



Arbeitsblatt

Online-Überwachung der Nitrierschichtbildung während des Gasnitrierens auf der Basis photothermischer und röntgenographischer In-situ-Messtechniken

AiF-Nr.:
18306 N

Obmann:
Herr Dirk Joritz

beteiligte Unternehmen
Ipsen International, Process Electronic, Stange Elektronik, KGO, Demig Prozessautomatisierung, IBW, Thermo-control Körtvélyessy, SurTec, Fachverband indust. Teilereinigung, Aichelin, MESA Electronic, IVA Industrieöfen, Hubert Stueken, ZF Friedrichshafen, Linde Material Handling, OptoPrecision

Laufzeit:
01.04.2014 – 31.01.2017

Erstelldatum:
06.06.2017

Forschungsstellen:
Stiftung Institut für Werkstofftechnik (IWT),
Bremen

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

Projektleiter:
Dr.-Ing. Jérémy Epp
Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Fischer

Sachbearbeiter:
Dr.-Ing. Juan Dong
Dr.-Ing. Helmut Prekel

Forschungsvereinigung:
AWT

Projektbegleitender Fachausschuss
FA 20 (Sensorik)

Zielsetzung und Lösungsweg

1 Einleitung

Für viele Anwendungsfälle von nitrierten Stählen werden eine möglichst kompakte Verbindungsschicht und eine tiefe Diffusionsschicht benötigt. Um das geforderte Nitrierergebnis zu erreichen, werden Sensoren wie Sauerstoff-, Wasserstoffsonden und Ammoniakanalysatoren in modernen Gasnitrieranlagen eingesetzt und damit die Nitrier-, Kohlungs- und Oxidationskennzahl der Prozessatmosphäre gemessen und geregelt. Diese Sensoren liefern aber nur Informationen über das Nitriervermögen der Prozessmedien, was dann zum Ziel führen kann, wenn die Oberflächen der zu nitrierenden Stahlbauteile sauber und reaktiv sind. Im ungünstigen Fall können fehlerhafte Ergebnisse wie z. B. Weichfleckigkeit, zu geringe Nitrierschichtdicken oder stark poröse Verbindungsschichten auftreten. Solche Produktionsfehler werden aktuell erst nach dem Nitrierprozess bei der Anwendung metallographischer und anderer konventioneller Prüfverfahren entdeckt, welche zeitraubend, kostspielig und zerstörend sind. Zur Verbesserung der Prozess- und Qualitätssicherheit in der industriellen Anwendung wäre ein prozessfähiger Schichtsensor von großer Bedeutung. Das Forschungsvorhaben hatte daher zum Ziel, ein Messverfahren für eine direkte In-situ-Messung des Nitrierschichtwachstums zu entwickeln und zu erproben.

2 Lösungsansatz

Die photothermische Radiometrie stellt eine potenziell geeignete Messtechnik dar, womit sich Randschichten berührungslos und zerstörungsfrei untersuchen lassen. Die photothermischen Messgrößen sprechen empfindlich auf Änderungen thermischer Eigenschaften einer Randschicht an. Hierdurch lassen sich Rückschlüsse auf Randschichtmodifikationen ziehen. Dies erfordert jedoch zunächst ein Referenzverfahren zur sicheren Interpretation der Messdaten während der Entwicklungsphase. Der verfolgte Lösungsansatz bestand darin, die Röntgendiffraktometrie als Referenzverfahren heranzuziehen, diese zwei Messverfahren quasi-simultan während des Gasnitrierens anzuwenden und die röntgenographisch nachgewiesenen Nitrierphasen mit den photothermischen Messgrößen in Verbindung zu bringen. Die Untersuchungen erfolgten in einer miniaturisierten Gasnitrierkammer mit Fenstern für den Durchtritt von Infrarot- bzw. Röntgenstrahlen. Dabei konnten außerdem die Einflüsse der Oberflächenzustände von Stahlwerkstoffen und der Prozessparameter auf die Bildung der Nitrierschichten mittels der beiden In-situ-Messtechniken erforscht werden.

3 Experimentalgeräte

Das Prinzip der photothermischen Radiometrie für Randschichtanalyse lässt sich in Bild 1 veranschaulichen.

lichen. Wird einem Schichtobjekt durch modulierte Strahlung Energie zugeführt, dann erwärmt sich die Schichtoberfläche periodisch, wodurch sich eine Wärmewelle in der Schicht ausbreitet, welche an der Grenze zum Substrat teilweise reflektiert wird (Bild 1a). Der an der Schichtoberfläche ankommende Wärmewellenreflex verändert die Zeitcharakteristik der periodischen Oberflächentemperatur, welche sich mit Infrarotsensoren erfassen und als Amplitudensignal T_0 sowie als Phasensignal φ (relativ zur Anregungsstrahlung) (Bild 1b) darstellen lässt.

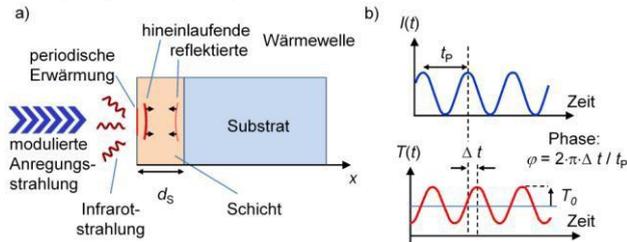


Bild 1: Prinzip der photothermischen Schichtanalyse

Bei den photothermischen Messungen wurden vor allem die Phasenwerte frequenzabhängig aufgezeichnet. Trägt man das Phasensignal gegen die Wurzel der Modulationsfrequenz auf, so entstehen charakteristische Phasenkurven. Dabei steigen die Phasenmaxima bei zunehmendem thermischen Kontrast zwischen Schicht und Substrat (Bild 2a), während bei zunehmender Schichtdicke d_s (und konstantem Kontrast) sich die Phasenmaxima nach links (zu niedrigen Frequenzen) verlagern (Bild 2b).

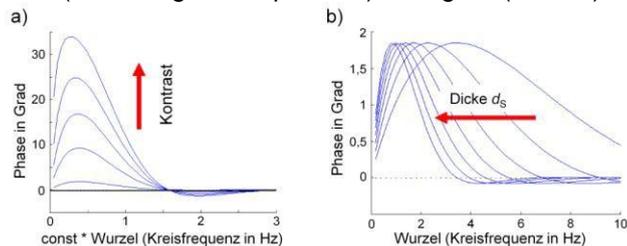


Bild 2: Charakteristische Phasenkurven

Eine Versuchsanlage wurde für die kombinierten In-situ-Messungen der Randschichten im Gasnitrierprozess im Labormaßstab aufgebaut und verwendet (Bild 3). Die Anlage besteht aus einem miniaturisierten Gasnitrierofen und zwei Messsystemen für die Röntgenographie und die photothermische Radiometrie. Der Ofen ist mit zwei Fenstern (aus Saphir für Laser- und Infrarotstrahlung bzw. aus Kapton für Röntgenstrahlung) ausgestattet, welche um 180° versetzt angebracht waren. Die röntgenographischen und photothermischen Messungen erfolgten alternierend jeweils für 3 min und 5 min, wobei die Probe rechnergesteuert zwischen den Messpositionen um die θ -Achse geschwenkt wurde.

Das photothermische Messsystem besteht aus dem radiometrischen Sensor (Bild 3a) sowie einem Diodenlaser (Wellenlänge 975 nm, mittlere Leistung im Messbetrieb 5 W), einem Lock-in-Verstärker und einem Steuerrechner (jeweils außerhalb der Versuchskammer). Die modulierte Ausgangsstrahlung des Lasers wird mit einer Glasfaser dem radiometrischen Sensor zugeführt und über Linsen und Spiegel

auf die Prüfoberfläche gerichtet. Der Infrarotsensor (Bild 3a) (links, oben) erfasst über ein Linsensystem die von der Probe emittierte periodische Infrarotstrahlung, welche ein Maß für die periodische Oberflächentemperatur darstellt. Das Ausgangssignal des Infrarotsensors wird verstärkt und als Wechselspannung dem Lock-in-Verstärker zugeleitet, welcher daraus das Amplituden- und Phasensignal errechnet. Eine spezielle Software auf dem Steuerrechner stellt die Messparameter (Frequenzen, Zeitkonstanten, Verstärkerstufen) am Lock-in-Verstärker ein. Dieser liefert auch den Modulationstakt für den Diodenlaser, der gleichzeitig als Referenz für die Berechnung des Phasensignals dient.

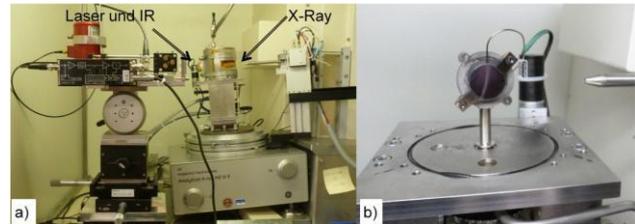


Bild 3: Versuchsanlage: a) Nitrierofen (Mitte), photothermische Radiometrie (links) und XRD (rechts); b) Probe auf der Heizplatte bei geöffnetem Ofen

Die röntgenographischen Phasenanalysen erfolgten mit einem $\theta/2\theta$ -Diffraktometer des Typs MZ VI E der Fa. GE Inspection Technology mit Cr-K α -Strahlung (Wellenlänge von 0,22909 nm) und einem ortsempfindlichen Detektor (OED) (Bild 3a). Die Phasenanalysen erfolgten im 2θ -Bereich von 55° bis 160° .

4 Proben und Prozesse

Die Proben in Form von runden Scheiben (Durchmesser: 25 mm, Dicke: 5 mm) wurden aus verschiedenen Stählen gefertigt (Armco-Fe, C45, 42CrMo4, X40CrMoV5-1) und anschließend feingeschliffen und poliert. Die Hauptversuche wurden mit dem Stahl 42CrMo4 im gehärteten und bei 590°C 2 h angelassenen Zustand durchgeführt. In diesem Arbeitsblatt werden aus Platzgründen nur exemplarische Ergebnisse mit diesem Werkstoff vorgestellt.

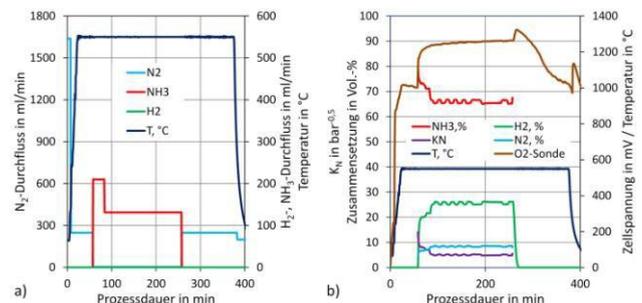


Bild 4: Ablauf und Parameter eines Prozesses: a) Be-gasung; b) Atmosphäre des Nitriervorgangs

Der Ablauf eines Prozesses ist in Bild 4 exemplarisch veranschaulicht. Es wurden zunächst Proben in N_2 auf 550°C erwärmt und für 37 min in N_2 gehalten, um die photothermischen Messungen als Referenz vorzunehmen. Das Nitrieren wurde in NH_3 -Atmosphäre mit einer Nitrierkennzahl von ca. $K_N \geq 5$ durchgeführt. Dabei wurde am Anfang des Nitriervorgangs eine intensivere Zufuhr von NH_3 für 30 min vorgeschaltet, um die Verbindungsschichtbildung zu

beschleunigen. An den Nitrierschritt wurde ein zusätzliches Denitrieren in N₂ angeschlossen, um die Veränderung der Verbindungsschicht absichtlich hervorzuheben und zu untersuchen. Die Probe wurde schließlich in N₂ bis auf eine Temperatur unterhalb von 60 °C abgekühlt.

Die Nitrierkennzahl K_N während eines Nitriervorgangs wurde mithilfe der H₂-Sonde gemessenen H₂-Gehalt und der Zusammensetzung gegebener Frischgase über die jeweiligen Partialdrücke ($p(\text{NH}_3) / p(\text{H}_2)^{1,5}$) berechnet.

Ergebnisse

5 In-situ-Messungen der Randschicht während des Haltens in N₂ vor dem Nitrieren

Dieser Prozessschritt wurde vorgenommen, um den Zustand der Randschicht vor dem Nitrieren in N₂ zu charakterisieren. Dabei wurde die Probe dreimal photothermisch und einmal röntgenographisch gemessen. Die zwei photothermischen Kurven in Bild 5a stammen aus der zweiten und dritten Messung nach Abzug der ersten Messung, welche als Referenz dient. Die resultierenden Phasenkurven nahe 0° zeigen, dass während des Haltens in N₂ keine Veränderungen der thermischen Eigenschaften (gegenüber dem Substrat) aufgetreten sind. Aus der XRD-Messung in Bild 5b lässt sich nur Alpha-Eisen mit den drei zugehörigen Beugungslinien identifizieren.

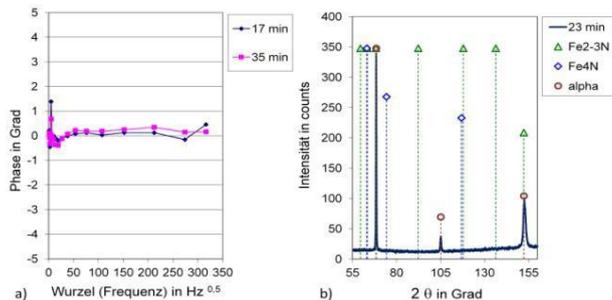


Bild 5: Messkurven der Randschicht in N₂ vor dem Nitrieren: a) photothermische Phasenkurven; b) XRD-Diagramm

6 In-situ-Messungen der Randschicht während des Nitrierens in NH₃

Bild 6a zeigt die Veränderungen der photothermischen Phasensignale während des Nitrierschrittes (Bild 4). Bereits die erste Phasenkurve (blaue Kurve, 17 min nach der Umschaltung der Prozessatmosphäre auf NH₃) zeigt ein deutliches Phasenmaximum bei einem Abszissenwert von etwa 110 Hz^{0,5} (entsprechend einer Frequenz von ca. 12 kHz). Um diese Signalveränderung zu verursachen, muss eine dünne Randschicht mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit entstanden sein. Die nach 34 min gemessene Phasenkurve (pink) ist zu niedrigeren Frequenzen verschoben, ihr Maximum liegt nun bei ca. 70 Hz^{0,5}. Dies deutet (vgl. Bild 2b) darauf hin, dass die Dicke der Randschicht zugenommen hat. Die Verlagerung des Phasenmaximums lässt sich auch bei den anschließenden Messungen beobachten, was ein fortgesetztes Schichtwachstum anzeigt. Bei den letzten drei Messungen sind nur noch sehr geringe Verlagerungen des Phasenmaximums aufgetreten,

offenbar hat sich das Schichtwachstum verlangsamt. Die quasi-simultan mit den Phasensignalen aufgenommenen XRD-Diagramme in Bild 6b veranschaulichen die Entstehung und das Wachstum von γ'- und ε-Nitriden. Es bestätigt den Zusammenhang zwischen den photothermischen Phasenkurven und der Bildung von Nitriden in der Randschicht des Stahls. Die Beugungslinien von ε-Fe_{2,3}N und γ'-Fe₄N treten bereits innerhalb von etwa 8 min bzw. 25 min nach der Zufuhr von NH₃ auf. Die Intensitäten der zu den Nitriden gehörenden Interferenzen steigen mit zunehmender Nitrierdauer, während die Intensitäten der Interferenzen von α-Fe, welches in der Diffusionszone unter der Verbindungsschicht vorliegt, rasch abnehmen. Dies deutet auf eine wachsende Dicke der Verbindungsschicht hin.

Die Ergebnisse der beiden Messtechniken belegen, dass die Bildung einer Verbindungsschicht qualitativ sowie quantitativ durch photothermische Messungen während des Prozesses untersucht werden kann.

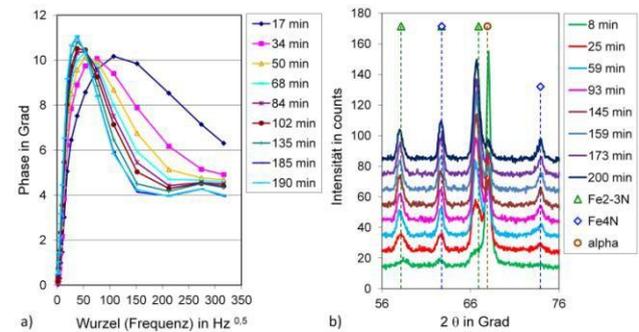


Bild 6: Messkurven der Randschicht während des Nitrierens: a) photothermische Phasenkurven; b) XRD-Diagramme

7 In-situ-Messungen der nitrierten Randschicht während des Denitrierens in N₂

Bild 7a zeigt zuerst eine geringfügige Senkung der Kurven bis zu 32 min und dann eine starke Zunahme der Phasenmaxima. Ein Vergleich mit Bild 2a lässt den Schluss zu, dass der thermische Kontrast der Randschicht zum Substrat zugenommen hat.

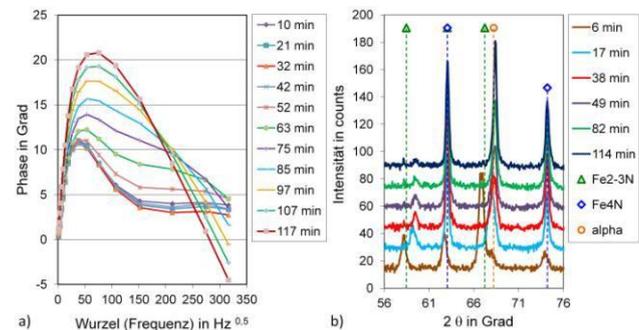


Bild 7: Messkurven der nitrierten Randschicht während des Denitrierens: a) photothermische Phasenkurven; b) XRD-Diagramme

Die XRD-Diagramme in Bild 7b veranschaulichen ebenfalls zweistufige Veränderungen: (1) zuerst eine Verschiebung der Beugungslinien von ε-Nitriden zu höheren 2θ-Winkeln, eine Abnahme der Linienintensität von ε-Nitriden und Steigerung der Linienintensität von γ'-Nitriden bis zu etwa 38 min; (2) an-

schließlich eine fortgesetzte Abnahme der ϵ -Intensität und Zu- und Abnahme der γ' -Intensität sowie eine Erhöhung der α -Fe-Intensität. Die Verschiebung kann auf die Verringerung des gelösten Stickstoffgehalts in den Nitriden zurückgeführt werden. Die Veränderungen der Linienintensität deuten darauf hin, dass sich zu-erst ϵ -Nitride in γ' -Nitride und dann γ' -Nitride in metallisches Eisen umwandeln. Dabei wird die Bildung von Poren erwartet [1], welche nachträglich durch REM-Untersuchungen (Bild 8) nachgewiesen wurden [2].

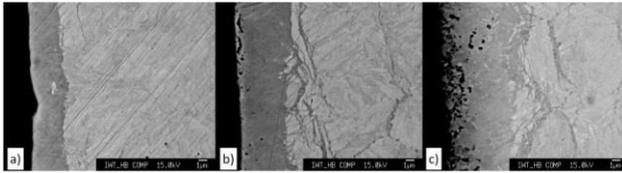


Bild 8: Rückstreuerelektronenbilder der Randschichten: a) mit $K_N = 2$ nitriert; b) mit $K_N \geq 4$ nitriert; c) mit $K_N \geq 5$ nitriert und anschließend in N_2 denitriert

In der Verbindungsschicht der mit $K_N = 2$ nitrierten Probe sind keine Poren, während sie in der äußersten Randzone der mit $K_N \geq 4$ nitrierte Probe anwesend sind. Die Anzahl und Größe der Poren in der denitrierten Randschicht haben im Vergleich zur nitrierten Randschicht stark zugenommen.

9 Kalibrierung/Bestimmung der Schichtdicke

Auf Basis der nach dem Prozess bestimmten Verbindungsschichtdicken wurden die photothermischen Signale nachträglich kalibriert, um eine quantitative Auswertung des Schichtwachstums während des Prozesses zu erzielen [2].

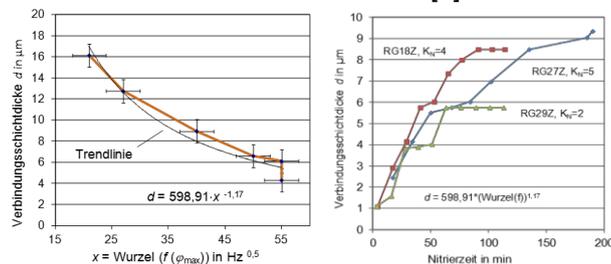


Bild 9: Bestimmung der Verbindungsschichtdicke: a) Kalibrierung der photothermischen Signale; b) In-situ-Bestimmung des Schichtwachstums

Danksagung

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

Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Fischer

Bremer Institut für Messtechnik, Automatisierung und Qualitätswissenschaft, Linzer Straße 13, 28359 Bremen, Deutschland

Telefon +49 421 218-64600 | Fax +49 421 218-64670, leitung@bimaq.de

Dr.-Ing. Jérémy Epp

Stiftung Institut für Werkstofftechnik IWT, Badgasteiner Straße 3, 28359 Bremen, Deutschland

Telefon +49 421 218-51335 | Fax +49 421 218-51333, epp@iwt-bremen.de

Bild 9 zeigt die Kalibrierung des Phasenmaximums mit der metallografisch bestimmten Verbindungsschichtdicke (a) und die Anwendung des empirischen Zusammenhangs für verschiedene Proben während des Nitrierens (b). Diese Ergebnisse belegen, dass eine quantitative Auswertung der photothermischen Signale zur Schichtdickenbestimmung im Prozess prinzipiell realisierbar ist.

10 Fazit

Ein photothermisches Messverfahren wurde zur In-situ-Messung von Nitrierschichten mithilfe der Röntgendiffraktometrie entwickelt. Durch die Kombination der zwei Messtechniken wurden die röntgenographisch nachgewiesenen Nitrierphasen mit den photothermischen Messgrößen in Verbindung gebracht.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass das Auftreten eines Phasenmaximums in einem Phasen-Frequenz-Diagramm mit einer Entstehung der Verbindungsschicht korreliert. Die Position des Phasenmaximums verschiebt sich wiederum mit der Zunahme der Schichtdicke zu niedrigerer Frequenz, wodurch sich die Schichtdicke bestimmen lässt. Die Poren verursachen außerdem eine drastische Erhöhung der Phasenmaxima. Die Ergebnisse belegen, dass die photothermische Radiometrie empfindlich auf die Veränderung der Randschichteigenschaften aufgrund des Verbindungsschichtwachstums sowie der Entstehung von Porenschichten reagiert. Diese Methode hat ein hohes Potenzial für die Anwendung in industriellen Nitrieröfen. Weitere Forschungs- und Entwicklungsschritte sind jedoch notwendig, um die Methode abzusichern und praxistauglich zu machen. Das Vorhaben hat außerdem gezeigt, dass sich ein kombinierter Einsatz der beiden In-situ-Messtechniken zur weiteren Erforschungen der Randschichtentwicklung im Prozess hervorragend eignet.

Literatur:

- [1] Pietzsch, S.; Böhmer, S.: Erscheinungsformen der Porosität nitridischer Verbindungsschichten. HTM 49 (1994) 3, 168-175
- [2] Dong, J.; Prekel, H.; Dethlefs, M.; Epp, J.; Fischer, A.: In-situ Untersuchung von Randschichten während des Gasnitrierens mittels Röntgendiffraktometrie und photothermischer Radiometrie. HTM 72 (2017) 3, 154-167

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages