probenvorbereitung ein spezielles Augenmerk gelegt werden. Das Aufkleben der Elektrolytbecher ist auf der hydrophoben Oberfläche der DLC Schicht nicht einfach realisierbar. Weiters ist die Oberfläche der Proben von einer elektrisch isolierenden Schicht überzogen. Die Anschlüsse der Arbeitselektrode dürfen nicht direkt an die DLC-Schicht angebracht werden. Es muss eine elektrisch leitende Kontaktierung mit dem Substrat geschaffen werden (Schleifen).

Durch die niedrigen gemessenen Ströme kam es zum Teil zu hohen Schwankungen des Messsignals. Die Messgrenzen des Potentiostats waren für diese Proben fast erreicht.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Durch die durchgeführten Untersuchungen konnte das Potential von Nitrieren, Nitrieren und Oxidieren und DLC-Beschichten in Bezug auf Korrosionsbeständigkeiten aufgezeigt werden. Eine Gegenüberstellung der Salzprühergebnisse der einzelnen Versuche ist in Abbildung 126 dargestellt.

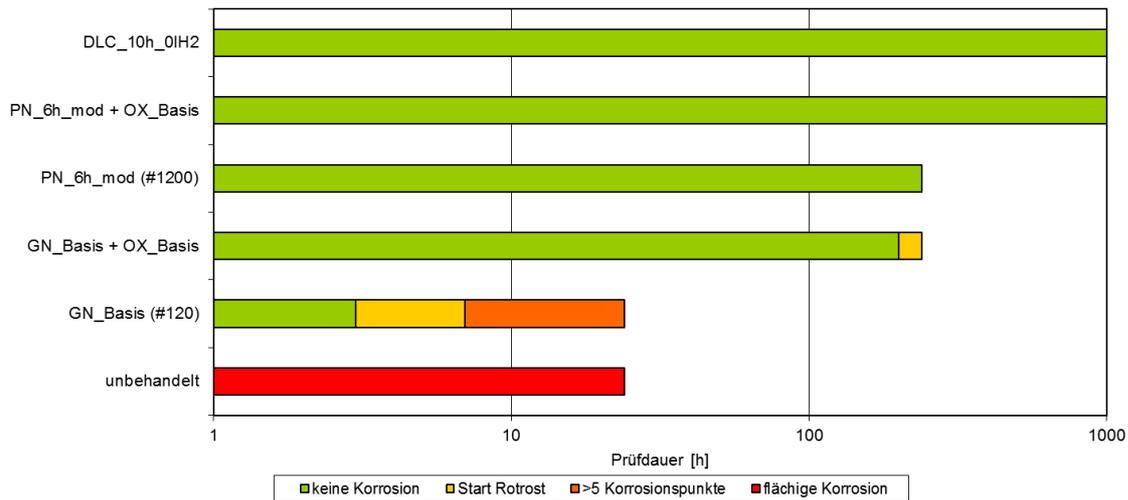


Abbildung 126: Gegenüberstellung der Ergebnisse des Salzsprühtests unterschiedlich behandelter 50CrMo4 Proben

Die Gegenüberstellung der Stromdichte-Potential-Kurven von unterschiedlich behandelten 50CrMo4 Proben ist in Abbildung 127 zu sehen.

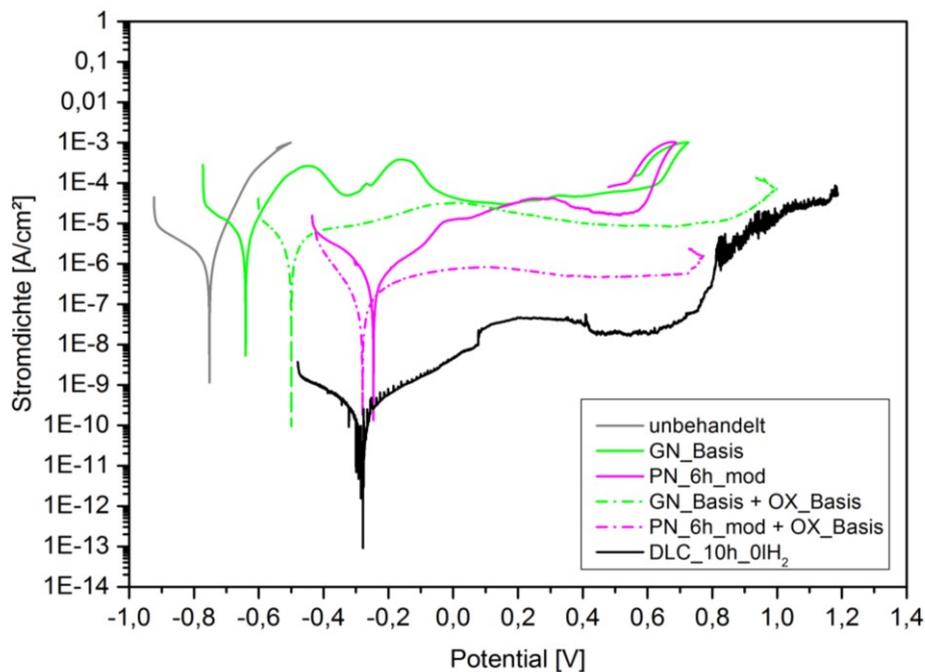


Abbildung 127: Gegenüberstellung von Stromdichte-Potential-Kurven unterschiedlich behandelter 50CrMo4 Proben

Durch das Nitrieren kann der Widerstand gegen neutrale, salzhaltige Medien verbessert werden. Es wurde beim Plasmanitrieren 240h im Salzsprühtest ohne Korrosionserscheinungen gemessen. Beim Gasnitrieren ist die erreichbare Korrosionsbeständigkeit um den Faktor 10 kleiner. Die Gründe dafür dürften die Ausbildung des Porensaums und damit verbunden eine ungleichmäßige Ausbildung von Passiv Schichten sein. Gefundene nichtmetallische Einschlüsse, in diesem Fall Mangansulfid, beeinflussten beim Gasnitrieren die Ergebnisse deutlich. Beim Plasmanitrieren ist der Einfluss durch die Oberflächenbearbeitung deutlich höher als ein Einfluss durch nichtmetallische Einschlüsse.

Beim Oxidieren werden die Einflüsse durch nichtmetallische Einschlüsse fast vernachlässigbar. Bei diesem Verfahren ist die richtige Verbindungsschicht als Ausgangspunkt für die Oxidation und die Oxidationsparameter der maßgebliche Einflussfaktor. Durch den Nachweis, dass Stickstoff und Kohlenstoff während der Oxidation von gesättigten ϵ -Nitrid frei werden, konnte ein wesentlicher Beitrag in Bezug auf das Verständnis von Korrosionsvorgängen in Oxidschichten gewonnen werden.

Das DLC-Beschichten kann die Korrosionsbeständigkeit nochmals um fast den Faktor 10 gegenüber Nitrieren und Oxidieren verbessern. Der Widerstand von Kohlenstoffschichten gegenüber korrosiven Medien ist durch das hohe Eigenpotential und den hohen elektrischen Widerstand der Beschichtung begünstigt. Defekte wie Einschlüsse oder ungleichmäßiges Schichtwachstum beeinflussen die Qualität der Schicht bei den Korrosionsuntersuchungen. Die Ursache einzelner Defekte ist nicht restlos geklärt. Es gibt Ansätze, die in zukünftigen Arbeiten möglicherweise aufgegriffen und näher untersucht werden könnten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein Werkstoff, der nur geringsten Widerstand gegenüber korrosivem Angriff aufweist, durch relativ kostengünstige Wärmebehandlungsverfahren veredelt werden kann und dadurch einen sehr hohen Widerstand gegenüber Korrosion aufweisen kann. Es sollen folgende Rahmenbedingungen erfüllt sein:

- martensitisches, feines Grundgefüge
- Oberfläche frei von Verunreinigungen oder plastischer Verformung
- Verbindungsschichtdicke $>15\mu\text{m}$
- Verbindungsschicht mit durchgängigem ϵ -Nitrid
- $R_a < 0,2\mu\text{m}$ und $R_z < 2\mu\text{m}$
- Oxidschichtdicke $1\mu\text{m} < x < 2\mu\text{m}$
- geringer Anteil an nichtmetallischen Einschlüssen
- DLC Schichtdicke $>15\mu\text{m}$

7 LITERATUR

- [1] H. J. Bargel, Werkstoffkunde, 6. Auflage, Düsseldorf, VDI Verlag (1994)
- [2] A. Eckert, Randschichtmorphologie und dynamisches Verhalten von salzbadnitrocarburierten und nachfolgend variiert abgekühlten Prüflingen aus Stahl und Gußeisen mit Kugelgraphit, Dissertation, Technische Universität Berlin (1989)
- [3] M. Merkel, Taschenbuch der Werkstoffe: Grundlagen und Beispiele mit 134 Tabellen, 4. Auflage, Köln, Fachbuchverlag (1994)
- [4] H. J. Spies, S. Böhmer, Beitrag zum kontrollierten Gasnitrieren von Eisenwerkstoffen, Härtereitechnische Mitteilungen 39 (1984) 1-6
- [5] K. Mädler, Einfluß des austenitischen und ferritischen Nitrocarburiens von Stahl auf die Randschichtmorphologie und das dynamische Verhalten unter inerten und korrosiven Bedingungen. Dissertation, Technische Universität Berlin (1995)
- [6] DIN EN 10052, Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, 1994-01
- [7] R. Jonck, G. Kunze, Gefügeausbildung und Härte der Verbindungs- und Diffusionsschicht bad- und gasnitrierter Werkzeugstähle, Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung 73 (1978) 213-220
- [8] H. A. Wridt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger, The Fe-N (Iron – Nitrogen)-System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8 (1987) 355-377
- [9] J. Slycke, Thermodynamics of Carbonitriding and Nitrocarburing Atmospheres and the Fe-N-C Phase Diagram, in: Tagungsband Nitrieren und Nitrocarburiere, 24-26.04.1996, Weimar, Deutschland, AWT, Bremen, 5-13
- [10] H. Wiegand, M. Koch, Das Verhalten gas- und salzbadnitrierter Stähle bei Wechselbeanspruchung, Härtereitechnische Mitteilungen 13 (1959) 77-101
- [11] F.K. Naumann, G. Langenscheid, Das Aufstick- und Aufkohlungsvermögen von Ammoniak – Kohlendioxid – Wasserstoff – Gemischen, Archiv für das Eisenhüttenwesens 36 (1965) 583-590
- [12] S. Pietzsch, Beitrag zu den Einflussgrößen beim Gasnitrieren auf den Aufbau der Verbindungsschicht unter besonderer Berücksichtigung ihrer Porosität, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg (1996)
- [13] R. Hofmann, E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburiere, Härtereitechnische Mitteilungen 51 (1996) 162 – 169
- [14] A. Fry, The theory and practice of nitrogen case hardening, Journal of the Iron and Steel Institute 135 (1932) 191-192
- [15] M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens, und Gas- und Salzbadnitrocarburiere, Härtereitechnische Mitteilungen 47 (1992) 5-13
- [16] Hong Du, Gaseous Nitriding and Nitrocarburation – Thermodynamics and Kinetics, Dissertation, Technische Hochschule Stockholm (1994)
- [17] R. Wiedemann, H. Oettel, D. Bergner, Ungewöhnliche Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren Al-legierter Stähle und ihre Ursachen. Härtereitechnische Mitteilungen 46 (1991) 301–307

- [18]. V. O. Homerberg, J. P. Walsted, A Study of the Nitriding Process Part 1, ASST Nitriding Symposium (1929) reprinted in Source Book on Nitriding, American Society for Metals (1977) 56–99.
- [19] J. Slycke, L. Sproge, Kinetics of the gaseous nitrocarburising process, Surface Engineering 5 (1989) 125–140
- [20] E. J. Mittemeijer, J. Slycke, Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburizing atmospheres, Surface Engineering 12 (1996) 152–162
- [21] H. Pedersen, T. L. Christiansen, M. A. J. Somers, Nitrocarburising in ammonia-hydrocarbon gas mixtures, Journal of Heat Treatment and Materials 66 (2011) 76-81
- [22] R. Hong Du, M. A. J. Somers, J. Agren, Microstructural and compositional evolution of compound layers during gaseous nitrocarburizing; Metallurgical and Materials Transactions A 31 (2000) 195-211
- [23] K. M. Winter, S. Hoja, H. Klümper-Westkamp, Controlled nitriding and nitrocarburizing – state of the art, Journal of Heat Treatment and Materials 66 (2011) 68-75
- [24] E. J. Mittemeijer, J. T. Slycke, Die thermodynamischen Aktivitäten von Stickstoff und Kohlenstoff, verursacht von Nitrier- und Carburieratmosphären, Härterei Technische Mitteilungen 50 (1995) 114 - 125
- [25] B. Edenhofer, W. Lerche, Prozessüberwachung und -steuerung zur gezielten Schichterzeugung beim Nitrieren und Nitrocarburieren, Härterei Technische Mitteilungen 52 (1997) 21-27
- [26] J. T. Slycke, L. Sproge, On the Mechanisms of gaseous nitriding and nitrocarburising, in Tagungsband "Nitrieren und Nitrocarburieren" 10-12. April 1991, Darmstadt, Deutschland, AWT Bremen, 9-23
- [27] R. Hoffmann, E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Die Steuerung von Nitrier- und Nitrocarburierprozessen, Härterei Technische Mitteilungen 51 (1996) 348 - 354
- [28] J. Kunze, Thermodynamische Gleichgewichte im System Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff, Härterei Technische Mitteilungen 51 (1996) 348-354
- [29] W. Lerche, A. Spengler, S. Böhmer, Kurzzeitgasnitrieren - Verfahren und Ergebnisse, Freiburger Forschungshefte B185, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1976) 27-35
- [30] Lachtin Ju., D. Kogan Ja, H. J. Spies, S. Böhmer, Theorie und Technologie des Nitrierens Verlag Metallurgia Moskau (1991) 83-89
- [31] E. Lehrer, Über das Eisen- Wasserstoff- Ammoniak- Gleichgewicht, Zeitschrift für Elektrochemie 36 (1930) 383 - 392
- [32] M. Hanke, "Steady state" beim Gasnitrieren, in: Tagungsband Nitrieren, 10-12. April 2002, Aachen, Deutschland, AWT Bremen, 307-317
- [33] J. Kölbl, Die Nitridschichtbildung bei der Glimmentladung, Forschungsbericht des Landes NRW, Nr. 155, Köln, Opladen, Westdeutscher Verlag (1965)
- [34] H. Vilhelmi, S. Strämke., H. C. Pohl, Nitrieren mit gepulster Glimmentladung, Härterei Technische Mitteilungen 37 (1982) 263-310
- [35] S. Sträke, W. Stein, Pulsation improves results in plasma nitriding, Wire World International, 26 (1984)
- [36] M. Hudis, Study of Ion nitriding, Journal of Applied Physics 44 (1973) 1489 - 1496

- [37] T. Lampe, S. Eisenberg, G. Laudien, Verbindungsschichtbildung während der Plasmanitrierung und Nitrocarburierung, in: Tagungsband "Nitrieren und Nitrocarburieren", 10-12. April. 1991, Darmstadt, Deutschland, AWT, Bremen, 39-57
- [38] J. Betzold, G. Laudin, S. Strämke, U. Huchel, Pulsplasmanitrieren von Nockenwellen in der Fertigung, Härtereitechnische Mitteilungen 49 (1994) 186 - 190
- [39] U. Huchel, S. Strämke, Moderne Anlagenkonzepte für das Pulsplasmanitrieren, in: Tagungsband Nitrieren - Stickstoff im Randgefüge metallischer Werkstoffe, 10-12.04.2002, Aachen, Deutschland, AWT, Bremen, 225-229
- [40] S. Strämke, Einführung in die Plasmawärmebehandlung, Eltro GmbH, Baesweiler, Deutschland (2001)
- [41] W. Burger; P. Reichert, J. Ziese, Einfluss verschiedener Abkühlatmosphären beim Gasnitrocarburieren auf den Verbindungsschichtaufbau, Härtereitechnische Mitteilungen 47 (1992) 331
- [42] U. Ebersbach, Lochfraßbeständigkeit von oxidierten Verbindungsschichten in Abhängigkeit vom (N+C) Gehalt der ϵ -Phase, Härtereitechnische Mitteilungen 54 (1999) 241-248
- [43] G. Wahl, Salzbadnitrocarburieren nach dem QPQ - Verfahren, VDI-Z Integrierte Produktion 21(1984) 811-818
- [44] H. J. Spies, H. P. Winkler, B. Langenhan, Zum Korrosions- und Verschleißverhalten von ϵ -Nitridschichten auf Stählen, Härtereitechnische Mitteilungen 44 (1989) 75-82
- [45] H. J. Spies, F. Vogt, M. Svensson, Einfluss des Nitrierens auf die Beständigkeit von Warmarbeitsstählen gegenüber thermischer Ermüdung und Metallangriff, Neue Hütte 28 (1983) 281 - 287
- [46] U. Ebersbach, S. Friedrich, T. Nghia, H. J. Spies, Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an gasoxinitriertem und salzbadnitrocarburiertem Stahl in Abhängigkeit vom Aufbau der Nitrierschicht. Härtereitechnische Mitteilungen 46 (1991) 339-349
- [47] H. P. Winkler, H. J. Spies, T. Schubert, Korrosionsverhalten nitrierter Eisenwerkstoffe, Freiburger Forschungshefte B262 (1987) 49-54
- [48] G. Wahl, Anwendung der Salzbadnitrocarburierung bei kombinierter Verschleiß- und Korrosionsbeanspruchung. Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung 77 (1982) 501-506
- [49]. M. L. Doche, V. Meynie, H. Mazille, C. Deramaix, P. Jacquot, Improvement of the corrosion resistance of low-pressure nitrided and post-oxidised steels by a polymer impregnation final treatment, Surface Coatings Technology 154 (2002) 113-123
- [50] P. Steyer, I. P. Milletl, H. Mazille, J. P. Peyre, P. Jaquot, D. Hertz, Influence of post treatments on corrosion behavior of gas nitrocarburised steels, Surface Engineering 19 (2003) 173-178
- [51] A. Basu, I. Manna, Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel grade by plasma nitriding, Materials letters 17-18 (2008) 3117-3120
- [52] H. H. Strehlow, Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results. Werkstoffe und Korrosion 35 (1984) 437-448
- [53] H.-J. Engell, G. Herbsleb: Untersuchungen über die Lochfraßkorrosion des passiven Eisens in chlorionenhaltiger Schwefelsäure. Werkstoffe und Korrosion 17 (1966) 365-376
- [54] W. R. Fischer: Zur Theorie des Lochfraßbeständigkeit und Einwirkung eines Zentrifugalfeldes auf die Lochfraßkorrosion von 18-8-Chrom-Nickel-Stählen. Technische Mitteilungen Krupp 17 (1959) 137-146

- [55] G. J. Fowler, XXIX - Iron Nitride, *Journal of the chemical society* 79 (1901) 285-299
- [56] V. G. Revenko, G. P. Chernova, Parshutin, N. D. Bogashkina, P. N. Tomashov u.a. Vlinije parametrov procesa asotirovaja v elektrolitje na zashitnuje svojstva konverzionnich pokrutjii. *Zashchita Metallov* 24 (1989) 204 - 210
- [57] S. Friedrich, Korrosionsverhalten gasoxinitrierter Oberflächen des Stahles 20MnCr5 in Abhängigkeit vom strukturellen und morphologischen Aufbau der Verbindungsschicht. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg 1995
- [58] B. Finnern, Die Prüfung badnitrierter Bauteile, *Härterei Technische Mitteilungen* 20 (1965) 50-58
- [59] C. Razim, Über Möglichkeiten und Grenzen der Badnitrierbehandlung von Baustählen, *Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung* 62 (1967) 439-447
- [60] B. Prenosil, Einige neue Erkenntnisse über das Gefüge von um 600°C in der Gasatmosphäre carbonitrierter Schichten, *Härterei Technische Mitteilungen* 28 (1973) 157-164
- [61] R. Jonck, Poren und Blasen in der Randschicht wärmebehandelter Bauteile, *Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung* 76 (1981) 434-440
- [62] W. Schröter, R. Russev. K. Ibendorf, E. Vatev, Beitrag zur Aufklärung der Morphologie nitridhaltiger Schichten, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt* 24 (1982) 786-794
- [63] M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Compound layer growth on nitrocarburizing, *Surface Engineering* 3 (1987) 123-137
- [64] F. Hoffmann, H. Kunst, H. Klümper-Westkamp, D. Liedtke, E. J. Mittemeijer, E. Rose, K. Zimmermann, Stand der Kenntnisse über die Porenentstehung bei Nitrieren und Nitrocarburieren, in: Tagungsband "Nitrieren und Nitrocarburieren" 10-12.04.1991, Darmstadt, Deutschland, AWT, Bremen, 105-113
- [65] J. Matauschek, H. Trenkler, Neue Erkenntnisse über den Aufbau und die Porigkeit der beim Badnitrieren erzeugten Verbindungsschicht, *Härterei Technische Mitteilungen* 32 (1977) 177-181
- [66] C. Dawes, Nitrocarburizing and its influence on design in the automotive sector, *Surface Engineering* 7 (1991) 29-43
- [67] D. Liedtke, Bedeutung poröser Verbindungsschichten für die technische Anwendung, in: Tagungsband "Nitrieren und Nitrocarburieren" 10-12.04.1991, Darmstadt, Deutschland, AWT, Bremen, 114 -121
- [68] T. Bell, Ferritic nitrocarburizing. *Heat Treatment Metals* 2 (1975) 39-49
- [69] T. Bell, *ASM handbook - vol. 4 - heat treating*, ASM International, Ohio, (1994), 425-436
- [70] J. M. O'Brine, D. Goodman, *ASM handbook - vol. 4 - heat treating*, ASM International, Ohio, (1994), 421-428
- [71] M. Ebrahimi, M. Heydarzadeh Sohi, A. Honarbakhsh Raouf, F. Mahboubi, Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behavior of AISI 4140 steel before and after oxidation, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 261 - 266
- [72] J. M. Hong U, Y. R. Cho, D. J. Kim, J. M. Baek, K. H. Lee, Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer, *Surface and Coatings Technology* 131 (2000) 548 - 552
- [73] F. Borgioli, E. Galvanetto, A. Fossati, T. Bacci, Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel, *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 61-66

- [74] J. J. Senkevich, D. A. Jones, I. Chatterjee, Measuring the growth of oxide films on low carbon steel at 500°C by impedance spectroscopy, *Corrosion Science* 42 (2000) 201
- [75] J. Rezac, I. E. Klein, J. Yahalom, Structure and corrosion resistance of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures, *Applied Surface Science* 108 (1997) 159
- [76] M. Ebrahimi, M. Heydarzadeh Sohi, A. Honarbakhsh Raouf, F. Mahboubi, Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behavior of AISI 4140 steel before and after oxidation, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 261 – 266
- [77] I. Lee, Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135, *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) 669 – 674
- [79] S. Hoppe, Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing, *Surface and Coatings technology* 98 (1998) 1199 - 1204
- [80] E. Alireza, S. Mahmoud Heydarzadeh, R.. Jafar, M. Farzad, Effect of treating atmosphere in plasma post-oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel, *Vacuum* 82 (2008) 346-351
- [81] A. C. Rovani, A. E. Crespi, V. Sonda, F. Cemin, F. G. Echeverrigaray, C. L. G. Amorim, R. L. O. Basso, J. R. Baumvol, C. A. Figuero, Plasma post-oxidation mechanisms of nitrided ferrous alloy, *Surface and Coating Technology* 205 (2011) 3422-3428
- [82] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Eigenspannungen in Oxidschichten auf Eisennitridschichten, *Härtereitechnische Mitteilungen* 47 (1992) 326-331
- [83] M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Oxidschichtbildung und gleichzeitige Gefügeänderung der Verbindungsschicht, *Härtereitechnische Mitteilungen* 47(1992) 169-174
- [84] W. Jiqiang, Y. Xuemei, L. Hu, H. Jing, A study of the influence of plasma post-oxidizing on the corrosion resistance, *Vacuum* 111 (2015) 110-113
- [85] E. J. Mittemeijer, P. F. Colijn, Oberflächenoxidation von Nitridschichten, *Härtereitechnische Mitteilungen* 40 (1985) 77-79
- [86] L. Yang, W. Liang, Z. Dandan, S. Lie, Improvement of corrosion resistance of nitrided low alloy steel by plasma post-oxidation, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4149-4152
- [87]. H. Schmellenmeier, Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre, *Experimentelle Technik der Physik* 1 (1953) 49-68
- [88]. S. Eisenberg, R. Chabot, Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon, *Journal of Applied Physics* 42 (1971) 2953 - 2956
- [89]. L. Holland, S. M. Ojha, Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an r.f. target in a butane plasma, *Thin Solid Films* 38 (1976) L17 - L19
- [90]. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, F. J. Sansalone, Ion-beam-deposited polycrystalline diamond like films, *Applied Physical Letters* 29 (1976) 118-120
- [91] C. E. Mortimer, *Basiswissen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, 445-455
- [92]. J. Robertson, Amorphous Carbon, *Advanced Physics* 35 (1986) 317-374
- [93] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Material Science and Engineering R*. 37 (2002) 129 - 281
- [94] W. Jacob, W. Moller, On the structure of thin hydrocarbon films, *Applied Physics Letters* 63 (1993) 1771-1773
- [95] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, Structural effect on electronic sputtering of hydrogenated amorphous carbon, *Material Science Forum* 52 (1990) 41-70

- [96] J. Robertson, Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, *Diamond Related Materials* 3 (1994) 361-368
- [97] K. Bewilogua, I. Bialuch, H. Ruske, K. Weigel; Preparation of a-C:H/a-C:H:Si:O and a-C:H/a-C:H:Si multilayer coatings by PACVD, *Materials and Design* 31 (2010) 4432-4437
- [98] K. Nakayama, Triboemission of electrons, ions, and photons from diamond like carbon films and generation of tribomicroplasma, *Surface Coating Technologies* 188–189 (2004) 599–604
- [99] H. Tsai, D. G. Bogy, Characterization of diamond like carbon films and their application as overcoat on thin-film media for magnetic recording, *Journal of Vacuum Science and Technology A5* (1987) 3287–3312
- [100] M. Yatsuzuka, J. Tateiwa, H. Uchida, Evaluation of pinhole defect in DLC film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition, *Vacuum* 80 (2006) 1351–1355
- [101] M. Yamashita, H. Uchida, Evaluation of pinhole defect in DLC film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition, *Advanced Applied Plasma Science* 2 (1991) 381–388
- [102] P. Panjan, M. Cekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, Growth defects in PVD hard coatings, *Vacuum* 84 (2010) 209–214
- [103] M. Cekada, P. Panjan, D. Kek-Merl, M. Panjan, G. Kapun, SEM study of defects in PVD hard coatings, *Vacuum* 82 (2008) 252–256
- [104] B.J. Kooi, M. A. J. Somers, R. Jutte, E.J Mittemeijer, On the oxidation of α -Fe and ϵ -Fe₂N_{1-z} II. Residual strains and blisters in the oxide layer, *Oxidation of Metals* 48 (1997) 111 - 128