

Vermeidung von Sperrschichten auf zu nitrierenden Bauteilen - eine Anleitung zum Handeln

FA Nitrieren und Nitrocarburieren, 19.1.2015



*T. Blum*¹⁾, *R. Braun*²⁾, *M. Chaban*¹⁾, *U. Huchel*³⁾, *H. Klümper-Westkamp*⁴⁾

- 1) ZF Friedrichshafen AG
- 2) BURGDORF GmbH & Co. KG
- 3) ELTRO GmbH
- 4) Stiftung Institut für Werkstofftechnik

1. Einleitung

Die Ursachen für Abweichungen in der Härte, der Härtetiefe, der Verbindungsschichtdicke oder im Maß- und Formänderungsverhalten nach dem Nitrieren und Nitrocarburieren können sehr vielfältig sein.

Im Bild 1 ist die eine ungleichmäßige Nitrierschichtausbildung auf einer Welle zu sehen, die aus dem Stahl X2NiCoMo18-9-5 hergestellt wurde. An einigen Stellen fehlt die Nitrierschicht vollständig, und es war nicht zum gewünschten Härteanstieg gekommen.



Bild 1 Störung im Aufbau der Nitrierschicht durch Passivierung

Eine häufige Fehlerquelle liegt darin begründet, dass dem Wärmebehandler die Teilvergeschichte nicht bekannt ist, er folglich nicht weiß, wie er am besten reinigen soll, oder dass vorgeschaltete Prozessschritte geändert wurden. So ist es möglich, dass Kühlschmierstoffe von der mechanischen Bearbeitung beim Waschen nicht vollständig beseitigt werden und den Nitrierprozess behindern. Andere Ursachen können in nicht bekannten Wechselwirkungen im Waschprozess selbst liegen, auch wenn der Reiniger auf die Fertigungshilfsmittel optimal abgestimmt ist. Beim Beispiel in Bild 1 lag die Ursache in nicht optimalen Spül- und Trocknungsschritten. Waschmittelrückstände konzentrierten sich an der Unterseite der Welle und trockneten ein, so dass sich so eine wirksame Passivschicht ausbilden konnte.

Um nach dem Nitrieren und Nitrocarburieren die gewünschten Eigenschaften zu garantieren, sind ganz bestimmte Anforderungen an das Bauteil, den Herstellungsprozess und an den Nitrierprozess zu stellen. Saubere, rückstandsfreie, metallisch blanke Oberflächen sind Grundvoraussetzungen für einen erfolgreichen Nitrierprozess. Es dürfen keine Sperrschichten auf den Bauteilen und Werkzeugen sein, die den Diffusionsprozess behindern. [1]

Derartige Sperrschichten können praktisch in jedem Fertigungsschritt entstehen. Im Folgenden wird zunächst eine fiktive Prozesskette vorgestellt. Fertigungshilfsstoffe, Konservierungs- und Reinigungsschritte werden beispielhaft angeführt. Änderungen in der Prozesskette können einen signifikanten Einfluss auf das Nitrierergebnis haben, die Wechselwirkungen sind mitunter sehr komplex und nicht sofort zu erkennen.

Im Abschnitt 3 werden die Zusammenhänge zwischen Herstellungsprozess, Reinigung und Nitrierergebnis weiter vertieft und es wird versucht eine Anleitung zur Auswahl geeigneter Reiniger und Reinigungsverfahren zu geben. Abschließend werden die Ausführungen anhand von konkreten Fallbeispielen belegt und zusammengefasst.

2. Mögliche Kontaminationen und Reinigungsschritte in einer Prozesskette

Es sollen Bauteile aus einem Rohmaterial hergestellt werden. Nach der Vorbearbeitung durch Sägen und Drehen werden die Teile vergütet, endbearbeitet (drehen) und abschließend nitriert. Die Arbeitsschritte mechanische Bearbeitung und Vergüten werden vom Produzenten P2, das Nitrieren wird vom Produzenten P3 realisiert.

Um auch den durchaus bedeutenden Einfluss eines möglichen, vorgeschalteten Umformschrittes zu berücksichtigen, ist ein weiterer Produzent P1 in der Tabelle mit aufgeführt. Grundsätzlich soll die Tabelle einen Eindruck verschaffen, woher Einflüssen stammen können. Je nach Bauteil und Fertigungskette werden einige der aufgelisteten Fertigungsschritte übersprungen oder auch andere hinzugenommen. Im Einzelfall ist es ratsam, immer die aktuelle Prozesskette zu analysieren.

Fertigungsschritt			mögliche Kontaminationen nach dem Fertigungsschritt
Anlieferzustand			Rost
Produzent P1	mechanische Fertigung	1. Umformung	Hilfstoffe der Umformung: Ziehmittelträger, Ziehmittel,...
Transport			Rost, Schmutz aus der Umgebung bei langer Liegezeit
Produzent P2	mechanische Fertigung	2. Vordrehen	Kühlschmierstoff, Späne
		3. Reinigen	Reinigerrückstände, Konservierungsmittel A
		4. Vergüten	Zunder, eingebrannte Rückstände, Öl, pass. Oxidschichten
		5. Fertigbearbeitung	Kühlschmierstoff, Späne, Reaktionsschichten
		6. Reinigen	Reinigerrückstände, Wasserbegleiter, Konservierungsmittel A
		7. Lagern	Konservierungsmittel B
Transport			Rost, Umgebungs- und Verpackungseinfluss
Produzent P3	Nitrieren	8. Reinigen	Reinigerrückstände, Konservierungsmittel B
			Schmutz aus der Umgebung bei langer Liegezeit
		9. Nitrieren	Ruß, Ofenkontaminationen, Abdeckpastenrückstände

Tabelle 1 Mögliche Kontaminationen in verschiedenen Fertigungsschritten

Der Produzent P3 erhält die Teile in der Regel nach 5 - 10 Arbeitstagen, die Teile haben die Fertigungsschritte 2 bis 6 durchlaufen. Auf diesen Zustand hat er seinen Reinigungsprozess und den Reiniger abgestimmt.

Nun kommt es vor, dass in Folge fehlender Lieferabrufe Teile beim Produzenten P2 über eine längere Zeit liegen bleiben und deshalb langzeitkonserviert werden. Ist der Reinigungsprozess vom Produzenten P3 auf diesen Anlieferzustand nicht abgestimmt, kann das nicht vollständig beseitigte Langzeitkonservierungsmittel B Abweichungen im Nitrierergebnis verursachen.

Unerwartete Abweichungen kann es auch geben, wenn die Reinigungsqualität beim Produzenten P2 (Schritt 6) sich verschlechtert hat.

In einer Prozesskette kann es eine Vielzahl von Wechselwirkungen und Abweichungen geben. Für den Wärmebehandler ist es oft schwierig einzuschätzen, welches Reinigungsverfahren und welcher Reiniger für die jeweiligen Bauteile optimal sind, zumal ihm auch oftmals die Vorgeschichte der Bauteile nicht bekannt ist. Innerhalb einer Serienproduktion gestalten sich die Randbedingungen einfacher, aber auch hier können scheinbar unwichtige Abweichungen und Änderungen große Auswirkungen haben.

Bei den Betrachtungen ist darauf zu achten, dass nicht nur die Kontamination mit Fertigungshilfsmitteln oder Konservierungsmitteln die Stickstoffaufnahme-fähigkeit eines Bauteiles oder Werkzeuges beeinflusst. Entscheidend ist ebenfalls die Beschaffenheit der Adsorptions- und Reaktionsschicht (siehe Bild 2). Aus diesem Grund ist es oft sinnvoll, zwischen den Fertigungsschritten zu reinigen, so dass Fertigungsrückstände nicht durch eine nachfolgende Bearbeitung in die Randschicht „eingearbeitet“ werden, was unter dem Einfluss erhöhter Temperaturen zusätzlich zu sehr stabilen Passivschichten führen kann.

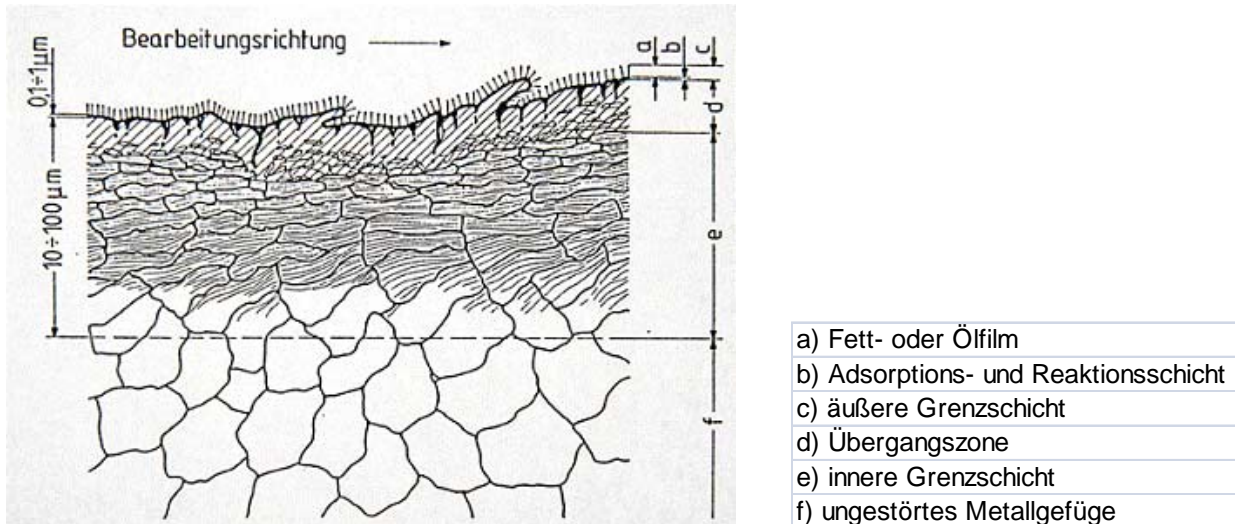


Bild 2: Grenzschicht eines bearbeiteten Werkstückes aus Stahl [2]

Die nachstehende Übersicht soll bei der Festlegung geeigneter Reinigungsprozesse helfen und aufzeigen, wie komplex die Wechselwirkungen sein können.

3. Was sollte man bei der Festlegung von Reinigungsprozessen beachten?

Bauteile und Werkzeuge kommen im Laufe der Fertigung mit den verschiedensten Medien in Berührung. Als Kontaminationen auf der Oberfläche können auftreten:

- Kühlschmierstoffe
 - *Bearbeitungsöle*
 - *Emulsionen*
 - *Lösungen*
- Betriebsstoffe von Maschinen und Anlagen
- Phosphatierungsschichten
- Graphit, Seifen, Pigmente (Umformprozessen)
- Bauteilreinigung in Härtereien
- Korrosionsschutzmittel, Wachse, Fette
- Formsand (Gieß- und Schmiedeprozesse)
- Rost
- Staub
- Metallabrieb
- Zunder
- Hautpflegemittel

In Abhängigkeit von den Kontaminationen ist ein geeigneter Reiniger auszuwählen. Es kann unterschieden werden zwischen CKW Reinigern, KW Reinigern, modifizierten Alkoholen und wässrigen Reinigern. Jeder Reiniger hat ganz spezifische Vor- und Nachteile und dementsprechende Einsatzmöglichkeiten.

Eigenschaften von CKW-Reinigern (TRI, PER, DCM)

- + nicht brennbar
- + sehr gute Lösekraft von Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen
- + gute Reinigungsleistung bei komplexen Bauteilgeometrien
- + sehr gute, fleckenfreie Trocknungseigenschaften
- + einfache Aufbereitung durch Destillation
- + buntmetallverträglich
- keine Entfernung polarer Verschmutzungen
- nicht säurestabil, Stabilisierung erforderlich
- gekapselte Anlagentechnik
- kritische Einstufung der CKW (Wassergefährdungsklasse 3)

CKW Chlorkohlenwasserstoffe

TRI Trichlorethen

PER ... Tetrachlorethen

DCM ... Dichlormethan (Methylenchlorid)

Eigenschaften von KW-Reinigern / VOC

- + sehr gute Lösekraft von Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen
- + gute Reinigungsleistung bei komplexen Bauteilgeometrien
- + gute Trocknungseigenschaften, Zurückbleiben eines dünnen Films
- + Aufbereitung durch Destillation, Siedebereich ist zu berücksichtigen
- + buntmetallverträglich
- gekapselte Anlagentechnik
- brennbar; Ex-Schutz erforderlich
- keine Eignung zur Entfernung polarer Verschmutzungen
- praktisch nicht stabilisierbar gegen Säureeintrag
- Einstufung der KW-Reiniger (Wassergefährdungsklasse 1)

VOC ... Volatile organic compounds oder flüchtige organische Verbindungen

KW ... Kohlenwasserstoffe

Eigenschaften von modifizierten Alkoholen / VOC

- + gute Lösekraft von Ölen und Fetten sowie von polaren Verschmutzungen
wie z.B. Emulsionen, Salze, Ruß, Staub
- + gute Trocknungseigenschaften
- + Aufbereitung durch Destillation ist möglich
- + gut gegen Säureeintrag stabilisierbar
- + buntmetallverträglich
- gekapselte Anlagentechnik
Vakuum/ Überwachung der Arbeitskammer
- brennbar; Ex-Schutz erforderlich
- Einstufung der modifizierten Alkohole

Eigenschaften von wässrigen Reinigern

(am häufigsten eingesetzte Reinigerart und -verfahren in der Wärmebehandlung)

- + bestehen aus Wasser, Gerüststoffen (Buildern) und Tensiden
- + nicht brennbar
- + einfache Handhabung und Dosierung
- + gute Lösekraft für polare und unpolare Verschmutzungen sowie Partikelschmutz
- + Möglichkeit zur Abstimmung auf die Anlagentechnik, die Verschmutzungsart und die Bauteilgeometrie
- + Geringere Komplexität der Anlagentechnik
- Vergleichsweise hoher Aufwand zur Kontrolle und Badüberwachung
- Verwendung von Zusatzstoffen ist erforderlich
- hoher Aufwand zur Aufbereitung von Waschlösungen
- hohe Entsorgungskosten
- Kennzeichnung

Das Reinigungsergebnis ist abhängig von der Art der Verschmutzung, der Chemie (Reiniger), Temperatur und Dauer der Reinigungsschritte, der Intensität der Beaufschlagung der Bauteile mit dem Reiniger und der konstruktiven Ausführung der Reinigungsanlage.

Einen Einfluss haben ebenfalls die Wasserqualität (bei wässrigen Reinigern), die Chargierung in der Reinigungsanlage bzw. die Lage der Teile und der Trocknungsprozess.

Hinsichtlich des Funktionsprinzips der Reinigungsanlagen kann zwischen Spritz-, Tauch- und Flutreinigung unterschieden werden.

Charakteristisch für die einzelnen Verfahren ist:

Spritzreinigung:

- Zwingende Voraussetzung für den Reinigungsvorgang ist der Zugang des Spritzstrahls auf die Bauteiloberfläche,
- Positionierung von Spritzdüsen an den Seitenwänden der Waschkammer unter Berücksichtigung der Chargierung,
- Vorsehen von Düsenstöcken an der Decke,
- Optimieren von Spritzstrahlrichtung, Düsengeometrie, Spritzdruck,
- regelmäßige Funktionsprüfung,
- Bewegen bzw. Drehen der Chargen und / oder der Düsenstöcke während des Reinigungsprozesses,
- Bedingt geeignet für die Reinigung dicht gepackter Chargen,
- Vereinzeln der Bauteile bei der Spritzreinigung im Durchlaufverfahren,
- Hohe Volumenströme ermöglichen eine bessere Reinigungsleistung als ein hoher Spritzdruck.

Tauchreinigung:

- Mehrstufige Prozessführung ggf. in Kombination mit Spritzreinigungsverfahren,
- Besonders geeignet für komplizierte Bauteilgeometrien und / oder dicht gepackte Chargen,
- Energieeintrag auf die Bauteiloberfläche durch Umwälzen der Reinigerlösung, durch Oszillieren der Charge oder durch Ultraschallunterstützung,
- Die Tauchreinigung erfordert den Einsatz schnell demulgierender Reiniger mit hoher Entfettungsleistung,
- Zur Erzielung eines guten Reinigungsergebnisses ist es zwingend erforderlich, eine gut funktionierende Ölabscheidung vorzusehen.

Flutreinigung:

- Mehrstufige Prozessführung in Kombination mit der Spritzreinigung und mittels Vakuumbeaufschlagung der Waschkammer,
- Geeignet für komplizierte Bauteilgeometrien und / oder dicht gepackte Chargen,
- Ölabscheidung vor dem Ablassen der Waschlösung aus der Reinigungskammer muss realisiert sein und funktionieren, um eine Rückfettung zu vermeiden,
- Schnellablass der Waschlösung aus der Reinigungskammer kann in Abhängigkeit der Bauteilgeometrie, der Oberflächenqualität, des Härteguts und der Chargiergestelle zu Ölanhaftungen und nachfolgenden Rückständen auf den Bauteiloberflächen führen,
- Die Flutreinigung erfordert stark demulgierende Reiniger mit hoher Entfettungsleistung und hoher Stabilität gegen die Schaumentstehung.

Um Reinigungsprozesse zu optimieren empfiehlt der FA3 sich intensiv mit der Thematik zu beschäftigen. Die Verschmutzungsart und -menge auf den Bauteiloberflächen ist in den Lohnhärtereien vor dem Nitrieren häufig nicht bekannt und meistens unterschiedlich.

Deshalb wird empfohlen, die Verschmutzungsart und deren Reinigung gemeinsam mit dem Kunden und dem Hilfsstoff- und Reinigerlieferanten zu bestimmen. Die Festlegung des bestgeeigneten Reinigers kann anhand von Vorversuchen unterstützt werden.

Die Entfernung von Bearbeitungsrückständen auf Bauteiloberflächen ist entscheidend zur fehlerfreien Durchführung thermochemischer Diffusionsprozesse. Aber auch der Reinigung sind Grenzen gesetzt, so sind eingebrannte Rückstände aus der Fertigung möglichst zu vermeiden. Bereits hier gilt es geeignete Maßnahmen zu ergreifen. (Schleifgeschwindigkeit, Anpressdrücke beim Polieren

Reinigungsprozesse müssen wie der Nitrierprozess selbst überwacht und kontrolliert werden.

Prüfschritte müssen vorab definiert und auf den jeweiligen Waschprozess abgestimmt werden.

4. Oberflächen metallischer Bauteile - Beispiele

Oberflächen metallischer Bauteile unterscheiden sich vom Grundgefüge in der chemischen Zusammensetzung, dem Gefüge und den Eigenschaften in der Regel auch nach gründlichster Reinigung. Metalle sind leicht oxidierbar - das führt zur Bildung von oxidischen Reaktionsschichten, die für die weitere Stabilität bzw. Korrosionsbeständigkeit

des Metalls verantwortlich sind - und haben zum anderen eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff und Kohlenstoff aus der Umgebung, was zur Bildung dünner Sorptionsschichten führt. Reaktions- und Sorptionsschichten bilden sich schnell neu, wenn sie entfernt wurden, etwa durch abtragende Verfahren wie Schleifen oder Beizen. Bei Raumtemperatur gebildete Reaktionsschichten sind i.a. sehr dünn (ca. 10 nm), bei erhöhten Temperaturen wachsen sie jedoch schnell um mehrere Größenordnungen (100 - 1000 nm). Aufgrund der im Verlauf der Fertigung einwirkenden Kräfte, Temperatur und chemischer Umgebung entsprechen Struktur und Gefüge der Randschicht des Bauteils nicht denen des Grundwerkstoffs. Eine verformte Grenzschicht liegt abhängig von der Art der Umformung und Zerspanung vor, die unterschiedlich ausgeprägt sein kann. Das Zusammenwirken von Kräften, Temperatur und Hilfsstoffen der Fertigung führt zwangsläufig zu Reaktionsschichten. Selbst gründlich gereinigte, technisch saubere Bauteiloberfläche sind mit einer dünnen Schicht bedeckt, die insgesamt eine andere Zusammensetzung und damit auch andere Eigenschaften als der Grundwerkstoff hat (s. Tabelle 2). Schließlich ist die Oberfläche noch von einer mehr oder weniger dicken Kontaminationsschicht bedeckt, die Öle, Fette, Späne, Staub, Korrosionsschutzmittel, kurz Rückstände aus der Fertigung, sowie schwer zu definierenden Schmutz enthält. Diese Kontaminationsschicht kann in einem Reinigungsverfahren entfernt werden.

	Dicke	Zusammensetzung	andere Eigenschaften
Umgebung			
Kontaminations-schicht	> 1 µm	Fertigungs-rückstände, Schmutz	<ul style="list-style-type: none"> •Zusammensetzung •Adhäsion, Kohäsion
Sorptionsschicht	1 nm < d < 10 nm	C- und O-reich, Wasser	<ul style="list-style-type: none"> •Grenzflächenenergie, Grenzflächenspannung
Reaktions-schicht	1 nm < d < 10 nm	Metalloxide	<ul style="list-style-type: none"> •Zusammensetzung •Topographie •Passivität
verformte Grenzschicht	> 1 µm	Grundwerkstoff	<ul style="list-style-type: none"> •Topographie •Gefüge •Eigenspannungen
Grundwerkstoff			

Tabelle 2: Aufbau einer metallischen Oberfläche nach Haase [3]

Die Bindungskräfte, die für die Adhäsion der verschiedenen Schichten verantwortlich sind, nehmen von oben nach unten, von der Kontaminationsschicht bis zum Grundwerkstoff zu. Entsprechend müssen zunehmend höhere Energien aufgebracht werden, um diese Schichten mit einem Reinigungsverfahren zu entfernen. Die sogenannten "nicht-abtragenden" Reinigungsverfahren, mit denen nur die Kontaminationsschicht entfernt (und die Sorptionsschicht modifiziert) werden kann, zeichnen sich durch geringen Energieeintrag aus. Dazu gehört das "Waschen/Entfetten" in flüssigen Reinigern. Bei hohem Energieeintrag können auch die Reaktionsschicht und die verformte Grenzschicht abgetragen werden. Letzteres kann mechanisch durch Strahlen oder Schleifen oder chemisch durch Beizen oder Elektropolieren erreicht werden.

Verformte Grenzschicht

Die Zusammensetzung der verformten Grenzschicht entspricht im Allgemeinen der des Grundwerkstoffs; Dicke, Struktur und Eigenschaften werden durch die vorgeschalteten Fertigungsschritte bestimmt. Es ist nicht auszuschließen, dass vor allem bei Umformprozessen die eingesetzten Hilfsstoffe reagieren und in die Grenzschicht eingearbeitet werden können.

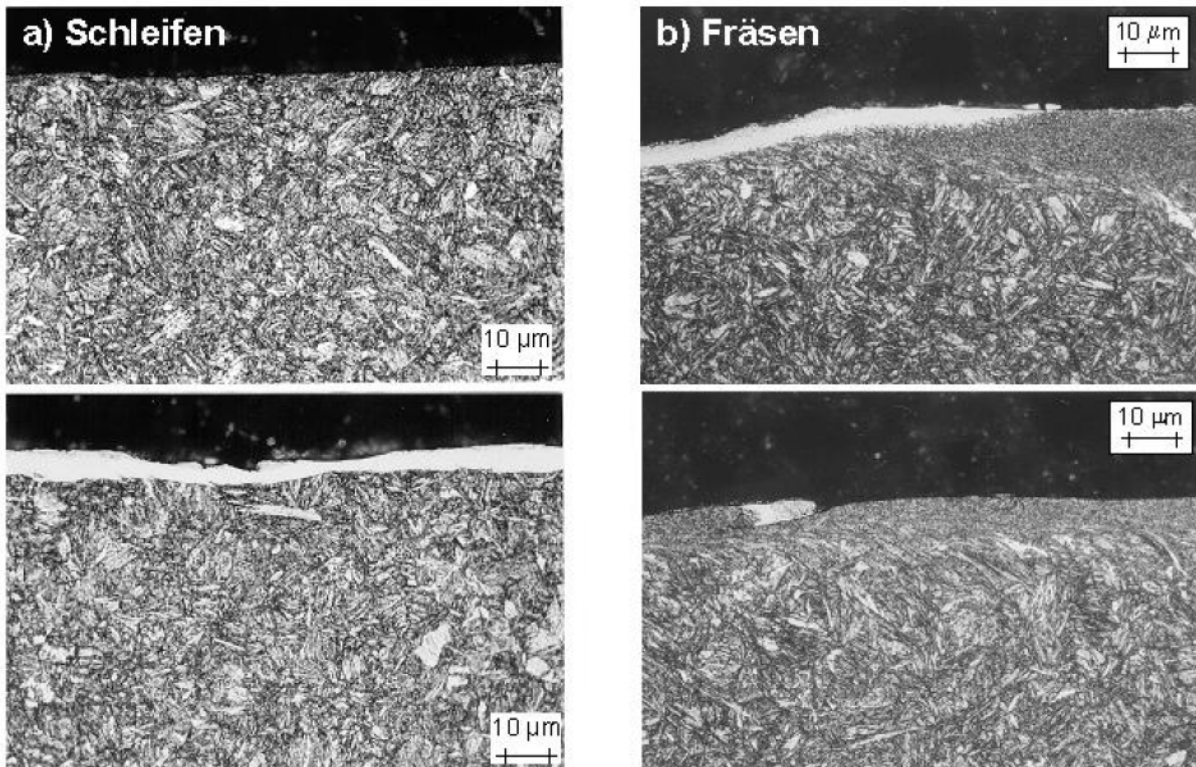


Bild 3: Gasnitrieren: Mangelhafte Verbindungsschichtausbildung auf zerspannten Oberflächen (Einsatz unterschiedlicher Schwefelzusätze zum Kühlschmierstoff) (IWT Bremen)

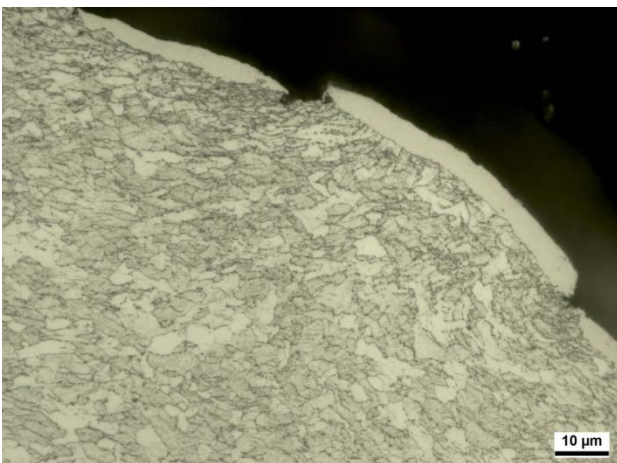


Bild 4: Unvollständige Verbindungsschichtausbildung beim Plasmanitrieren eines kaltumgeformter Stahls (IWT Bremen)

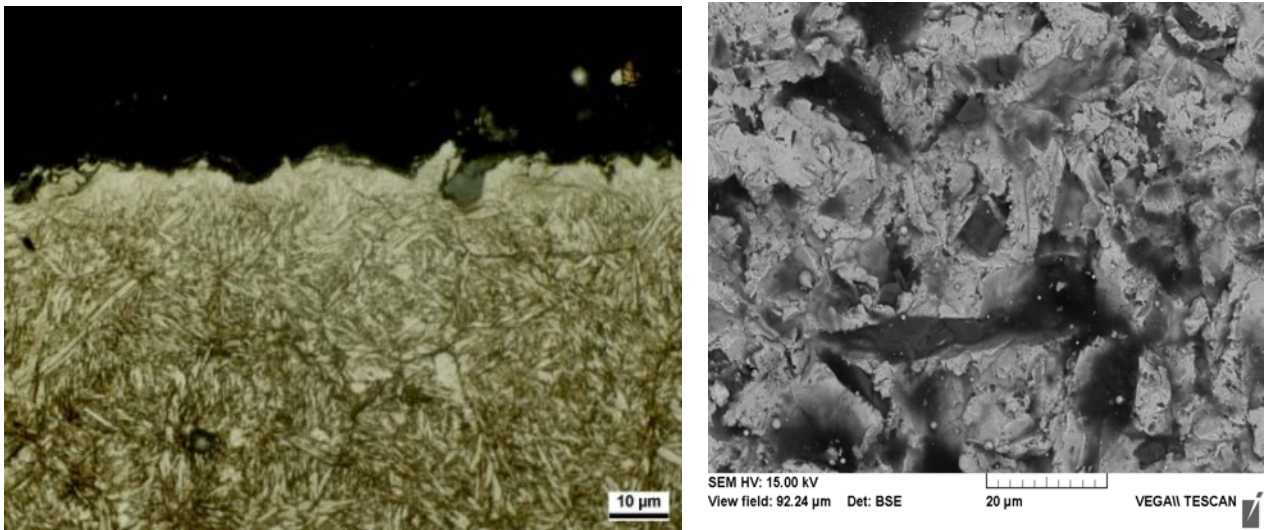


Bild 5 Behinderung der Stickstoffeindiffusion durch Strahlgutrückstände (Mikrostrahlen mit SiO₂) in der Oberfläche. Links: LiMi, Querschliff mit SiO₂ Partikel, rechts: REM, Oberfläche mit SiO₂ Partikeln (Strahlgut) in der Oberfläche (IWT Bremen)

Reaktionsschichten

Metallische Werkstoffe sind mit einer oxidischen Reaktionsschicht bedeckt, die nur wenige Nanometer dick ist und sich bereits bei niedrigen Temperaturen durch Reaktion mit Luft bildet. Oxidschichten verleihen den Stahloberflächen eine gewisse Passivität. Alle Oxidschichten sind in der Lage, je nach Umgebungsbedingungen auch Wasser einzulagern [4]. Passivschichten auf Eisenlegierungen sind verantwortlich für die Korrosionsbeständigkeit, können aber auch die Reaktivität und damit die Stickstoffaufnahme bei höheren Temperaturen in Ammoniak behindern.

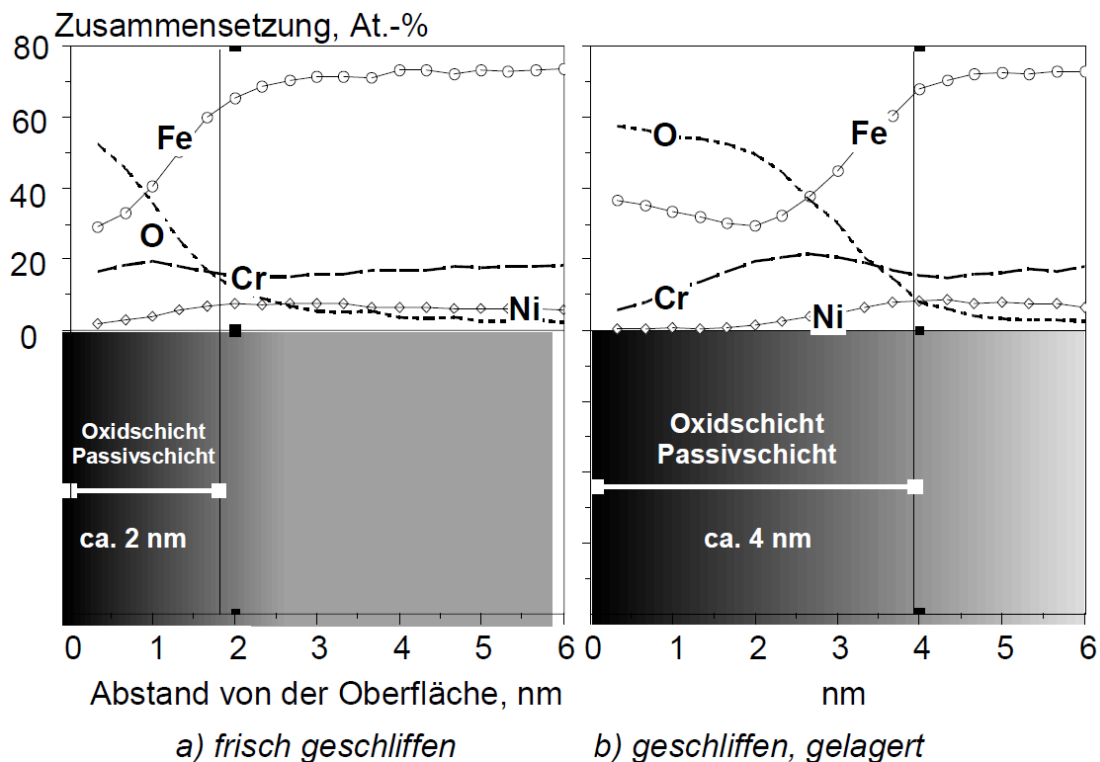
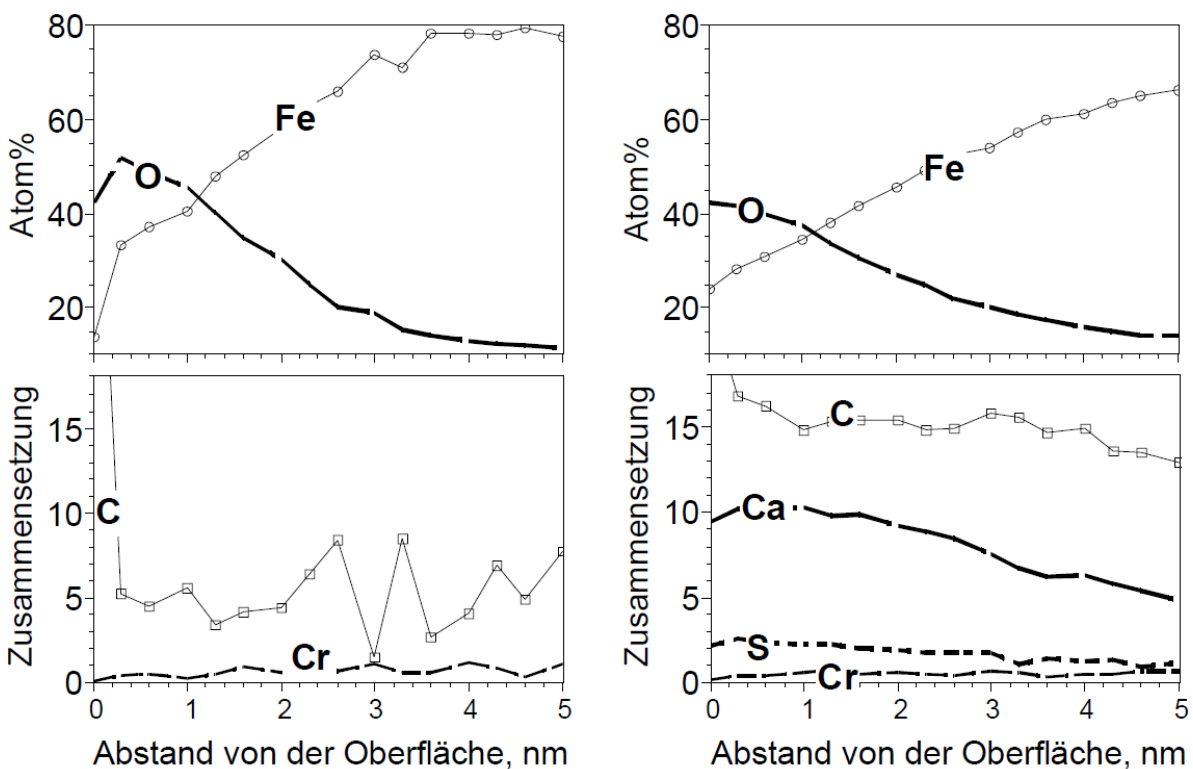


Bild 6: Passivschichten auf nichtrostendem Stahl X4CrNi18-10 (XPS-Tiefenprofile) [3]

Die Oxidschichten niedriglegierter Stähle enthalten auch Oxide der Legierungselemente; die Konzentration bzw. Verteilung der Legierungselemente kann sich deutlich vom Grundwerkstoff unterscheiden. So beruht die Passivität hochlegierter nichtrostender Stähle auf der Anreicherung von Chrom in der Reaktionsschicht. Die Oxidschicht auf nichtrostenden Stählen bildet sich nach der Zerspanung innerhalb von Minuten neu, verändert sich jedoch langsam auch noch bei Raumtemperatur und trockener, sauberer Lagerung, wie XPS-Tiefenprofile zeigen (Bild 6). Durch mehrmonatige Lagerung verdoppelte sich die Dicke der Passivschicht von 2 nm auf 4 nm Dicke. In beiden Fällen handelt es sich um wenige Monolagen; deren Einfluss beim Nitrierergebnis bemerkbar wird.

Ein anderes Beispiel zeigt das nächste Bild. Der Einsatz eines schwefelhaltigen Kühlschmiermittels beim Fräsen führt zu einer Randschicht, die auch nach intensiver Reinigung noch mit Schwefel, Calcium und Kohlenstoff angereichert ist.



a) 42CrMo4, trocken gefräst

b) 42CrMo4, schwefelhaltiger Kühlschmierstoff

Bild 7: Zusammensetzung der Reaktionsschicht nach Zerspanung und Reinigung - Nachweis von Kühlschmierstoff- und Additivkomponenten (XPS-Tiefenprofile) [3]

Es gibt weitere Erfahrungen mit dem Auftreten von Reaktionsschichten, zum Teil aus der Literatur und zum Teil direkt aus Erfahrung und Praxis. In der nachfolgenden Auflistung sind die verschiedenen Reaktanten und deren Besonderheiten aufgelistet. Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, zumal ständig neue Hilfsstoffe für die Fertigung entwickelt und eingesetzt werden, um die Leistungsfähigkeit der mechanischen Fertigung zu verbessern. Dabei können im Zusammenspiel von Werkzeugoberfläche, Fertigungshilfsmittel und Bauteilrandbereich bei den wirkenden Kräften und Temperaturen die verschiedensten Reaktionen ablaufen und Reaktionsschichten auf dem Bauteil entstehen.

- **Fettsäurederivate** bilden auf der Metalloberfläche bei milden Temperaturen und Drücken schwerlösliche Metallseifen.
- **Phosphatverunreinigungen** können thermisch zersetzt werden, ev. Eindiffusion von Phosphor, beschleunigt bei höheren Temperaturen.
- **Phosphorverbindungen** wie Phosphorsäureester und Triosphosphate (Zinkdithiophosphat, ZDP) bilden in einem Bereich von $200 < T < 800^{\circ}\text{C}$ Phosphor-Metallverbindungen.
- **Schwefelverbindungen**, wie Polysulfide, geschwefelte Fettsäureester und ZDP bilden langsam Schichten aus Metallsulfiden bei höchsten Temperaturen und Drücken, diese zersetzen sich erst oberhalb von 1000°C .
- Bei mit schwefel- und phosphorhaltigen Kühlschmiermitteln gefrästen Proben wurden **FeS** und **FeP** –Reaktionsprodukte nachgewiesen, ebenso **Na, Si, Ca, Cu, Zn** Verbindungen. Diese konnten durch Waschen nicht entfernt werden.
- Schwerflüchtige Reinigerinhaltsstoffe, Natriummetasilikat, Kaliumpolyphosphat, alk. Reiniger hemmen die Stickstoffaufnahme.
- Dünne dichte, bei niedriger Temperatur und niedrigem O_2 -Partialdruck aufgebraute Oxidschichten können sehr passiv wirken.

Sorptionsschichten

Die Sorptionsschicht ist reich an den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff, die aus der Umgebung aufgrund ihrer hohen Affinität zu Metallen adsorbiert werden. Man unterteilt sie in die Chemisorptionsschicht, wenige fest gebundene Monolagen mit sehr negativer Adsorptionenthalpie, die in die Physisorptionsschicht, die größenordnungsmäßig 100 Monolagen oder 10 nm dick und weniger fest gebunden ist, übergeht. Unerwünschte Sorptionsschichten können die Diffusion aus der Gasphase behindern bzw. die Reaktivität der Metalloberfläche einschränken. Die Sorptionsschicht ist durch Reinigung nur zum Teil zu entfernen und bildet sich auch nach einem abtragenden Verfahren sehr schnell neu.

Kontaminationsschichten

Die Kontaminationsschicht ist dick und besteht aus Verunreinigungen aus Ölen, Fetten, Staub und Spänen, die mehr oder weniger fest an der Oberfläche haften. Sie kann im Allgemeinen durch Reinigungsverfahren mit flüssigen Reinigern, entweder auf wässriger oder auf Lösemittelbasis, entfernt werden. Wärmebehandlungsverfahren, die bei erhöhten Temperaturen stattfinden, sind weniger empfindlich gegenüber leichter flüchtigen Verunreinigungen, die bis ca. 250°C verdampfen [5]. Die Bildung der Nitrierschicht kann allerdings durch schwerer flüchtige Verunreinigungen oder Stoffe, die auf der Metalloberfläche bei höheren Temperaturen reagieren, behindert werden. Das gilt insbesondere für Staub und Späne, die bei der Reinigung nicht entfernt wurden, oder auch für Rückstände wässriger (alkalischer) Reiniger. In Bild 8 ist dargestellt, dass auch Reinigerrückstände für Kontaminationsschichten verantwortlich sein können. Builder aus Reinigerrückständen wie Phosphate und insbesondere Silicate (Bild 8a) sind schwerflüchtig, schmelzen bei der Wärmebehandlung teilweise auf und bilden dichte, zum Teil glasartige Schichten, die die Reaktivität und das Diffusionsvermögen stark beeinträchtigen. Reinigerinhaltsstoffe sind allerdings wasserlöslich und lassen sich durch Spülen mit entsalztem Wasser ausreichend gut von der Bauteiloberfläche entfernen. Allerdings stellt das Anforderungen an die Reinigungsanlagentechnik, die mindestens eine Spülstufe enthalten muss, um derartige Reinigerrückstände zu vermeiden. Rückstände von Buildern lassen sich mittels FTIR-Spektroskopie (FTIR = Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie) halbquantitativ bestimmen. Eingesetzt wurde das RAS-Verfahren (Reflexions-Absorptions-Spektroskopie), mit dem man Rückstände in dünnen Filmen direkt

auf der Oberfläche analysieren kann. Auch Kohlenwasserstoffe wie Mineralöle werden adsorbiert, wie Bild 8b zeigt. Solche Rückstände lassen sich nach einer Extraktion mit einem Lösemittel quantitativ bestimmen. Dies eröffnet Möglichkeiten der lokalen Analytik ausgewählter Oberflächenbereiche, z. B. in Bohrungen, Sacklöchern und Spalten.

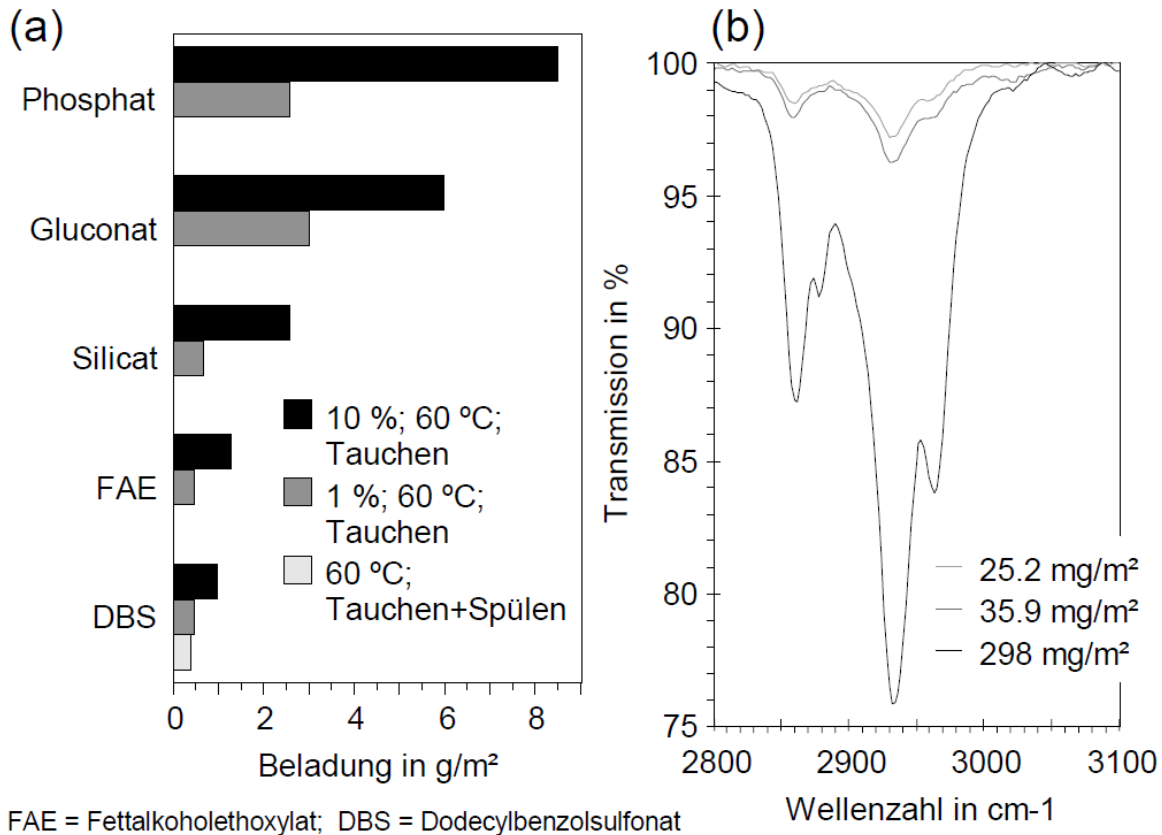


Bild 8: Adsorption aus flüssiger Lösung: (a) Reinigungsmittel (Builder und Tenside) aus wässriger Lösung (FTIR-RAS); (b) Mineralöl aus organischem Lösungsmittel bei unterschiedlicher Flächenbelegung (FTIR - LM Extraktion) [3]

Technische Oberflächen bestehen nach dem Reinigen nicht aus metallischem Eisen, sondern aus adsorbierten Kohlenwasserstoff- und Eisenverbindungen, wie Oxide, Hydroxide, Carbonate, Phosphate, Silikate. Durch Beläge und Rückstände wird die katalytischen Wirkung der Oberfläche reduziert, die Anzahl der aktiver Zentren wird vermindert, auch die Gesamtoberfläche wird verändert.

- Wässrige Tensidreiniger neigen beim Trocknen zur Belagbildung,
- Nitrierhemmende Wirkung von Reinigerückständen hängt von deren Flüchtigkeit bei Nitriertemperatur ab,
- Anionische Tenside bilden schwerflüchtige organische Salze – Diffusionsbehinderung, Fleckenbildung,
- Flüchtige Reinigersubstanzen wie nichtionische Tenside, Korrosionsschutzinhibitoren und Komplexbildner verdampfen und desorbieren – keine Behinderung,
- Rückstände können einen Einfluss auf die Porenausbildung nehmen,
- Anorg. Builder, wie *Phosphat- und Silikat-Beläge* (auch *Borate, Carbonate*) führen zu verzögerter und ungleichmäßiger Nitridkeimbelegung, der Verdampfungspunkt liegt oberhalb Nitriertemperatur.

In der Tabelle 3 sind die verschiedenen Meßverfahren zur Beurteilung der Oberflächenreinigung metallischer Eisenbasiswerkstoffen zusammengestellt. Das Spektrum umfasst einfache preiswerte bis aufwendige und kostspielige Verfahren die unterschiedlich aufwendig und unterschiedlich differenzierte Aussagen zu Rückständen auf Oberflächen zulassen.

Messverfahren	Kosten	Zeit- aufwand	Technischer Aufwand	Zerstörungsfrei ***)	Dokumentation	Art der Information
Schnelltests für sichtbaren Schmutz						
visuelle Prüfung	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Filme, Partikel, Flecken
Schnelltests für fetthaltige Schichten						
Wasserablaufprobe	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Benetzbarkeit
Sprühnebeltest, Benetzungstest	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Benetzbarkeit
Nigrosintest, Fettrotprüfung etc.	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Benetzbarkeit
Testtinten	↓	↓	↓	ja	möglich**)	Benetzbarkeit, Oberflächenenergie
Tensiometer	↑	↓	↑	ja*)	ja	Benetzbarkeit, Oberflächen- energie, Kontaktwinkel
UV-Test	↓	↓	↑(↑)	ja	möglich**)	fluoreszierende Rückstände
Schnelltests für Partikelschmutz						
Wischtest	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Partikeln, Filme
Tesafilm-Test	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Partikeln
Nachweis von Passivschichten						
Kupfersulfat-, Berliner-Blau-Test	↓↓	↓↓	↓↓	ja	möglich**)	Reaktivität
Elektrochemische Messverfahren						
Potenzial-Zeit-Kurven	↑	↓↓	↑	ja	ja	Reaktivität
Impedanz	↑	↓	↑	ja	ja	Reaktivität
Andere Methoden						
Partikelschmutz nach VDA19	↑(↑)	↑↑	↑(↑)	ja	ja	Partikelschmutz
Rest-Kohlenstoffbestimmung	↑	↓	↑↑	ja	ja	kohlenstoffhaltige Verunreinigungen
Instrumentelle Oberflächenanalytik						
FTIR	↑↑	↑↑	↑↑	nein*)	ja	IR-absorbierende Filme
GDOS	↑↑	↑↑	↑↑	nein*)	ja	Element-Tiefenprofile
XPS, SIMS	↑↑	↑↑	↑↑	nein*)	ja	Chemische Zusammensetzung
SEM/EDX	↑↑	↑↑	↑↑	nein*)	ja	Topographie, Elementzusammensetzung
AFM	↑↑	↑↑	↑↑	nein*)	ja	Topographie

Tabelle 3: Meßverfahren zur Beurteilung der Oberflächenreinigung [6]

5. Zusammenfassung

- Saubere, rückstandsfreie, metallisch blanke Oberflächen sind Grundvoraussetzungen für einen erfolgreichen Nitrierprozess. Es dürfen keine Sperrschichten auf den Bauteilen und Werkzeugen sein, die den Diffusionsprozess behindern.
- Die Anforderungen an die Bauteilsauberkeit vor der Wärmebehandlung sind stark angestiegen.
- Es gibt keinen optimalen Reiniger für alle Verschmutzungsarten und Anwendungsfälle.
- Zum Erreichen der geforderten Reinigungsergebnisse ist eine umfassende Analyse des Reinigungsprozesses sowie die Abstimmung zwischen den zu reinigenden Bauteilen, der Verschmutzungsart und -menge sowie der Anlagentechnik und Prozessführung und des bestgeeigneten Reinigers erforderlich.
- Eine Verbesserung der Reinigungsergebnisse kann durch den Einsatz von aufeinander abgestimmten Prozessstoffen erreicht werden.
- Regelmäßige Badkontrollen und Badpflegemaßnahmen verlängern die Einsatzdauer von Waschlösungen, reduzieren die Kosten für die Aufbereitung und Entsorgung und verbessern gleichzeitig das Reinigungsergebnis.
- Die Verantwortlichkeit geeignete Oberflächenzustände herzustellen liegt nicht allein beim Nitrierer. Vielmehr ist eine Abstimmung aller Fertigungsschritte notwendig, Änderungen im Prozessablauf sind anzuzeigen. Nur so sind die hohen Anforderungen, die heute an nitrierte Bauteile gestellt werden, prozesssicher zu erfüllen.

Literatur:

- [1] Huchel, U., Spengler, A., Sommer, P., Klümper-Westkamp, H.: Prozesssicherheit beim Nitrieren und Nitrocarburieren. Der Wärmebehandlungsmarkt 1/2008
- [2] von Weingraber, H., Abou-Aly, H.: Handbuch Technische Oberflächen, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden 1989, S.18
- [3] Haase, B.: Qualitätssicherung in der Oberflächentechnik, Oberflächenzustand und Nitrierergebnis, Bauteilreinigung, Prozesskontrolle und -analytik. AWT Nitrier-Seminar Berlin 2003
- [4] Cornell R. M., U. Schwertmann: The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Wiley-VCH, Weinheim 1996
- [5] Irretier, O.: Zum Einfluss von Reinigerückständen auf das Gasnitrieren. Diss. Univ. Bremen 1996
- [6] Haase, B.: Bauteilreinigung vor/nach der Wärmebehandlung. Bericht aus dem FA 14 "Bauteilreinigung" der AWT. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 63 (2008) 2, S. 104-114

Weiterführende und ergänzende Literatur:

- [7] Schreiner, A.: Einfluß passivierender Schichten auf thermochemische Diffusionsprozesse. HTM Härtereitechn. Mitt. 41 (1986) 6, S. 399.
- [8] Haase, B.: Reinigen von metallischen Oberflächen für die Wärmebehandlung. AWT-Tagung „Nitrieren und Nitrocarburieren“ 1991, Tagungsband, S. 213 – 227
- [9] Haase, B.; Bauckhage, K.; Schreiner, A.: Gibt es eine Patentlösung für die betriebliche Reinigung von Metalloberflächen? HTM 47 (1992) 2, S. 67.
- [10] Schreiner, A.: Eine neue Methode zur Reinigung von Kleinstteilen vor und nach der Wärmebehandlung. HTM 48 (1993) 2, S. 107.
- [11] Haase, B.; Luhede, J.; Irretier, O.; Bauckhage, K.: Rückstandsfreie Bauteilreinigung für die Wärmebehandlung, Teil 1: Reinigungsmittel, Verfahren, Anlagen. HTM Härtereitechn. Mitt. 50 (1995) 2, S. 69.
- [12] Haase, B.: Bauteilreinigung – Alternativen zum Einsatz von Halogenkohlenwasserstoffen: Reinigungsmittel, Reinigungsmechanismen und Reinigungsanlagen. Expert Verlag Renningen, 1996
- [13] Schmitt-Thomas, Kh. G.; Meisel, H.; Schreiner, A.: Einfluß fertigungsbedingter Rückstände auf den Diffusionsprozeß bei thermochemischen Wärmebehandlungen am Beispiel des Nitrocarburierens. HTM Härtereitechn. Mitt. 35 (1980) 1, S. 17-23.
- [14] Dong, J.: Untersuchungen von passiv wirkenden Schichten an Metalloberflächen beim Gasnitrieren. Diss. Univ. Bremen 1998
- [15] Grün, R.: Reinigen und Vorbehandeln - Stand und Perspektiven. in: Galvanotechnik. 90, 1999, Nr. 7, S. 1836-1844
- [16] Haase, B.; Stiles, M.; Dong, J.; Bauckhage, K.: Oberflächenoxidation und ihre Auswirkung auf das Gasnitrieren. HTM Härtereitechn. Mitt. 55 (2000) 5, S. 294-303.
- [17] Haasner, T.; Stiles, M.; Walter, A.; Haase, B.; Bauckhage, K.: Nachweis von Reaktionsschichten und ihr Einfluss auf thermochemische Diffusionsverfahren. HTM Härtereitechn. Mitt. 55 (2000) 2, S. 101-109.
- [18] M. Haasner: Oberflächenoxidation und ihre Auswirkung auf die Stickstoffaufnahme beim Gasnitrieren. Diss. Univ. Bremen 2000
- [19] Haase, B.; Dong, J.; Heinlein, J.: Detektion von passiven Schichten beim Gasnitrieren. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 57 (2002) 6, S. 389.
- [20] Haase, B.; Dong, J.; Bauckhage, K.: Praxisgerechte Analyseverfahren für die Überprüfung der Reinigungsqualität - Qualitätssicherung in der Oberflächentechnik. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung 57 (2002) 1, S. 35-41.
- [21] Schulz, D.: Steigende Anforderungen an die Reinigungsqualität - Kontrollierte Sauberkeit. JOT Journal für Oberflächentechnik Vieweg Verlag/GWV Fachverlage GmbH, No. 6, 2006 pg. 50-53.
- [22] Haase, B.: Elektrochemische Korrosionsprüfung verschleißbeständiger Schichten. HTM J. Heat Treatm. Mat. 68 (2013) 1, S. 49-56

<http://www.cleantool.org/reinigungssuche/>
<http://de.wikipedia.org/wiki/Teilereinigung/>
<http://www.bauteilreinigung.de/>