

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Durchführung der Untersuchungen	3
2.1	Versuchswerkstoff.....	3
2.2	Aufbau der Versuchsanlage	3
2.3	Messmethode elektrochemische Impedanzspektroskopie	6
2.3.1	Definition der Impedanz	6
2.3.2	Impedanzmessung in elektrochemischer Zelle	7
2.3.3	Aufbau des Impedanzmesssystems.....	7
2.3.4	Analyse der Impedanzspektren mit Ersatzschaltbild	8
2.4	Aktivierung von Stahloberflächen.....	10
2.4.1	Elektrochemische Aktivierung	10
2.4.2	Aktivierung in der Gasphase im Ofen.....	12
2.5	Korrosionsuntersuchung der Nitrierschichten.....	13
2.6	Weitere Messverfahren	15
3	Ergebnisse und Diskussion	16
3.1	Methode elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	16
3.1.1	Potentiostatische Impedanzmessungen.....	16
3.1.1.1	42CrMo4 im Zustand "frisch poliert".....	16
3.1.1.2	X4CrNi18-10 im Zustand "frisch poliert".....	20
3.1.1.3	Kathodische Polarisierung von X4CrNi18-10	22
3.1.1.4	Anodische Polarisierung von X4CrNi18-10	24
3.1.2	Galvanostatische Impedanzmessungen	26
3.1.2.1	42CrMo4 im Zustand "frisch geschliffen"	26
3.1.2.2	X4CrNi18-10 im Zustand "frisch geschliffen"	28
3.1.3	Charakterisierung von Stahloberflächen mit EIS.....	30
3.1.3.1	Rauheit und Alterung der Oberflächen von 42CrMo4	30
3.1.3.2	Alterung der Oberflächen von X4CrNi18-10.....	32
3.1.3.3	Chromgehalt in Stählen.....	34
3.1.3.4	Oxidierete Stahloberflächen.....	36
3.1.3.5	Mit Öl verunreinigte Stahloberflächen	44
3.1.4	Analyse der Impedanzspektren mit Ersatzschaltbild	49
3.2	Aktivierung von Stahloberflächen	57
3.2.1	Elektrochemische Behandlungen.....	57

3.2.1.1	Nitrieren elektrochemisch behandelter Stähle.....	57
3.2.1.2	XPS-Analyse elektrochemisch behandelter Stahloberflächen	63
3.2.1.3	Impedanzmessung elektrochemisch behandelter Stahloberflächen 74	
3.2.2	Aktivierung in der Gasphase im Ofen.....	79
3.2.2.1	Nitrieren unter Zusatz von Wasserdampf.....	79
3.2.2.2	Nitrieren unter Zusatz von Dampf wässriger Lösung	82
3.2.2.3	Nitrieren unter Zusatz von Essigsäuredampf	83
3.2.2.4	Zweistufiger Nitrierprozess.....	84
3.3	Korrosionsbeständigkeit der nitrierten Randschichten	87
3.3.1	Elektrochemische Untersuchung.....	87
3.3.2	Salzsprühnebeltest.....	90
3.3.3	Metallographische Schliffbilder.....	92
3.3.4	Impedanzmessungen der nitrierten Randschichten	98
4	Schlussfolgerung	99
	Danksagung	103
	Literatur	104

1 Einleitung

Thermochemische Diffusionsverfahren wie das Gasnitrieren sind in der Fertigung und Wärmebehandlung weit verbreitete Oberflächenbehandlungsverfahren zur Steigerung der Verschleißbeständigkeit von Stahlbauteilen durch Erhöhung der Härte der Randschicht. Obwohl die Nitrierprozesse relativ robust sind, gibt es in der Praxis "Problemteile". Das sind einerseits solche mit komplexer Geometrie, andererseits solche aus schwer nitrierbaren Werkstoffen, und es treten hin und wieder Fehlchargen mit mangelhaften Nitrierergebnissen auf. Verantwortlich können unterschiedliche Fertigungsparameter, Werkzeugzustände, Kühlschmierstoff-Rückstände und mangelhafte Reinigung dafür sein, dass selbst ansonsten "gleiche" Großserienteile unterschiedliche Oberflächenzustände haben.

Das Erhöhen der Prozesssicherheit beim Nitrieren setzt die Kenntnis des Oberflächenzustands des Bauteils vor der Wärmebehandlung voraus. Anhand dieser Information geht es darum, entweder die Reinigung zu verbessern, die Nitrierparameter anzupassen oder auch ein geeignetes Aktivierungsverfahren anzuwenden. Letzteres kann entweder im Anschluss an die Reinigung, z. B. in flüssiger Phase bei niedriger Temperatur, oder unmittelbar vor dem eigentlichen Nitriervorgang, z. B. in der Gasphase bei erhöhter Temperatur, durchgeführt werden. Zur Detektion der Oberflächenzustände von Stählen wurde in dem Vorläuferprojekt AiF/AWT 09378/98 - "Reinigungssensor" - gezeigt, dass es möglich ist, den Oberflächenzustand mittels der Messung von Potential/Zeit-Kurven bei kleinen konstanten anodischen und kathodischen Strömen schnell und einfach zu bestimmen [1]. Die Information aus der elektrochemischen Messung geht über den Nachweis von Verunreinigungen hinaus; vielmehr erhält man Auskunft über die beim Nitrieren eigentlich relevante Größe, nämlich die Reaktivität einer Metalloberfläche. Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden weitere Messmethoden auf ihre Aussagefähigkeit und praktische Anwendbarkeit hin untersucht. Wenn die Messung des Oberflächenzustands ergibt, dass die Reaktivität der Stahloberfläche durch die Vorbearbeitung/Vorbehandlung eingeschränkt ist, soll sie durch geeignete Aktivierungsverfahren wiederhergestellt werden.

Zur Aktivierung der Oberflächen von schwer nitrierbaren Stählen kann das Oxinitrieren unter Zusatz von Luft als ein in der Gasphase aktivierendes Verfahren

eingesetzt werden [2, 3]. In der Literatur findet man desweiteren die Information, dass Wasserdampf als alternativer Zusatz zur Nitrieratmosphäre für das Oxinitrieren eingesetzt werden kann [2]. Es ist noch unklar, ob oder in welchem Ausmaß der Luftzusatz für das Oxinitrieren durch Wasserdampf ersetzt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit das Oxinitrieren mit Wasserdampfzusatz zur Aktivierung von Stahloberflächen führen kann. Neben der Aktivierung in der Gasphase wurden weitere chemische bzw. elektrochemische Aktivierungsverfahren erforscht.

Aktivierungsverfahren in der Gasphase und auch in flüssiger Phase können generell einen Einfluss auf die Eigenschaften der harten Schicht haben. Das betrifft auch die Korrosionsbeständigkeit. Aufgrund der beim Nitrieren erzielten komplexen Schichtstruktur aus Verbindungsschicht und Diffusionsschicht (feste Lösung), die mit der heute verfügbaren Anlagentechnik nach den jeweiligen Anwenderanforderungen eingestellt werden kann, kann durch eine Modifikationen des Nitrierprozesses eine solche Eigenschaft verändert werden. Folglich ist es erforderlich, in die Bewertung des Nitrierergebnisses neben der Härte und dem metallographischen Schliffbild auch die Korrosionsbeständigkeit mit einzubeziehen. Die Akzeptanz von in der industriellen Praxis einsetzbaren Aktivierungsverfahren hängt ab von der Umsetzbarkeit unter Produktionsbedingungen. Berücksichtigt werden müssen dabei z.B. Aufwand und Kosten, die Vermeidung des Einsatzes gefährlicher Stoffe, von Abwasser sowie schädlicher Abgase und die Vermeidung der Beschädigung von Anlagenteilen, etwa durch Korrosion.

Die Problemstellung ist verfahrensorientiert, weil die Verbesserung der Prozesssicherheit mit Verfahrensoptimierungen des Gasnitrierens innerhalb der Prozesskette einschließlich der Reinigung, der Prozessanalytik und des Aufheizvorgangs bzw. des eigentlichen Nitriervorgangs erreicht werden soll. Nichtsdestoweniger werden auch grundlagenorientierte Fragen berührt, nämlich über die im Abschlussbericht des Vorläuferprojektes hinausgehenden Informationen über den Mechanismus und die Kinetik des Gasnitrierens.

2 Durchführung der Untersuchungen

2.1 Versuchswerkstoff

Als Werkstoffe wurden fünf Stähle von 42CrMo4, X155CrVMo12-1, X40CrMoV5-1, X46Cr13 und X4CrNi18-10 eingesetzt (Tabelle 1). Die scheibenförmigen Proben mit den Abmessungen $\varnothing 25 \times 5$ mm wurden je nach der Bearbeitbarkeit der Stähle mittels verschiedener Verfahren hergestellt, z.B. durch Drehen bei dem nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10 bzw. durch Schleifen bei den anderen vier Stählen X46Cr13, X155CrVMo12-1, X40CrMoV5-1 und 42CrMo4. Nach unterschiedlicher Lagerdauer hatten sich die Oberflächen der Proben zusätzlich verändert. Dieser Oberflächenzustände werden im folgenden als „wie erhalten, gealtert“ bezeichnet. Zum Vergleich wurden die Zustände „frisch geschliffen“ bzw. „frisch poliert“ mit unmittelbar zuvor neu erzeugten Oberflächen herangezogen. Dabei wurden die frischen Oberflächen durch Schleifen mit Schleifpapier mit den Körnungen 320, 600 und 1000 oder durch Polieren hergestellt. Außer den verunreinigten und den aktivierten Proben wurden alle Proben vor den Messungen bzw. Versuchen 3 min in Aceton mit Ultraschall-Unterstützung gereinigt.

Werkstoff	Chemische Zusammensetzung in Gew.-%				
	C	Cr	Ni	Mo	V
42CrMo4	0,38-0,45	0,90-1,2	-	0,15-0,30	-
X40CrMoV5-1	0,37-0,43	4,8-5,5	-	1,20-1,50	0,90-1,10
X155CrVMo12-1	1,50-1,60	11,0-12,0	-	0,60-0,80	0,90-1,10
X46Cr13	0,44-0,48	12,5-14,5	-	-	-
X4CrNi18-10	<0,07	17,0-19,5	8,0-10,5	-	-

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzungen der Werkstoffe nach DIN EN 10083; Rest: Fe

2.2 Aufbau der Versuchsanlage

Das Gasnitrieren und die Aktivierung in der Gasphase wurden in einem inerten Quarzreaktor mit einem Volumen von ca. 5 Liter durchgeführt. An dem Quarzreaktor

wurde eine auf 750°C beheizte, festelektrolytische Sauerstoffsonde zur Überwachung des Sauerstoffpartialdrucks eingesetzt. Die Parameter der Nitrierversuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Nach der Chargierung der Proben wurde der Reaktor 30 Minuten lang mit Stickstoffgas gespült, bis der Sauerstoffgehalt unter 0,5 Vol.-% abgesunken war. Gleichzeitig mit der Zugabe der Versuchsgase wurde der Reaktor auf der Behandlungstemperatur erwärmt, nach der Behandlung bei weiterer Zufuhr von Stickstoff innerhalb von ca. 60 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die eigentliche Nitrieratmosphäre, bestehend aus Ammoniak und Stickstoff (Ammoniak-Volumenanteil $\varphi(\text{NH}_3) = 13\%$; Rest N_2), wurde mit konstantem Volumenstrom von 400 mL/min dem Reaktor zugeführt.

Prozess	Schritte	T/°C	t/min	Zusammensetzung, Volumenanteile in %
kN: konventionelles Nitrieren	Erwärmen	RT...550	25	100% N_2
	Nitrieren	550	120	13% NH_3 + 87% N_2 ("Nitrieratmosphäre 1")
N: Nitrieren mit Erwärmen in NH_3	Erwärmen	RT...550	15	13% NH_3 + 87% N_2
	Nitrieren	550	120	
ON: Oxinitrieren mit Luft	Erwärmen	RT...450	15	13% NH_3 + 87% N_2
	Aktivieren/ Nitrieren	550	120	Nitrieratmosphäre 1 mit 4,2 % Luft; <i>entspricht:</i> 12,5 % NH_3 + 86,6 % N_2 + 0,9 % O_2
ONZ: Oxinitrieren mit Zusatz	Erwärmen	RT...450	15	13% NH_3 + 87% N_2
	Aktivieren/ Nitrieren	550	120	Nitrieratmosphäre 1 mit X% Zusatz
ONT: Oxinitrieren/Nitrieren bei tiefer Temperatur	Erwärmen	RT...450	15	13% NH_3 + 87% N_2
	Aktivieren/ Nitrieren	550	20	Nitrieratmosphäre 2 mit 3,8% Luft; <i>entspricht:</i> 20,2 % NH_3 + 79,0 % N_2 + 0,8 % O_2
	Nitrieren1	550	30	21% NH_3 + 79% N_2 ("Nitrieratmosphäre 2")
	Nitrieren2	350	1080	13% NH_3 + 87% N_2

Tabelle 2 Parameter der Nitrierprozesse

Für die Aktivierungsversuche mit Zusatz von Wasser ist die reproduzierbare Dosierung von Wasser in den Reaktor notwendig. Dafür wurde ein Wasserdosiersystem (Bild 1) aufgebaut. Das Trägergas Stickstoff wurde bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C mit Wasserdampf gesättigt und in den Reaktor eingeleitet. Entsprechend dem sich einstellenden temperaturabhängigen Wasserdampfdruck ließen sich so unterschiedliche Wasserdampf-Beladungen im Reaktor einstellen.

Das Wasserdosiersystem ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Stickstoff als Bestandteil der Nitrieratmosphäre wurde vor dem Reaktor durch eine temperierbare Waschflasche geleitet und so mit Wasserdampf gesättigt. Der Wasseranteil im Stickstoff bzw. in der Reaktoratmosphäre wurde über die Sättigungstemperatur geregelt. Ein Heizband wurde an der Leitung des Gasgemisches $N_2 + H_2O$ gewickelt, um Kondensation vor dem Reaktor zu vermeiden. Zwei Dreiwege-Ventile vor und hinter der Waschflasche ermöglichten das Umschalten von wasserhaltiger auf wasserfreie Reaktoratmosphäre, bzw. von „Aktivierung“ auf „konventionelles Nitrieren“.

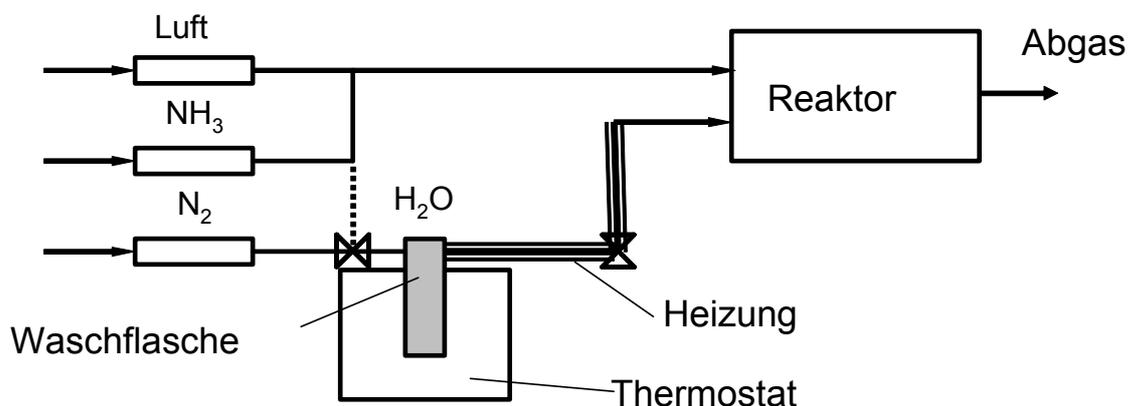


Bild 1 Schematische Darstellung des Wasserdosiersystems

Der Prozess ONT wurde zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Nitrierschicht konzipiert, um eine dichte Verbindungsschicht mit einem höheren Stickstoffgehalt an der Randschicht der Stähle zu erzeugen.

2.3 Messmethode elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Methode zur Charakterisierung elektrischer Eigenschaften von Flüssigkeiten oder Festkörpern und deren Grenzflächen sowie der darin ablaufenden elektrochemischen Prozesse. Dazu wird die Probe als "Arbeitselektrode" in eine elektrochemische Zelle eingebaut. Die Arbeitselektrode wird mit einer Wechselspannung oder einem Wechselstrom beaufschlagt; die Amplitude ist konstant, die Frequenz wird variiert. Die Systemantwort – das Impedanzspektrum – wird aufgezeichnet.

2.3.1 Definition der Impedanz

Die Impedanz ist der komplexe Widerstand eines elektrischen Schaltkreises gegen den Fluss des elektrischen Stroms. Dieser setzt sich aus dem Ohmschen Widerstand und dem Blindwiderstand - den frequenzabhängigen induktiven bzw. kapazitiven Widerständen – zusammen. Bei einer Impedanzmessung wird an den Schaltkreis eine Sinus-Spannung kleiner Amplitude angelegt und der sich einstellende sinusförmige Strom gemessen. Es wird vorausgesetzt, dass das System linear ist.

Die Sinus-Spannung kann als eine Funktion der Zeit beschrieben werden:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 1})$$

mit E_0 = Amplitude der Wechselspannung

$\omega = 2\pi f$ = Winkelgeschwindigkeit

f = die Frequenz

Die Stromantwort I_t hat eine Amplitude I_0 mit dem Phasenwinkel ϕ :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{Gl. 2})$$

In Analogie zum Ohmschen Gesetz wird die Impedanz als der Quotient aus der Wechselspannung E und dem Wechselstrom I definiert:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (\text{Gl. 3})$$

Nach der Eulerschen Relation ($\exp(i\phi) = \cos \phi + i \sin \phi$, i = Imaginäre Einheit) lässt sich die Impedanz als eine Komplexzahl darstellen:

$$Z = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0 (\cos \phi + i \sin \phi) \quad (\text{Gl. 4})$$

2.3.2 Impedanzmessung in elektrochemischer Zelle

Ein reales elektrochemisches Zellsystem verhält sich normalerweise nichtlinear (Bild 2). Bei einer kleinen Potential-Anregung im Bereich des Ruhepotentials (Summenstrom $I = 0$) kann ist das Zellsystem jedoch pseudo-linear betrachtet werden. Ein lineares System besitzt die wichtige Eigenschaft der einfachen Überlagerungen von mehreren Komponenten der Eingangs- bzw. Ausgangssignale. Damit ist die Analyse der Impedanzspektren eines linearen Systems einfacher als die eines nichtlinearen Systems.

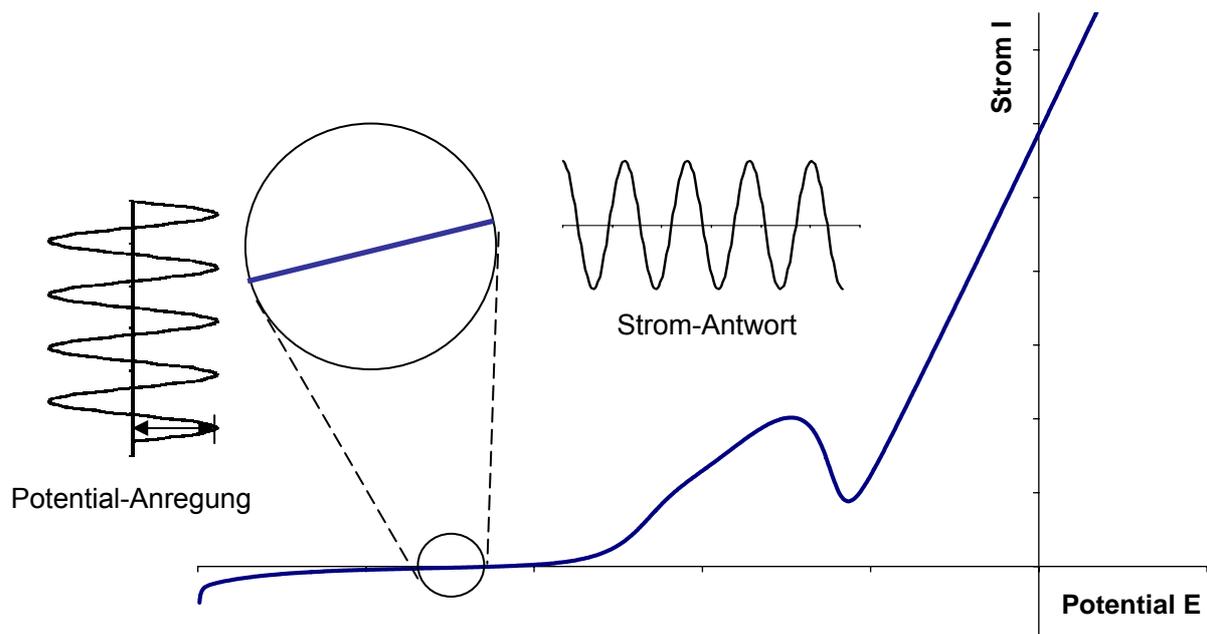


Bild 2. Potential-Anregung und Strom-Antwort in einem pseudo-linearen System

2.3.3 Aufbau des Impedanzmesssystems

Das verwendete Impedanzmesssystem bestand aus einem für Impedanzmessungen ausgestatteten Potentio-/Galvanostaten und einer elektrochemischen Minizelle (Bild 3), die nach dem Prinzip einer potentiostatischen Schaltung aufgebaut war. Die zu messende Probe war die Arbeitselektrode, Pt wurde als Gegenelektrode und eine Kalomelektrode (SCE) als Bezugslektrode verwendet. Der verwendete Elektrolyt war 1 M Natriumcitrat-Lösung mit einem pH-Wert von 6. Die Impedanz wurde potentiostatisch mit einer vorgegebenen Wechselspannung bzw. galvanostatisch mit einem vorgegebenen Wechselstrom bei abnehmender Frequenz von 100 kHz bis 10 mHz auf einer Messfläche von ca. 12,6 mm² (Durchmesser ca. 4 mm) gemessen.



Bild 3. Elektrochemische Minizelle mit drei Elektroden: WE - Arbeitselektrode, CTR – Gegenelektrode und REF - Bezugselektrode.

2.3.4 Analyse der Impedanzspektren mit Ersatzschaltbild

Das elektrische Verhalten eines elektrochemischen Zellsystems kann mit den Impedanzelementen wie Widerständen, Kapazitäten bzw. Induktivitäten elektrischer Schaltungen modelliert werden. Die Kombination solcher Elemente führt schließlich zu einem elektrischen Ersatzschaltbild (ESB), in dem jedes Impedanzelement einen bestimmten Elektrodenprozess repräsentiert.

In einem realen elektrochemischen Zellsystem lassen sich die häufig auftretenden Elektrodenprozesse mit einzelnen Impedanzelementen beschreiben. Als Ohmsche Widerstände können der Elektrolyt-Widerstand (R_s), der Polarisations-Widerstand (R_p) bzw. der Charge-Transfer-Widerstand (R_{ct}) betrachtet werden. Die Grenzschicht zwischen der Arbeitselektrode und dem umgebenden Elektrolyten ist eine Doppelschicht und wirkt als Kondensator oder "konstantes Phasenelement" (C_{dl} oder Q). Auch Diffusion von Ionen im Elektrolyt kann zur Impedanz beitragen. Diese wird Warburg-Impedanz - mit unbegrenzter oder begrenzter Dicke der Diffusionsschicht (W oder O) - genannt und hängt von der Frequenz und der Dicke der Diffusionsschicht ab. Einige Schichten an der Oberfläche der Arbeitselektrode können auch eine induktive Impedanz (L) verursachen. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der oben genannten Impedanzelemente und ihrer Eigenschaften.

Elektrische Komponente	Symbol	Impedanz
Widerstand	R	R
Kapazität	C	$1/(j\omega C)$
Induktivität	L	$j\omega L$
Warburg-Impedanz (unbegrenzt)	W	$1/(Y_0\sqrt{j\omega})$
Warburg-Impedanz (begrenzt)	O	$\tanh(B\sqrt{j\omega})/(Y_0\sqrt{j\omega})$
konstantes Phasenelement (CPE)	Q	$1/Y_0(j\omega)^{-n}$

Tabelle 3 Häufig verwendete Impedanzelemente und ihrer Eigenschaften

Die kapazitive Impedanz (bzw. CPE) kann mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$Z = A(j\omega)^{-n} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit $A = 1/C$: Kehrwert der Kapazität

$\omega = 2\pi f$: Kreisfrequenz

n : Exponent, $n = 1$ für den Kondensator

Der Diffusionswiderstand mit unendlich dicker Diffusionsschicht kann mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (\text{Gl. 6})$$

mit $\sigma = 1/Y_0$: Warburg Koeffizient

$\omega = 2\pi f$: Kreisfrequenz

Für eine Diffusionsschicht mit begrenzter Dicke gilt die begrenzte Warburg-Impedanz O in der folgenden Form:

$$Z_o = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \tanh(B(j\omega)^{1/2}) \quad (\text{Gl. 7})$$

mit $B = \delta/D$

δ : Dicke der Diffusionsschicht

D : Mittelwert der Diffusionskoeffizienten aller diffundierenden Komponenten

2.4 Aktivierung von Stahloberflächen

2.4.1 Elektrochemische Aktivierung

Die elektrochemischen Behandlungen erfolgten im Becherglas mit drei Elektroden in verschiedenen Elektrolyten. Die zu messende Probe war als Arbeitselektrode geschaltet, eine Probe aus X4CrNi18-10 wurde als Gegenelektrode benutzt, und eine Ag/AgCl-Elektrode als Bezugselektrode. Die Versuche wurden in drei Serien vorgenommen. Die Elektrolyte und die Parameter sind in den folgenden drei Tabellen (Tabelle 4, Tabelle 5, Tabelle 6) angegeben.

Versuch	Elektrolyt	pH-Wert	Stromdichte $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Dauer min
A-1	1 M Natriumcitrat	6,0	-50	RT	2
A-2	1 M Natriumcitrat	6,0	+50	RT	2
A-3	1 M Natriumcitrat	6,0	+50/-50	RT	2+2
A-4	0,1 M Na-Citrat pH6,0	6,0	-500	RT	10
A-5	0,1 M Citronensäure	2,3	-500	RT	10
A-6	0,1 M NH_4OH	11,1	-250	RT	10
A-7	0,1 M Glycin	6,0	-50	RT	10
A-8	0,1 M KCl	7,0	-500	RT	10
A-9	0,1 M Citronensäure +5% Glycin	2,5	-500	60	5
A-10	0,1 M HCl + 5% Glycin	1,1	-500	60	5
A-11	0,1 M NH_4OH +5% Glycin	7,2	-500	60	5
A-12	0,1 M FeSO_4 +5% Glycin,	5,5	-500	60	5
A-13	5% Fe(III)-Citrat	6,0	-500	60	5
A-14	0,5 M KOH +5% Monoethanolamin	13,4	+500/-500	RT	5+5
A-15	0,1 M NH_4OH +5% Monoethanolamin	11,6	+500/-500	RT	5+5
A-16	0,5 M HCl +5% Monoethanolamin	2,2	+500/-500	RT	5+5
A-17	0,5 M FeSO_4 +5% Monoethanolamin	9,7	+500/-500	RT	5+5

Tabelle 4 Parameter der elektrochemischen Behandlungen in Serie A (RT = Raumtemperatur)

Versuch	Elektrolyt	pH-Wert	Stromdichte $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Dauer min	Reinigung
B-1	1 M Natriumcitrat	6,0	-50	10	nein
B-2	1 M Natriumcitrat	6,0	-50	10	ja
B-3	1 M Natriumcitrat	6,0	-	1	nein
B-4	0,1 M Natriumcitrat	6,0	-50	10	nein
B-5	0,1 M Glycin	6,0	-50	10	nein
B-6	0,1 M Glycin + KOH	11,0	-50	10	nein
B-7	0,1 M Glycin + KOH	11,0	-50	10	ja

Tabelle 5 Parameter der elektrochemischen Behandlungen in Serie B bei RT

Versuch	Elektrolyt	pH-Wert	Stromdichte $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Dauer min	Reinigung
C-1	1 M Gluconsäure	1,8	-50	5	ja
C-2	1 M Weinsäure	1,3	-50	5	ja
C-3	1 M Triethanolamin	9,9	-50	5	ja
C-4	1 M Na-NTA	11,6	-50	5	ja
C-5	0,4 M Fe-Na-EDTA	4,7	-50	5	ja
C-6	0,1 M Natriumcitrat	6,0	-50	5	ja
C-7	V2A Beizmittel	1,0	-	1	ja

Tabelle 6 Parameter der elektrochemischen Behandlungen in Serie C bei 50°C

Die Proben aus unterschiedlichen Stählen befanden sich im Oberflächenzustand "wie erhaltenen", waren mit Korrosionsschutzöl konserviert und jahrelang in Luft gelagert. Vor den elektrochemischen Behandlungen wurden die Proben 3 min jeweils in einem schwach alkalischen wässrigen Reiniger und in Aceton mit Ultraschallunterstützung gereinigt. Nach den elektrochemischen Behandlungen der Serie A und Serie C wurden die Proben durch das Tauchen in Aceton leicht gereinigt, um die Feuchtigkeit von Stahloberflächen zu entfernen. In der Serie B erfolgte die Reinigung 3 min jeweils in einem schwach alkalischen wässrigen Reiniger und in Aceton mit Ultraschallunterstützung. Zum Vergleich wurden einige Proben in der Serie B nach den EC Behandlungen bei RT kurz liegen gelassen und ohne Reinigung in den Nitrierofen (Quarzreaktor) chargiert und nitriert. Bei den Versuchen B-6 und C-7 waren die Behandlungen stromlos. Das V2A Beizmittel hatte die folgende Zusammensetzung: $w(\text{HNO}_3) = 3,10\%$; $w(\text{HCl}) = 17,62\%$; $w(\text{Additiv}) = 0,14\%$; Rest: H_2O . Bei der Behandlung mit der Beize wird der passive Film auf dem nichtrostenden

Stahl X4CrNi18-10 oxidierend abgetragen und damit eine vergleichsweise aktive Oberfläche erzeugt.

Die aktivierende Wirkung der elektrochemischen Behandlungen wurde durch das Ergebnis des anschließenden Gasnitrierens beurteilt (Nitrierprozess 2 in Tabelle 2). Um die mögliche Repassivierung der EC-aktivierten Stahloberfläche zu vermeiden, ist die Zufuhr von Ammoniak beim Erwärmen von RT auf Nitriertemperatur in den Reaktor notwendig.

Um die möglicherweise während des Nitrierprozesses erfolgte Repassivierung zu erkennen, wurden einige Proben aus X46Cr13 und X4CrNi18-10 kurz vor dem Nitrieren mechanisch aktiviert, also mit Schleifpapier frisch geschliffen und in Aceton gereinigt. Dieser Oberflächenzustand diente als Referenz für den aktiven Oberflächenzustand.

2.4.2 Aktivierung in der Gasphase im Ofen

Die Aktivierung in der Gasphase erfolgte in dem inerten Quarzreaktor (Bild 1) mit dem Prozess 4 in Tabelle 2. Die Parameter der Gasphasenaktivierungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Es wurde die in Bild 1 dargestellte Dosiereinrichtung benutzt; der Stickstoffanteil der Nitrieranlage wurde durch die entsprechende Säurelösung durchgeleitet und mit ihrem Dampf gesättigt. Dabei wurden das Verhältnis der Volumenanteile Ammoniak zu Stickstoff mit $\text{NH}_3 / \text{N}_2 = 13\% / 87\%$ bei dem Nitriergas-Volumenstrom von 400 mL/min konstant gehalten.

Versuch	Prozesse		T °C	t min	Zusammensetzung Vol.-%
1. Aktivieren/Nitrieren mit Wasserdampf	1.1		550°C	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 0,7% Wasserdampf
	1.2		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 4,6% Wasserdampf
	1.3		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% Wasserdampf
2. Aktivieren/Nitrieren mit Dampf wässriger Lösung	2.1		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% 0,02 M Essigsäure
	2.2		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% 0,02 M Salpetersäure
	2.3		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% 0,02 M Salzsäure
	2.4		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% 1 M Salzsäure
3. Aktivieren/Nitrieren mit Essigsäuredampf	3.1		550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 5,7% Essigsäure (100%)
4. Zweistufige Prozesse	4.1	Aktivieren/ Nitrieren	550	60	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 2,4% Essigsäuredampf
		Nitrieren	550	60	13% NH ₃ + 87% N ₂
	4.2	Aktivieren/ Nitrieren	550	60	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% Wasserdampf
		Nitrieren	550	60	13% NH ₃ + 87% N ₂
	4.3	Aktivieren/ Nitrieren	550	120	NH ₃ : N ₂ = 13% : 87% + 15,7% Wasserdampf
		Nitrieren	550	120	13% NH ₃ + 87% N ₂

Tabelle 7 Parameter der Gasphasenaktivierungs- Prozesse

2.5 Korrosionsuntersuchung der Nitrierschichten

Die Korrosionsuntersuchungen der nitrierten Randschichten der verschiedenen Stähle erfolgten elektrochemisch bzw. durch Salzsprühnebeltest in Anlehnung an DIN 50021. Die Oberflächenzustände der Stähle vor dem Nitrieren und die Nitrierprozesse (Prozess 2, 3 und 5 in Tabelle 2) sind in Tabelle 8 (als Prozess N, ON und ONT) wiedergegeben. Nach dem Nitrieren wurden die lose haftenden Oxide bzw. Rückstände aus der elektrochemischen Behandlung auf den Oberflächen der Proben durch vorsichtiges Schleifen mit Schleifpapier der Körnung 1000 entfernt,

dann wurden die Proben in Aceton gereinigt. Als Referenz dienten die nicht nitrierten Stähle mit dem Oberflächenzustand "gealterte, gereinigt".

Prozess	Werkstoff	Oberflächenzustand
N: Nitrieren mit Erwärmen in NH ₃	42CrMo4 X40CrMoV5-1	gelagert, gereinigt
	X46Cr13*	frisch geschliffen, gereinigt
	42CrMo4** X40CrMoV5-1** X46Cr13**	gelagert, mit 1 M Natriumcitrat kathodisch aktiviert (B-1 in Tabelle 5)
ON: Oxinitrieren mit Luft	42CrMo4 X40CrMoV5-1 X46Cr13	gelagert, gereinigt
	X4CrNi18-10*	frisch geschliffen, gereinigt
	X46Cr13**	gelagert, mit 1 M Natriumcitrat kathodisch aktiviert (B-1 in Tabelle 5)
ONT: Oxinitrieren/Nitrieren bei tiefer Temperatur	42CrMo4 X40CrMoV5-1 X46Cr13	gelagert, gereinigt
	X4CrNi18-10*	frisch geschliffen, gereinigt

Tabelle 8 Nitrierprozesse und Werkstoffe für die Korrosionsuntersuchung

Bei den elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen wurden potentiostatische Strom-Potentialkurven mit der Zelle in Bild 3 und den Messparametern von Tabelle 9 aufgenommen; der Elektrolyt war Kochsalzlösung mit $w(\text{NaCl}) = 5\%$. Die Messung dauerte je nach Messbereich etwa 30 bzw. 60 min. Aus den Strom-Potentialkurven wurden die Ruhe- und Transpassivpotentiale (E_{OCP} , E_{Trans}) sowie die Größe des Passivbereiches (ΔE_{PASS}) und der Passivstromes (I_{PASS}) bestimmt. Das Transpassivpotential wurde bei dem Transpassivstrom (I_{TRANS}) von 0,2 mA ermittelt. Die Prüfanlage (Erichsen 608/400L) für den Salzsprühnebeltest ist in Bild 4a dargestellt. Die Sprühkammer (Bild 4b) hatte ein Volumen von 400 Liter. Der Test wurde 336 Stunden (14 Tage) mit den Parametern von Tabelle 10 durchgeführt. Nach der Entfernung von locker anhaftendem Rost durch Reinigung in siedend heißem Wasser wurden die Proben photographiert.

Werkstoff	Elektrolyt	pH-Wert	Vorschub	Messbereich
42CrMo4	NaCl 50 g/l	6,0	0,5 mV/s (1,8 V/h)	-600 bis +400 mV
X40CrMoV5-1				-600 bis +400 mV
X46Cr13				-600 bis +400 mV
X4CrNi18-10				-600 bis +1000 mV

Tabelle 9 Parameter der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen

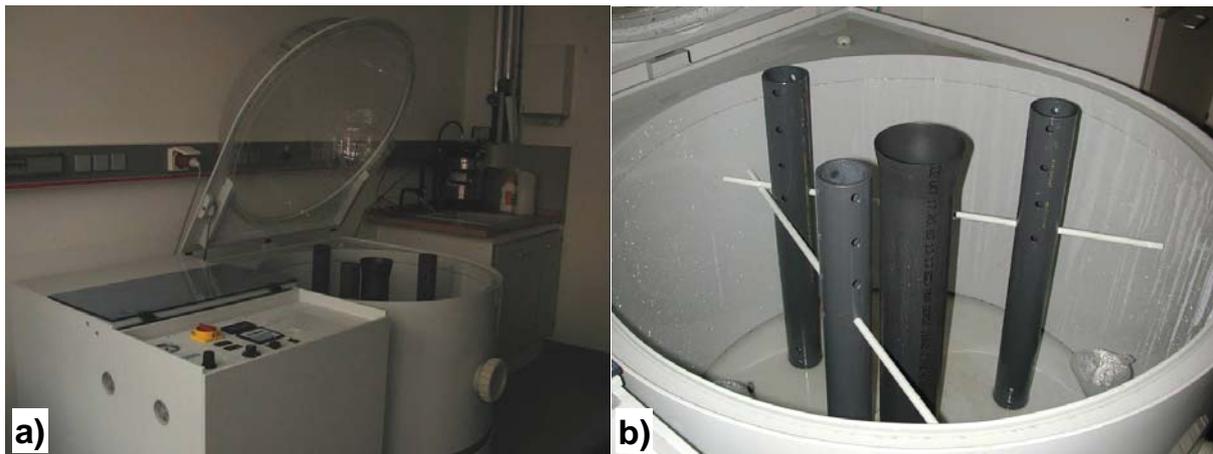


Bild 4 a) Prüfanlage (Erichsen 608/400 I) und b) Sprühkammer

Sprühlösung	pH-Wert	Sprühmenge	Luftdurchfluss	Temperatur
NaCl 50 g/l	6,0	0,5 l/h	6 Nm ³ /h	37°C

Tabelle 10 Parameter des Salzsprühnebeltests

2.6 Weitere Messverfahren

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, oder auch: Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse, (XPS/ESCA) wurde zur Erfassung der chemischen Zusammensetzung und der Bindungszustände der Elemente in der dünnen Randschicht verwendet. Durch die Prüfung der Oberflächenhärte bzw. die Härte-tiefenverteilung nach Vickers wurden die nitrierten Randschichten bewertet. Die detaillierte Charakterisierung der Nitrierschichten erfolgte metallographisch an ausgewählten Proben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Methode elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemischen Analysemethoden hatten sich bisher bewährt. Es sollten jedoch weitere Messmethoden auf ihre Aussagefähigkeit und praktische Anwendbarkeit hin untersucht werden. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein Verfahren für die Untersuchung von dünnen Schichten. Dieses Verfahren wurde im Bereich der Festkörperelektrochemie entwickelt und findet Anwendung bei der Bestimmung von Korrosionsgeschwindigkeiten, bei der Ermittlung der Leistungsparameter von Batterien, Brennstoffzellen sowie der Eigenschaften von Halbleitern [4]. An den Oberflächen metallischer Werkstoffe liegen in der Praxis Sorptions- und Reaktionsschichten vor. Diese beeinflussen die Kinetik der auf der Oberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen und damit die Impedanz einer elektrochemischen Zelle mit einer Werkstoffprobe als Arbeitselektrode. Das eröffnet die Möglichkeit, die Oberflächenzustände von Stählen durch Impedanzmessungen zu charakterisieren. Grundlage hierfür sind Kenntnisse über den Einfluss von Messparametern, Stahlsorten, passiv wirkenden Schichten bzw. der Sauberkeit der Oberflächen auf die Ergebnisse der Impedanzmessungen, und diese waren Gegenstand hier beschriebenen Untersuchungen. Der Vorteil der Impedanzmessung gegenüber anderen elektrochemischen Messverfahren liegt darin, dass der Gesamt(-Reaktions-)widerstand der Oberfläche in verschiedene Anteile aufgeteilt werden kann, die bei der Messung nacheinander erfasst werden.

3.1.1 Potentiostatische Impedanzmessungen

EIS Messungen können potentiostatisch (PEIS) bzw. galvanostatisch (GEIS) durchgeführt werden. Bei PEIS-Messung wird eine Wechselspannung mit einer kleinen konstanten Amplitude, z.B. 2 - 20 mV (rms) beim Ruhepotential an eine elektrochemische Zelle angelegt. Die Wechselstromantwort wird gemessen und daraus die Impedanz berechnet.

3.1.1.1 42CrMo4 im Zustand "frisch poliert"

Bei der in Bild 3 dargestellten elektrochemischen Zelle wird die Impedanz des Systems hauptsächlich von der Arbeitselektrode bestimmt. Zur Prüfung der Einsetzbarkeit der Messmethode wurde eine frisch polierte Probe aus 42CrMo4 als Arbeitselektrode verwendet. Die Probe wurde 3 min in Aceton mit Ultraschall-Unter-

stützung gereinigt. Das Ruhepotential der Probe wurde experimentell mit -683 mV bestimmt. Die Impedanzmessung erfolgte beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 20 mV (rms, root mean square) nach einer Verzugszeit von 180 s , um das Zellsystem zu stabilisieren. Alle Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit beziehen sich auf die Messungen nach derselben Verzugszeit. Die ermittelten Impedanzspektren werden üblicherweise in Form von Nyquist- bzw. Bode-Diagrammen dargestellt (siehe Bild 5).

Das Ergebnis in Bild 5 lässt sich mit dem Ersatzschaltbild "Randles Zelle" näherungsweise beschreiben [5]. Vereinfacht kann man annehmen, dass das zu analysierende Zellsystem hauptsächlich drei Elemente enthält, nämlich den Elektrolyt-Widerstand (R_s), einen Kondensator wegen der sich an der Phasegrenze Elektrolyt/Metall einstellenden Doppelschicht (C_{dl} , auch genannt "konstantes Phasenelement", CPE bzw. Q) und einen Polarisations-Widerstand (R_p) bzw. Charge-Transfer-Widerstand (R_{ct}) (Widerstand der Ladungsübertragung). Der Halbkreis im Nyquist-Diagramm ist charakteristisch für eine RC-Schaltung (Reihenschaltung aus einem Widerstand R und einem Kondensator C) mit der Zeitkonstante $\tau = RC$. Der Durchmesser des Halbkreises auf der realen Achse bei $Z_{im} = 0$ stellt den Polarisations-Widerstands bzw. den Charge-Transfer-Widerstand dar. Er wird vereinfacht im Folgenden nur Charge-Transfer-Widerstand genannt. Der Widerstand, den man auf der realen Achse am Schnittpunkt mit dem Halbkreis an der Stelle der höchsten Frequenz ablesen kann, ist der Elektrolytwiderstand.

Bei der frisch polierten Probe aus 42CrMo4 beträgt der Polarisations- bzw. Charge-Transfer-Widerstand von etwa 1000 Ohm und ist relativ niedrig. Das bedeutet, dass die metallische Arbeitselektrode geringe Korrosionsbeständigkeit hat bzw. hoch aktiv ist. Wenn der Widerstand gegen die Ladungsübertragung über die Phasengrenzfläche gering ist, ist die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung hoch.

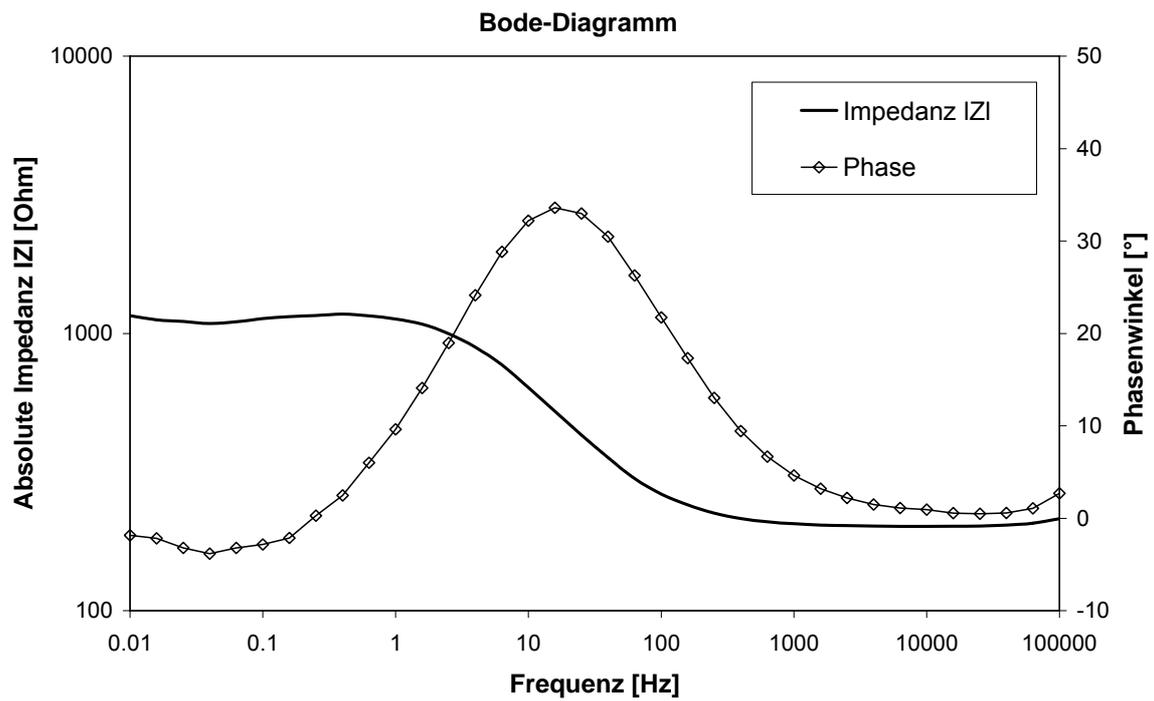
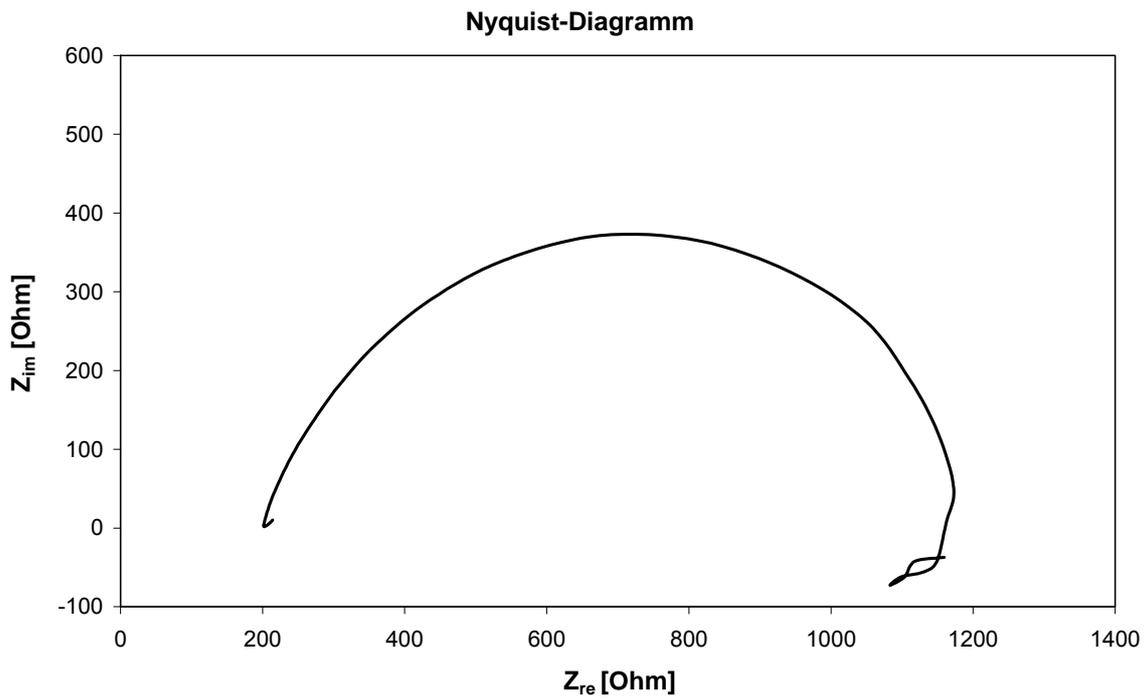


Bild 5 Nyquist- und Bode-Diagramme von frisch poliertem 42CrMo4; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-683 mV) mit einer Amplitude von 20 mV

Weitere PEIS-Messungen in Bild 6 veranschaulichen den Einfluss der Amplitude der anregenden Wechselspannungen auf die Impedanzspektren und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Wiederholung der Messungen.

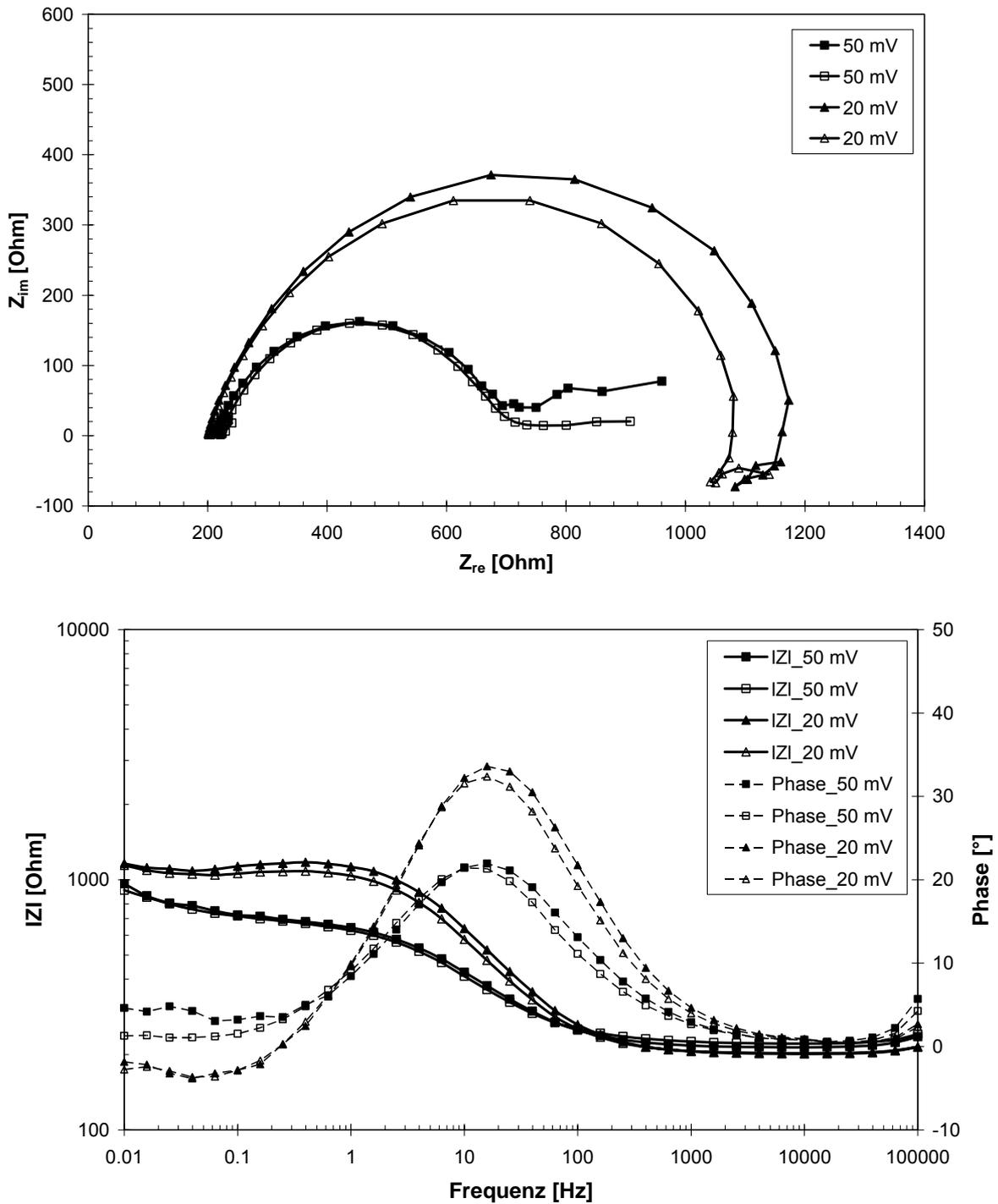


Bild 6 Nyquist- und Bode-Diagramme von frisch poliertem 42CrMo4; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-683 mV) mit einer Amplitude von jeweils 20 mV und 50 mV.

Aus den Bode-Diagrammen in Bild 6 kann man ablesen, dass die insbesondere bei niedrigen Frequenzen (< 100 Hz) gemessenen Impedanzwerte von der Amplitude abhängig sind. Aus dem zugehörigen Nyquist-Diagramm lassen sich für die beiden eingestellten Amplituden bei niedrigen Frequenzen unterschiedliche charakteristische Verläufe erkennen. Aus der Kurve bei kleiner Amplitude kann man bei einer Induktivität ablesen, während bei größerer Amplitude erscheint der Realteil der Impedanz konstant bleibt. Über solche Induktivitäten wird auch in der Literatur berichtet, es gibt aber keine einheitliche Interpretation [6,9]. Die konstante Realteil der Impedanz bei niedrigen Frequenzen wird auf Korrosion zurückgeführt, weil eine aktive Stahloberfläche am Ruhepotential zu lokaler Korrosion neigt. Die Korrosion kann durch stärkere Polarisation infolge größerer Spannungsamplitude verstärkt werden. Die Korrosionsprodukte an der Elektrodenoberfläche führen zur Zunahme der Impedanz.

3.1.1.2 X4CrNi18-10 im Zustand "frisch poliert"

Zur Untersuchung des Einflusses von Werkstoffen auf die Impedanzspektren wurde eine Probe aus dem nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10 im frisch polierten Oberflächenzustand als Arbeitselektrode der elektrochemischen Minizelle eingesetzt. Die Probe war 3 min in Aceton mit Ultraschall-Unterstützung gereinigt. Das Ruhepotential der Probe wurde von -530 mV experimentell bestimmt. Die Impedanzmessung erfolgte beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV (rms) nach einer Verzugszeit von 180 s. Die ermittelten Impedanzspektren sind in Bild 7 dargestellt.

Die Impedanzspektren von X4CrNi18-10 in Bild 7 unterscheiden sich eindeutig mit den Spektren von 42CrMo4 in Bild 5. Das Nyquist-Diagramm weist auf eine Mischkinetik mit Diffusionskontrolle hin [4,5]. Der höchste absolute Impedanzwert bei der Frequenz $0,01$ Hz beträgt etwa 40000 Ohm und ist etwa 40-fach höher als beim 42CrMo4. Das stimmt mit der Kenntnis überein, dass der nichtrostende Stahl X4CrNi18-10 höhere Korrosionsbeständigkeit aufgrund seiner Passivität gegenüber den Korrosionsreaktionen hat. Bei der Frequenz $0,01$ Hz erreicht der imaginäre Teil der Impedanz das Maximum im Nyquist-Diagramm, und die Phasenverschiebung im Bode-Diagramm hat bei niedrigen Frequenzen einen hohen Wert. Das ist charakteristisch für eine kapazitive Schutzschicht auf metallischen Werkstoffen. Es weist darauf hin, dass ein passiv wirkender Film an der Grenzfläche zwischen dem Stahlsubstrat und dem Elektrolyten vorliegt.

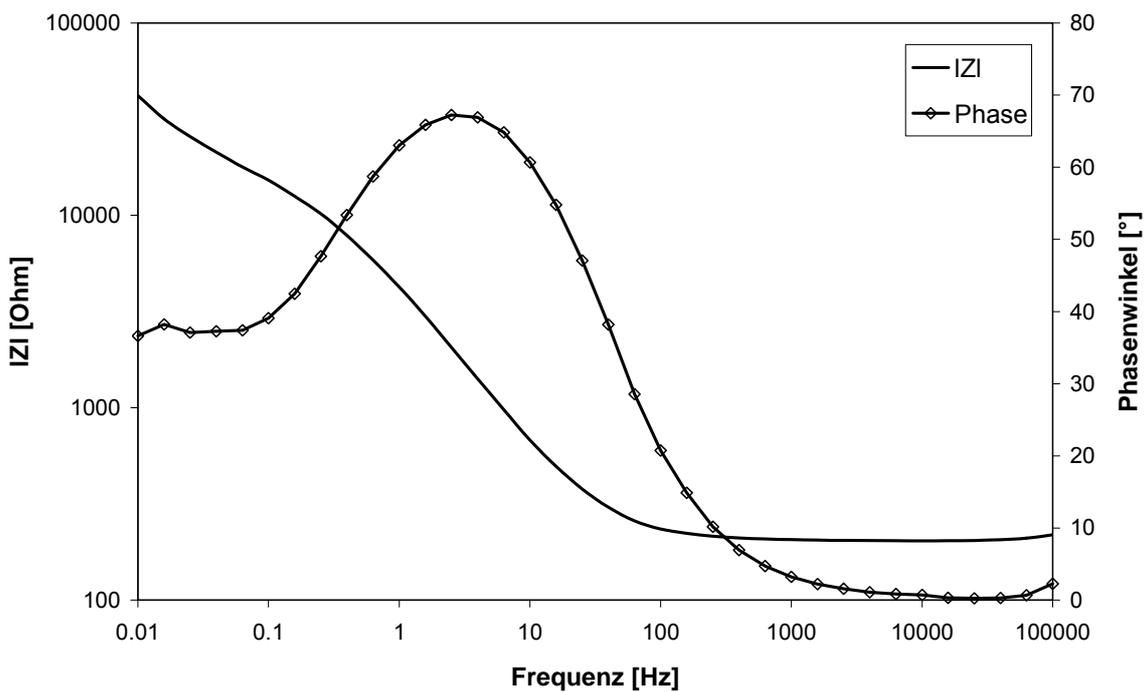
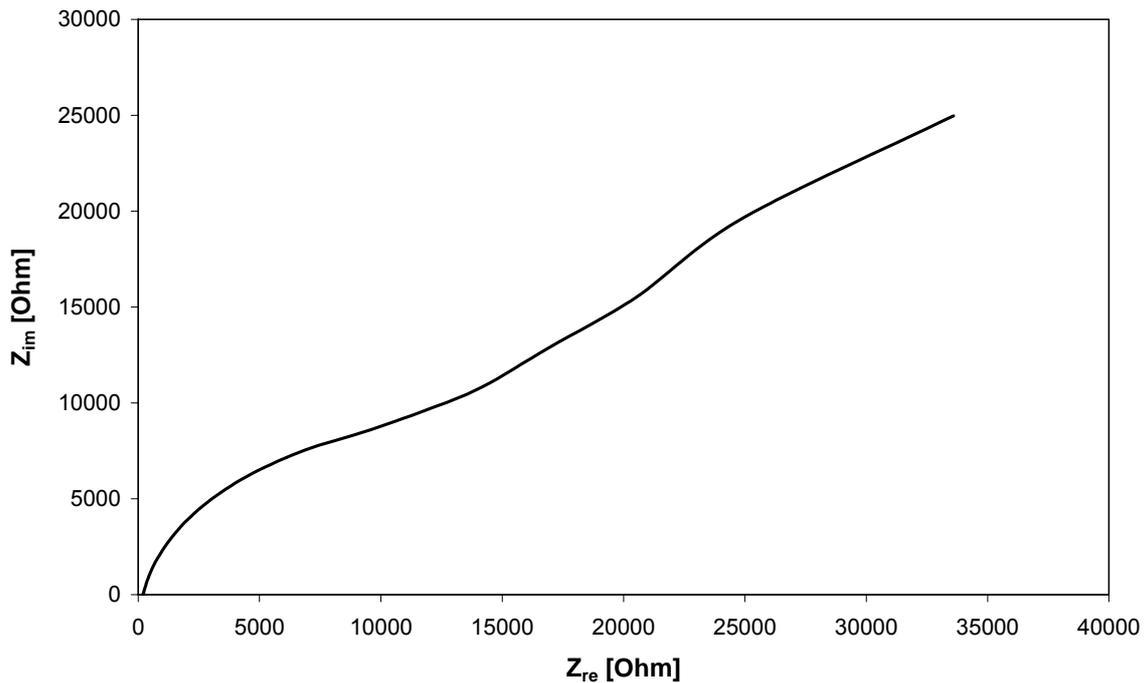


Bild 7 Nyquist- und Bode-Diagramme von frisch poliertem X4CrNi18-10; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-530 mV) mit einer Amplitude von 50 mV

Die Messung eines PEIS Spektrums von 100 kHz bis zu 10 mHz dauert etwa 6 min. Während der Messung soll das zu untersuchende Zellsystem in einem stationären Zustand bleiben. Es ist in der Praxis, mit realen Werkstoffen und Elektrolyten, schwierig, einen solchen stationären Zustand zu erreichen. Die metallische

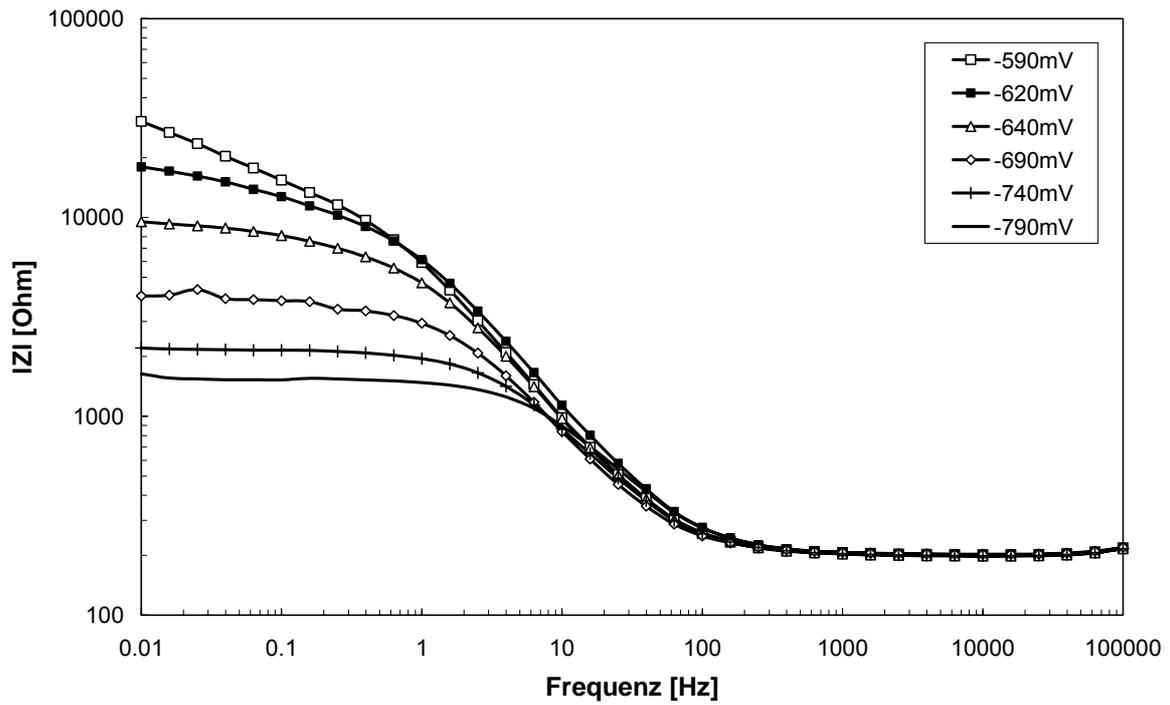
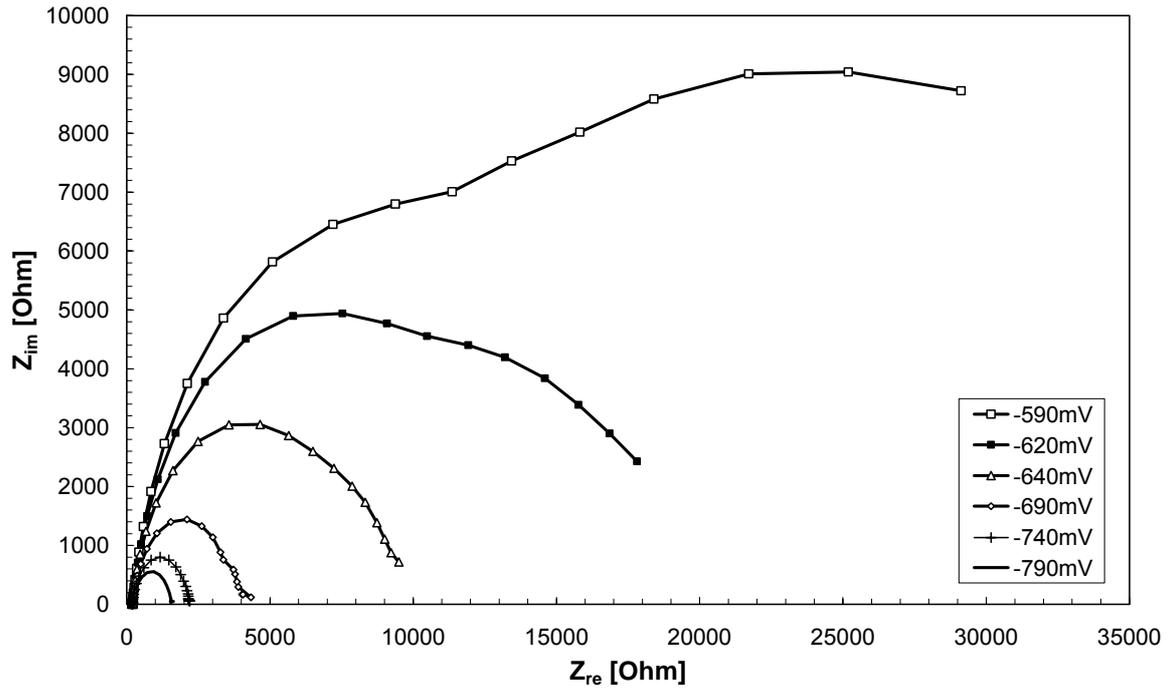
Oberfläche der Arbeitselektrode/Probe verändert sich nach dem Eintauchen in den Elektrolyten durch Desorption und Adsorption. Weitere Einflüsse sind das Wachsen einer Oxidschicht, die Bildung von Reaktionsprodukten, die Schädigung einer schützenden Oberflächenschicht sowie mögliche Temperaturänderungen aufgrund hoher Widerstände bei niedrigen Frequenzen. Häufig beobachtet man eine Drift des Ruhepotentials der Arbeitselektrode. Durch die Verschiebung des Ruhepotentials wird die Arbeitselektrode kathodisch oder anodisch polarisiert. Im Folgenden werden den Einfluss einer kathodischen bzw. anodischen Polarisation auf die Impedanzspektren untersucht.

3.1.1.3 Kathodische Polarisation von X4CrNi18-10

An frisch polierten Proben aus dem nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10 wurden Impedanzspektren bei Potentialen, die kathodischer waren als das m Ruhepotential von -530 mV (kathodische Polarisation). Bild 8 zeigt, dass sich die Nyquist- und Bode-Plots von X4CrNi18-10 mit zunehmender Polarisation denen von 42CrMo4 (in Bild 5) annähern, und die Impedanzwerte nehmen stark ab. Die Ursache ist die Begünstigung der kathodischen Reaktionen durch stärkere kathodische Polarisation. Dabei ist Wasserstoffentwicklung die wesentliche Reaktion.



Offensichtlich ist bei kathodischer Polarisation der dünne Passivfilm durchlässig für Elektronen, die auf Wasserstoffionen übertragen werden, dabei Wasserstoffatome bilden, die dann zu Wasserstoffmolekülen kombinieren können. (Die Bildung von Wasserstoffblasen wird allerdings unter den Bedingungen von EIS nicht beobachtet.) Bei einem kathodischen Potential von -690 mV, das dem Ruhepotential von frisch poliertem 42CrMo4 vergleichbar ist, hat der nichtrostende Stahl X4CrNi18-10 einen Impedanzwert von ca. 4000 Ohm bei 0,01 Hz, dieser ist vierfach höher als bei 42CrMo4 liegt. Qualitativ bedeutet das, dass der Oberflächenzustand des Stahls X4CrNi18-10 passiver als den des Stahls 42CrMo4 ist.



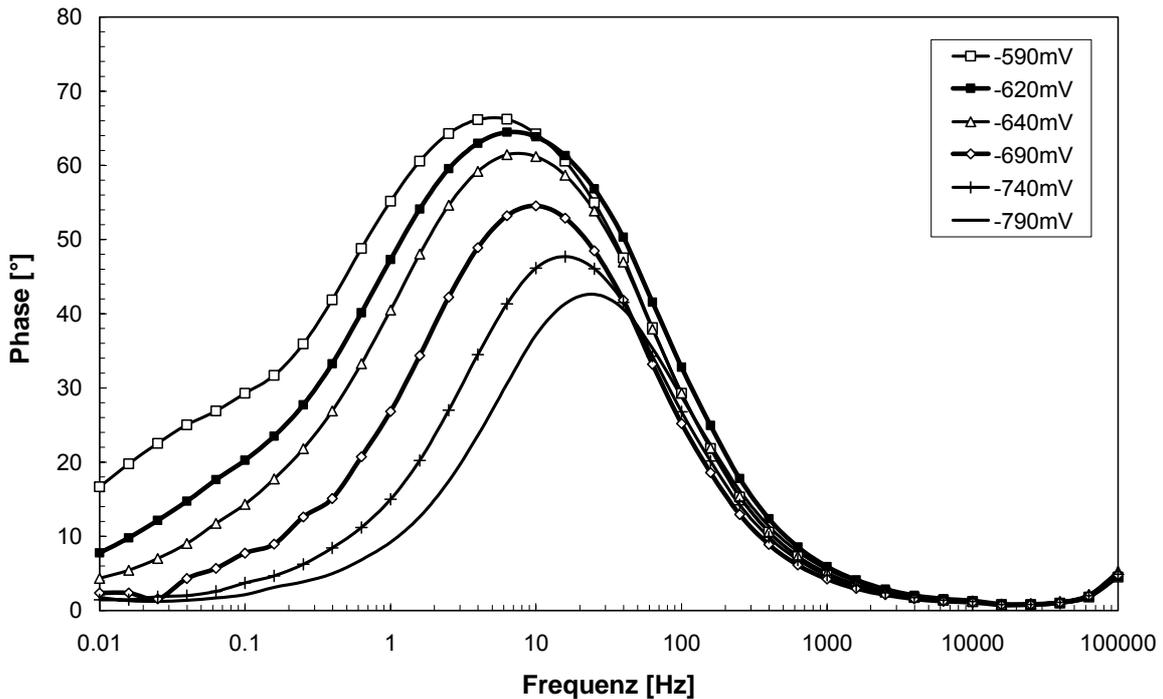


Bild 8 Nyquist- und Bode-Diagramme des Stahls X4CrNi18-10 in frisch poliertem Oberflächenzustand. PEIS Messungen beim unterschiedlichen kathodischen Potential mit einer Amplitude von 50 mV

3.1.1.4 Anodische Polarisation von X4CrNi18-10

Außerdem wurden Impedanzmessungen auf frisch polierten Proben aus X4CrNi18-10 beim unterschiedlichen anodischen Potentialen durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren sind in Bild 9 dargestellt. Die qualitative Form der Plots ändert sich nicht gegenüber der Messung ohne Polarisation (Bild 7). Mit zunehmender anodischer Polarisation steigen die Impedanzwerte stark bis auf 1×10^6 Ohm bei +100 mV und sinken dann wieder auf $4,5 \times 10^5$ Ohm bei +200 mV ab. Der Anstieg der Impedanz kann auf die Passivierung zurückgeführt werden; der erneute Abfall beruht möglicherweise auf dem Versagen des Passivfilms bei starker anodischer Polarisation ("Lochfraßpotential" oder Erreichen des transpassiven Bereichs).

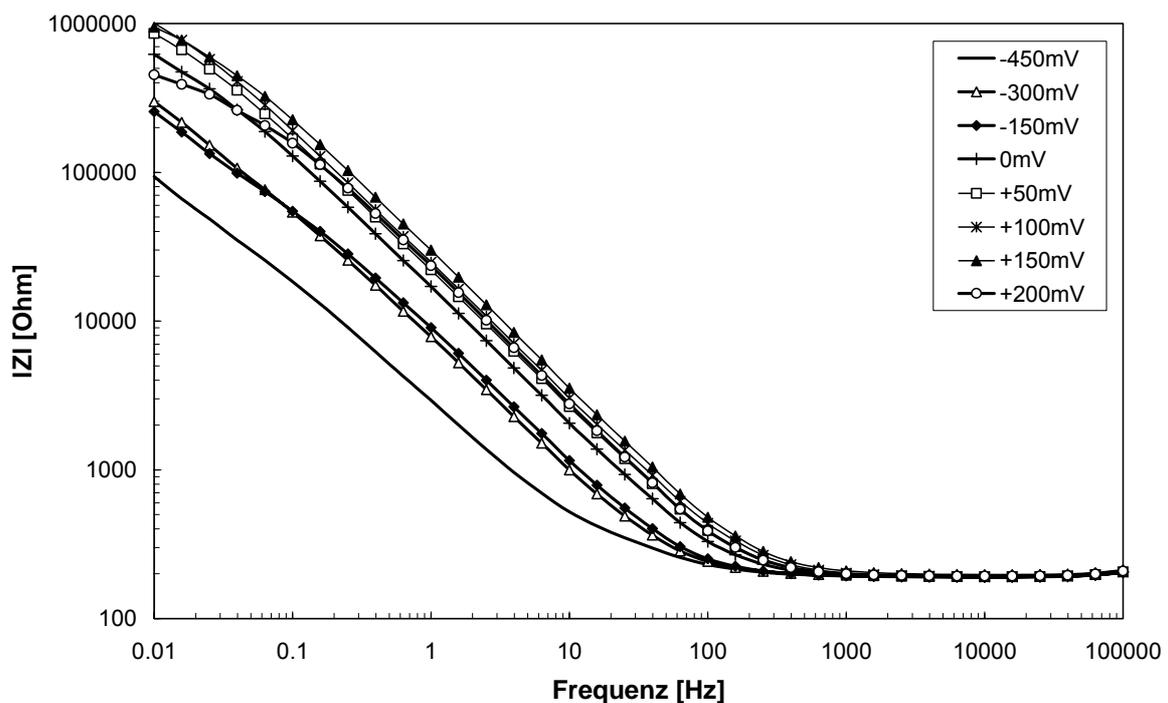
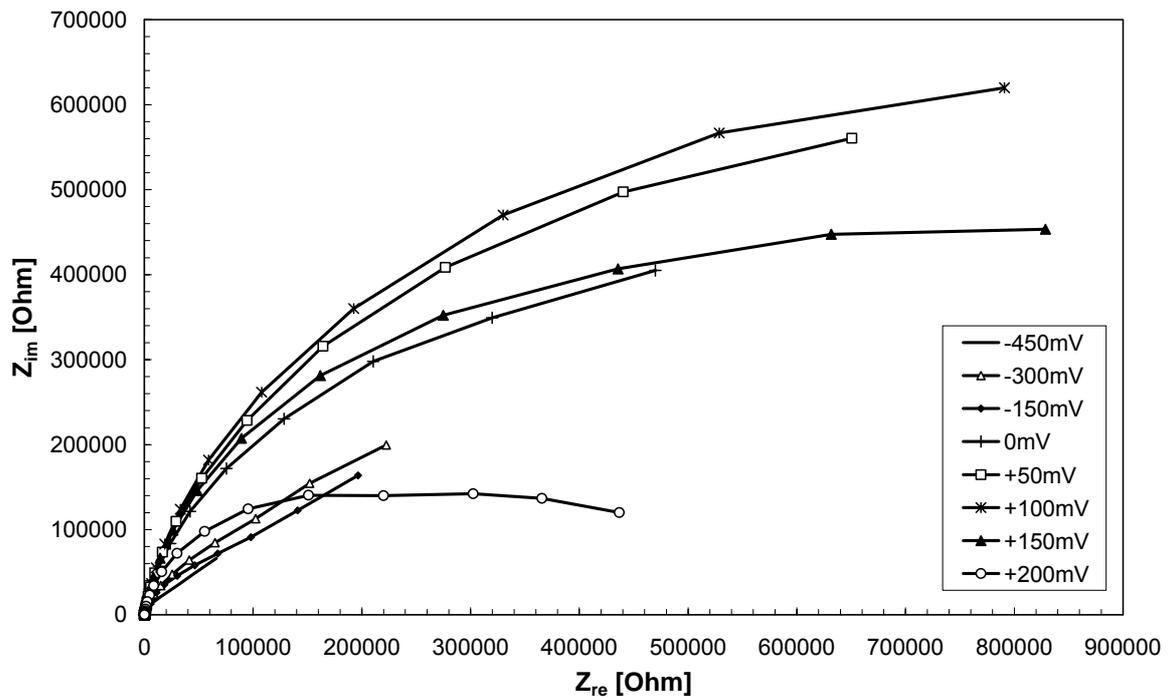
Im passiven Potentialbereich wird die anodische Reaktion



durch die Bildung eines dichten passiven Oxidfilms, in dem Chromoxide angereichert sind, stark behindert. Im Transpassivbereich wird der passive Film durch das erhöhte anodische Potential lokal oder auch global durch Oxidation

zerstört, so dass die anodische Eisenauflösung dann wieder stattfinden kann. Im transpassiven Bereich bilden sich Fe^{3+} -Ionen.

Die Reaktivität oder die Passivität einer Stahloberfläche lässt sich also mit EIS-Messungen insbesondere in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung, und hier in Abhängigkeit des Chromgehalts, erfassen.



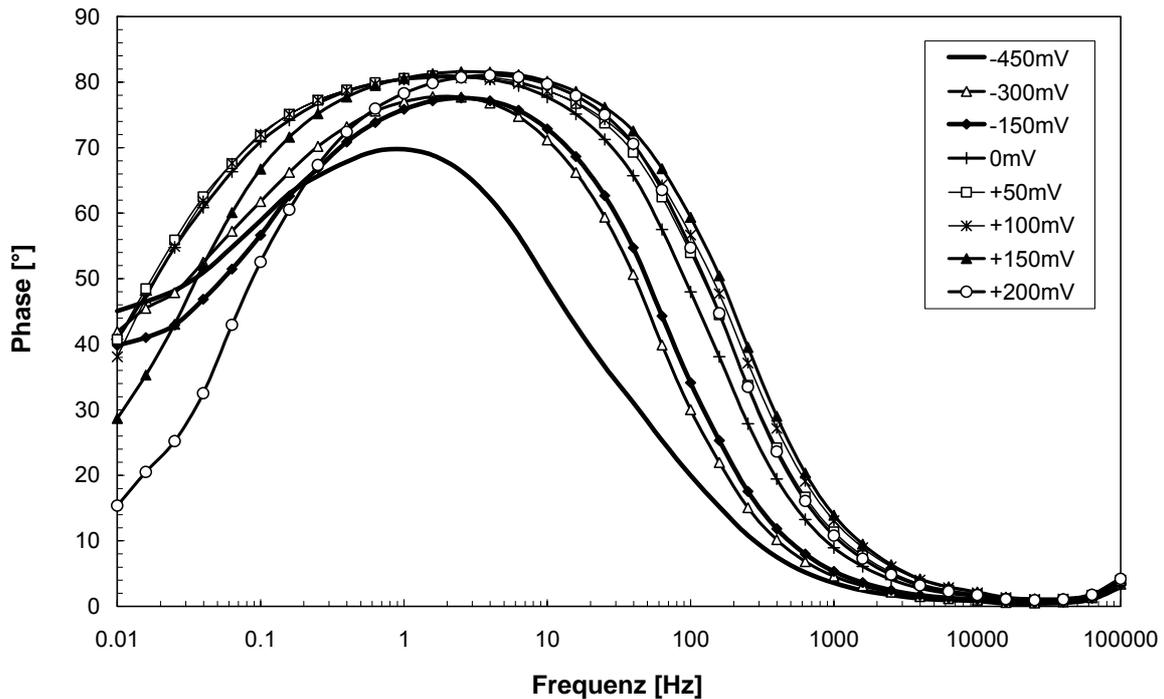


Bild 9 Nyquist- und Bode-Diagramme des Stahls X4CrNi18-10 mit frisch poliertem Oberflächenzustand. PEIS Messungen beim unterschiedlichen anodischen Potential mit einer Amplitude von 50 mV

3.1.2 Galvanostatische Impedanzmessungen

Die Alternative zur PEIS ist die galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie (GEIS). Die GEIS-Messung wird bevorzugt bei solchen Systemen angewendet, bei denen die Drift des Ruhepotentials störend ist. Dies gilt insbesondere bei Korrosionsmessungen, bei denen sich das Korrosionspotential mit der Zeit verändert.

Zum Vergleich mit den PEIS-Spektren wurden die galvanostatischen Impedanzmessungen an den Proben aus 42CrMo4 und X4CrNi18-10 mit frisch geschliffenem Oberflächenzustand durchgeführt. Dieser Oberflächenzustand wurde eingestellt durch das Schleifen der Proben mit Schleifpapier bis zu einer Körnung von 600 gefolgt von der Reinigung in Aceton mit Ultraschall-Unterstützung.

3.1.2.1 42CrMo4 im Zustand "frisch geschliffen"

Die GEIS-Nyquist- und Bode-Plots von fünf Messungen auf 42CrMo4 im Zustand "frisch geschliffen" in Bild 10 haben eine ähnliche Form wie die PEIS-Spektren in Bild 5. Einen kleinen Unterschied erkennt man an den Kurven im Bereich kleiner Frequenzen im Nyquist-Diagramm. Der fast lineare Anstieg des Imaginärteils der Impedanz wird gewöhnlich teils auf den Diffusionswiderstand, teils auf den Charge-

Transfer-Widerstand infolge Korrosion zurückgeführt, wie in dem Fall der PEIS-Messung mit der größeren Amplitude von 50 mV in Bild 6. Die Impedanzwerte der GEIS-Messungen liegen im Bereich von 3000 – 4000 Ohm und sind eindeutig höher als bei den PEIS-Messungen.

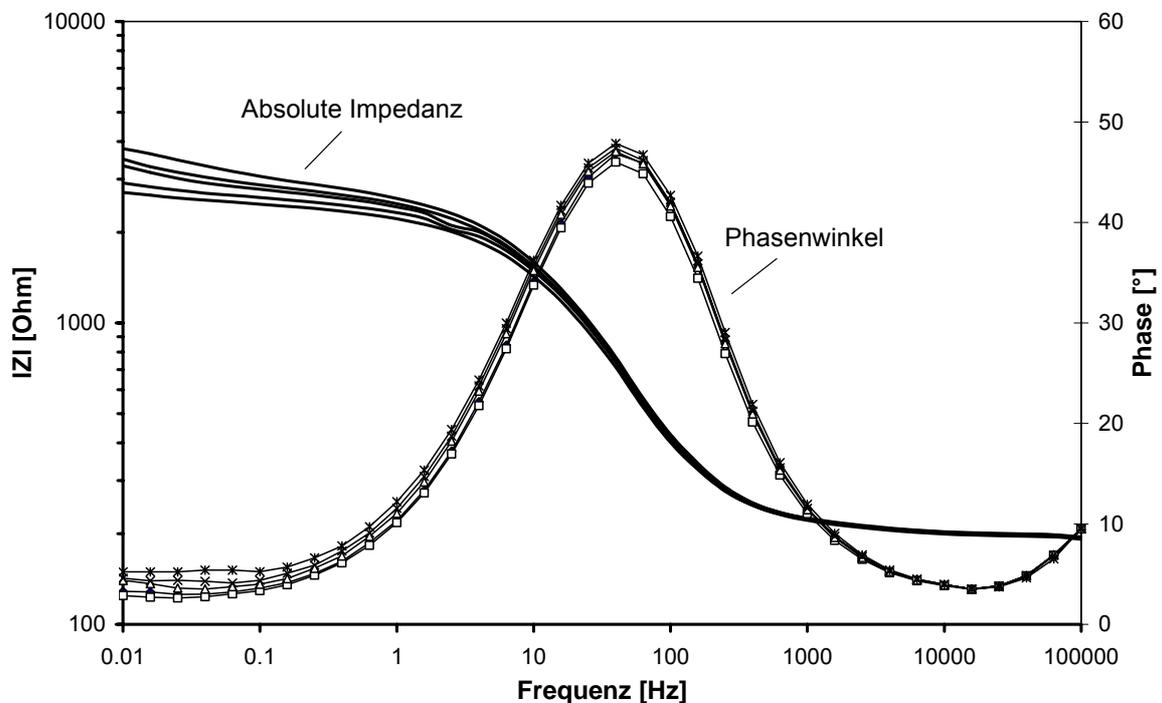
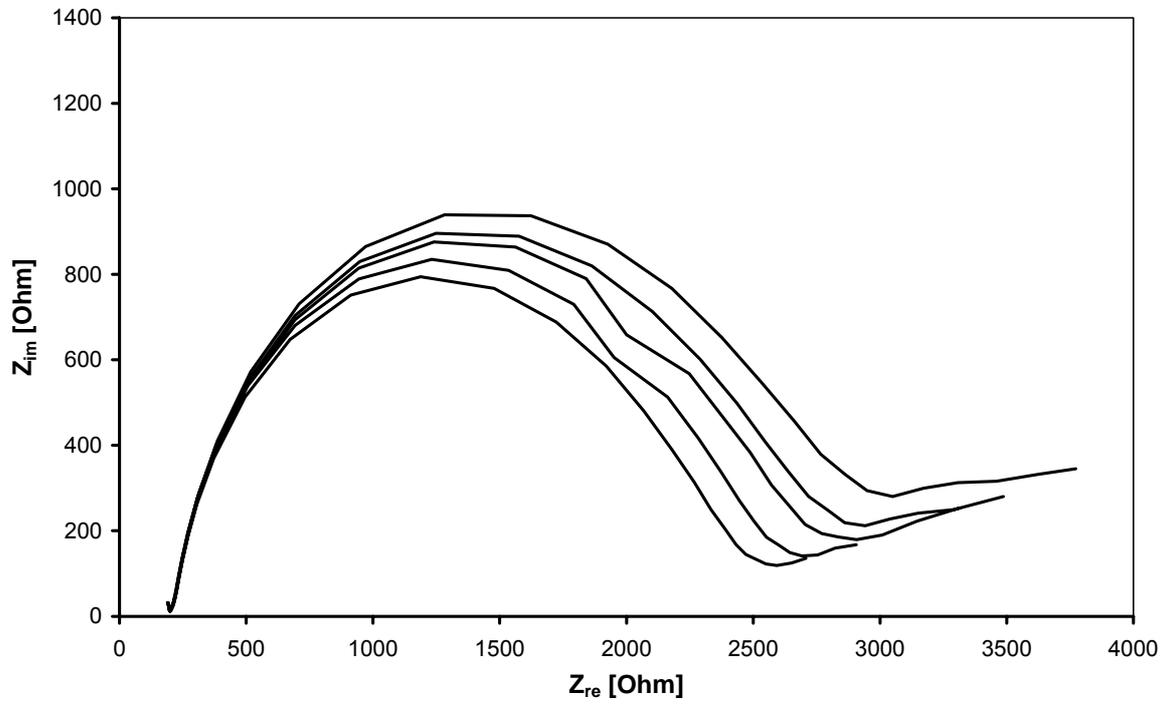


Bild 10 Nyquist- und Bode-Diagramm von frisch geschliffenem 42CrMo4; GEIS Messungen mit einer Amplitude von 50 μ A

Es muss berücksichtigt werden, dass bei fest eingestellter Strom-Amplitude mit abnehmender Frequenz eine wachsende Potentialamplitude resultiert, wenn die

Impedanz des Systems bei der GEIS-Messung resultiert. Bei 42CrMo4 mit der maximalen Impedanz von 4000 Ohm führt die Strom-Amplitude 50 μA zu einer Potential-Amplitude von 200 mV. Dieser Wert ist etwa zehnfach größer als der bei der PEIS-Messung eingesetzte (Bild 5). Wenn die Potential-Amplitude zu groß ist, befindet sich das System möglicherweise nicht mehr im für die Messung vorzuziehenden "pseudo-linearen Zustand".

Die etwas irreguläre Form der GEIS-Nyquist-Plots bei niedrigen Frequenzen in Bild 10 ist vermutlich die Folge der größeren Potential-Amplitude. Nachteil des Messens jenseits des pseudolinearen Bereichs kann sein, dass die Veränderung der Oberfläche am Messfleck zunimmt, dass also die Messung weniger zerstörungsfrei wird, z.B. durch stärkere Korrosion im anodischen und stärkere Wasserstoff-Entwicklung im kathodischen Bereich.

3.1.2.2 X4CrNi18-10 im Zustand "frisch geschliffen"

Auf X4CrNi18-10 im Zustand "frisch geschliffen" wurden fünf GEIS-Messungen durchgeführt. Bild 11 zeigt die aufgenommenen Spektren, die sich von den PEIS-Spektren in Bild 7 signifikant unterscheiden. Die Nyquist-Plots haben zwei Maxima und viele Ausreißer. Bei niedrigen Frequenzen ($<0,1$ Hz) nimmt der Imaginärteil der Impedanz drastisch ab. Im Bode-Diagramm erkennt man, dass die meisten Ausreißer bei Frequenzen kleiner als 10 Hz auftreten. Die maximalen absoluten Impedanzwerte liegen bei 12 kOhm und betragen 1/3 der Werte der PEIS-Messungen.

Der Effekt wurde bereits bei der Messung auf 42CrMo4 beschrieben. Bei der Strom-Amplitude 50 μA entsteht eine Potentialamplitude von 600 mV bei der maximalen Impedanz von 12 kOhm. Diese Potentialamplitude ist etwa zwölfmal größer als bei der entsprechenden PEIS-Messung. Die Messung auf dem nichtrostenden Stahl mit hoher Impedanz befindet sich damit im nicht-linearen Bereich, was irreguläre Ergebnisse erwarten lässt und die Schwankungen und Ausreißer erklärt.

Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass sich die Reaktivität von Stahloberflächen in dem elektrochemischen Zellsystem auch durch die galvanostatische Impedanzmessungen charakterisieren lässt. Allerdings muss man bei hohen Impedanzen (> 10 kOhm) bei einer Amplitude von 50 μA mit teilweise irregulären Ergebnisse rechnen, wenn man den pseudolinearen Potentialbereich verlässt.

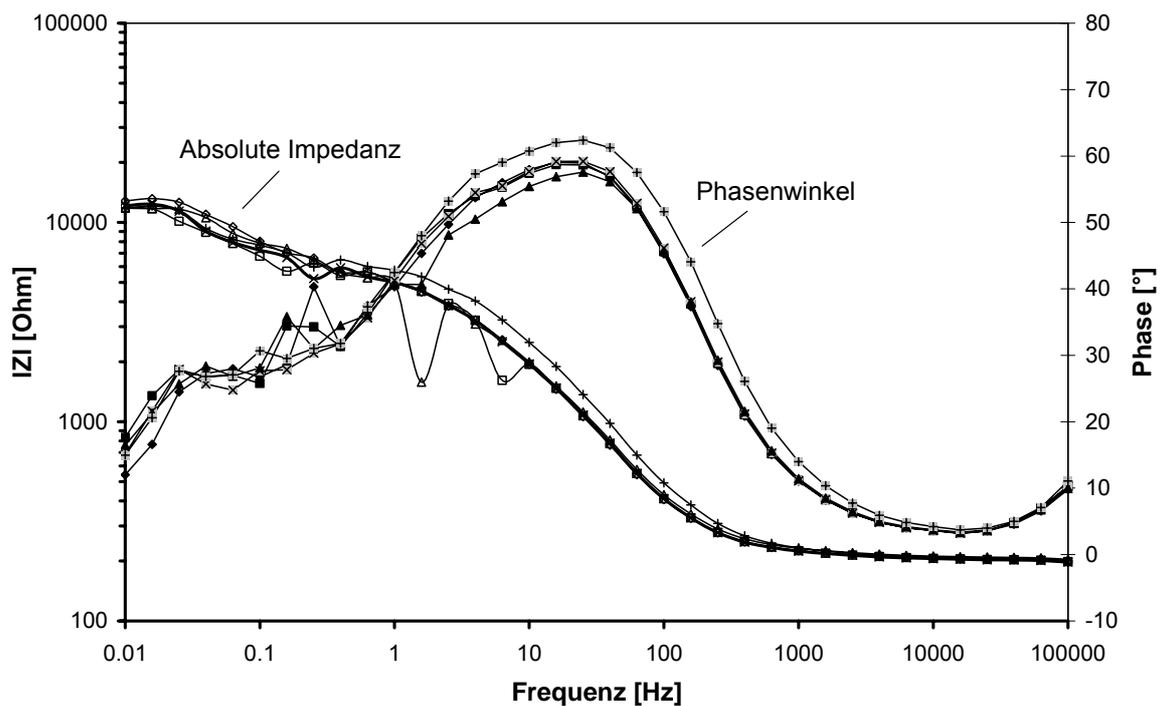
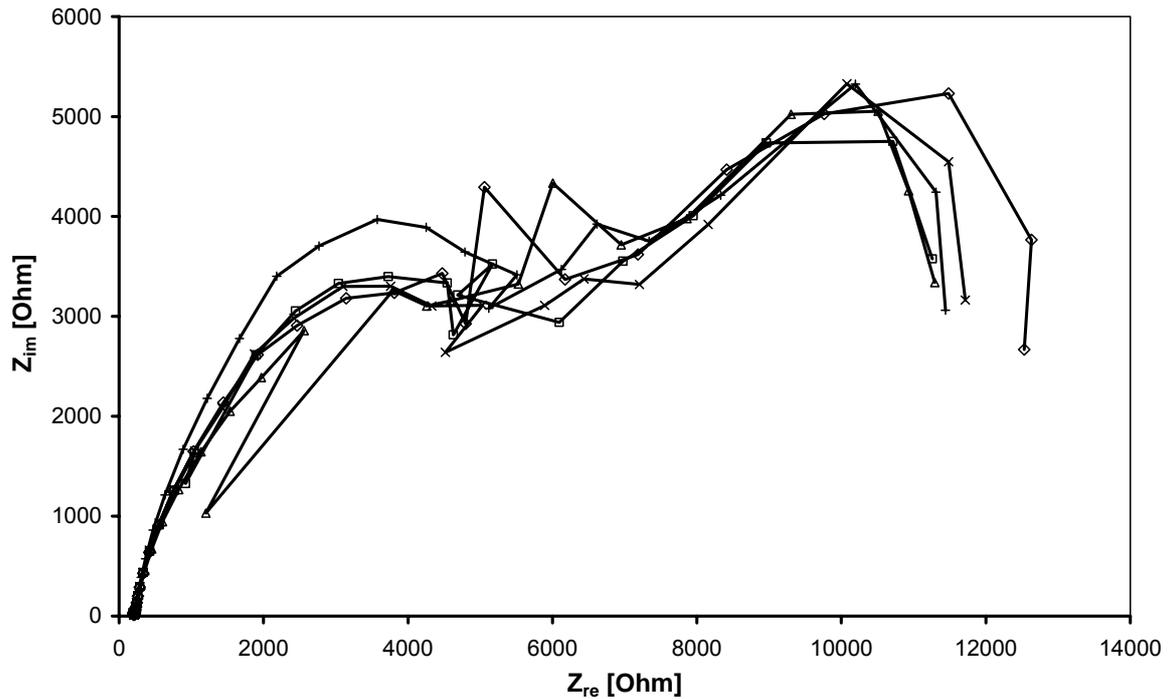


Bild 11 Nyquist- und Bode-Diagramm von frisch geschliffenem X4CrNi18-10; GEIS Messungen mit einer Amplitude von $50 \mu\text{A}$

Damit wird der Vorteil der galvanostatischen Methode, unabhängig vom Ruhepotential messen zu können, aufgehoben. Bei der vergleichenden Messung unterschiedlicher Werkstoffe muss zwar nicht das Ruhepotential, dafür aber die optimale Strom-Amplitude bestimmt werden. Bei sehr passiven Oberflächen mit hoher Impedanz wird mit der benutzten Minizelle mit der kleinen Messfläche ist dann

der begrenzende Faktor die Strom-Empfindlichkeit bzw. -Auflösung des Potentiostaten (nach Geräte-Herstellerangaben ist der Wert der Strom-Auflösung 10^{-12} A).

3.1.3 Charakterisierung von Stahloberflächen mit EIS

3.1.3.1 Rauheit und Alterung der Oberflächen von 42CrMo4

Die Oberflächen von Stahlbauteilen weisen aus der Fertigung unterschiedliche Rauheit auf und verändern sich durch die Lagerung in Luft mit verschiedener Lagerdauer. Um den Einfluss solcher Oberflächenzustände auf die Impedanzspektren zu untersuchen, wurden die Proben aus 42CrMo4 entsprechend präpariert (Tabelle 11) und die Impedanz potentiostatisch gemessen.

Proben-Nr.	Bezeichnung	Präparation	Rauheit R_t μm	Ruhepotential mV
1-1	frisch poliert	frisch poliert, gereinigt	0,30	-683
1-2	frisch geschliffen K1000	frisch geschliffen mit Schleifpapier in einer Körnung 1000, gereinigt	0,62	-669
1-3	frisch geschliffen K600	frisch geschliffen mit Schleifpapier in einer Körnung 600, gereinigt	1,93	-663
1-4	frisch geschliffen K320	frisch geschliffen mit Schleifpapier in einer Körnung 320, gereinigt	2,86	-657
1-5	poliert und gelagert	poliert und jahrelang in Luft gelagert, gereinigt	0,30	-670
1-6	wie erhalten und gelagert	mit Schleifmaschine geschliffen, gereinigt und einige Monate in Luft gelagert	3,06	-650

Tabelle 11 Präparation, Rauheit und Ruhepotential der Proben aus 42CrMo4

Die Spektren in Bild 12 weisen die ähnliche Form wie die in den Bildern 5 und 6 auf. Mit zunehmender Rauheit nimmt die Impedanz der frisch entstandenen Oberflächen nur geringfügig zu, und die Impedanzwerte bei 0,01 Hz bewegen sich im Bereich 900 bis 1000 Ohm. Im Vergleich dazu liegt die Impedanz der polierten gealterten Oberfläche bei etwa 1500 Ohm. Der Zustand "wie erhalten, gelagert" hat mit 2000 Ohm den höchsten Impedanzwert.

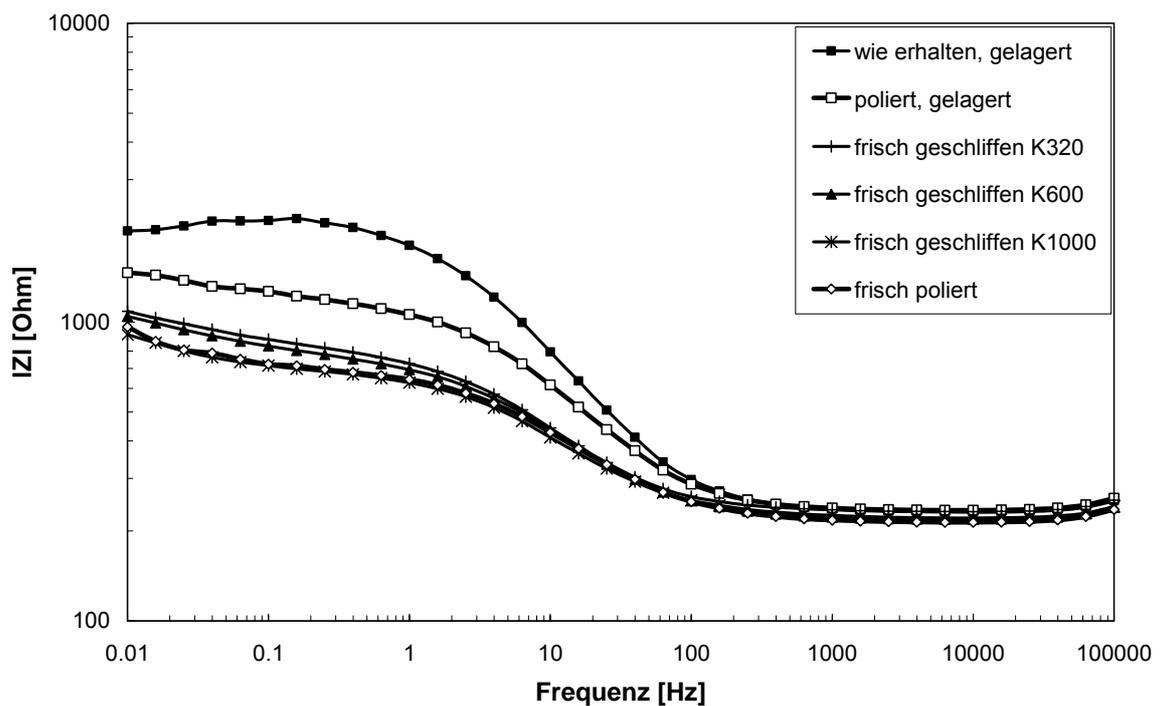
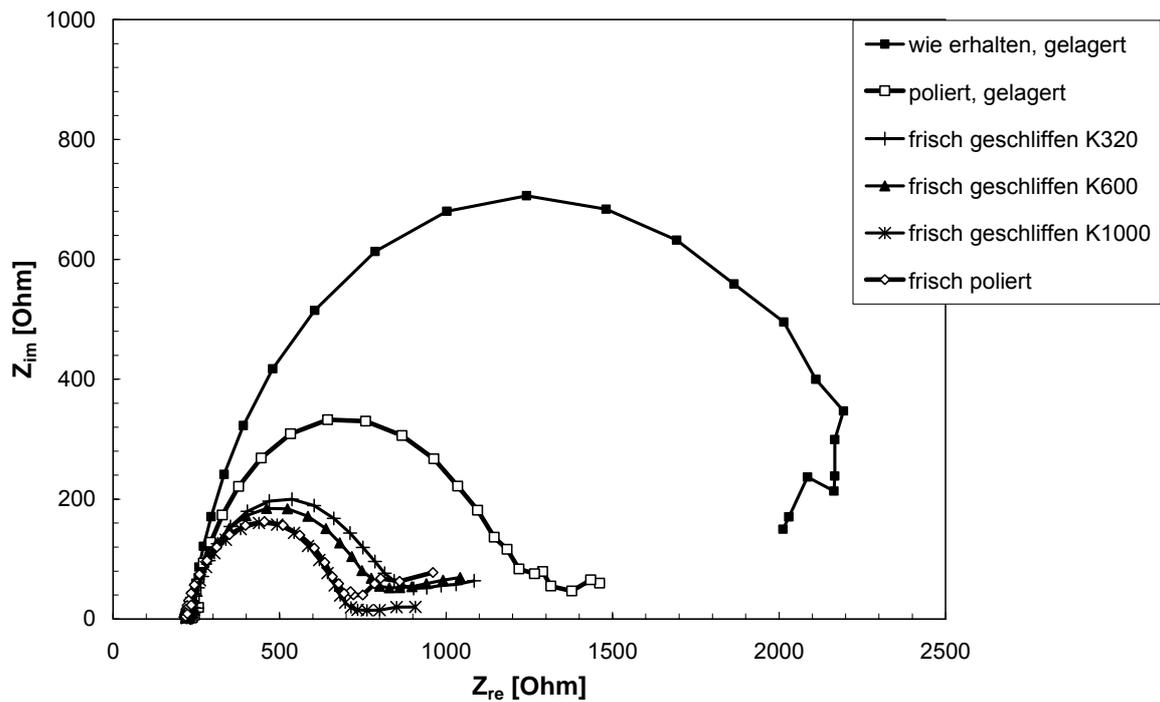


Bild 12 Nyquist- und Bode-Diagramme der Proben aus 42CrMo4 mit jeweils frisch entstandenen bzw. gealterten Oberflächen in verschiedener Rauheit. PEIS Messungen beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV

Der Oxidfilm, der sich langsam auf der Stahloberfläche bei der Lagerung in Luft bildet, liefert also einen wesentlichen Beitrag zur Impedanz. Die Oxidschicht vermindert die Reaktivität und führt zu einer gewissen Passivierung der Stahloberfläche. Die Passivität lässt sich durch die Impedanzwerte quantitativ

beurteilen. Die höchste Passivität wurde durch maschinelle Schleifbearbeitung und durch längere Auslagerung in Luft bei Raumtemperatur erzeugt. Dadurch altert die Oberfläche; der Oxidfilm wächst besonders langsam und wird dabei besonders dicht.

3.1.3.2 Alterung der Oberflächen von X4CrNi18-10

Wie beim Vergütungsstahl 42CrMo4 wurde die Impedanz beim nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10 potentiostatisch gemessen, und zwar für die Oberflächenzustände "poliert, gealtert" und "frisch poliert". Das Ruhepotential der Proben wurde vorher galvanostatisch bestimmt. Die zugehörigen Potential-Zeit-Kurven sind in Bild 13 wiedergegeben. Wie oben schon erwähnt, liegt das Ruhepotential des frisch polierten X4CrNi18-10 bei -530 mV. Durch die Passivierung durch Lagerung wird das Ruhepotential anodischer und liegt dann auf 0 mV.

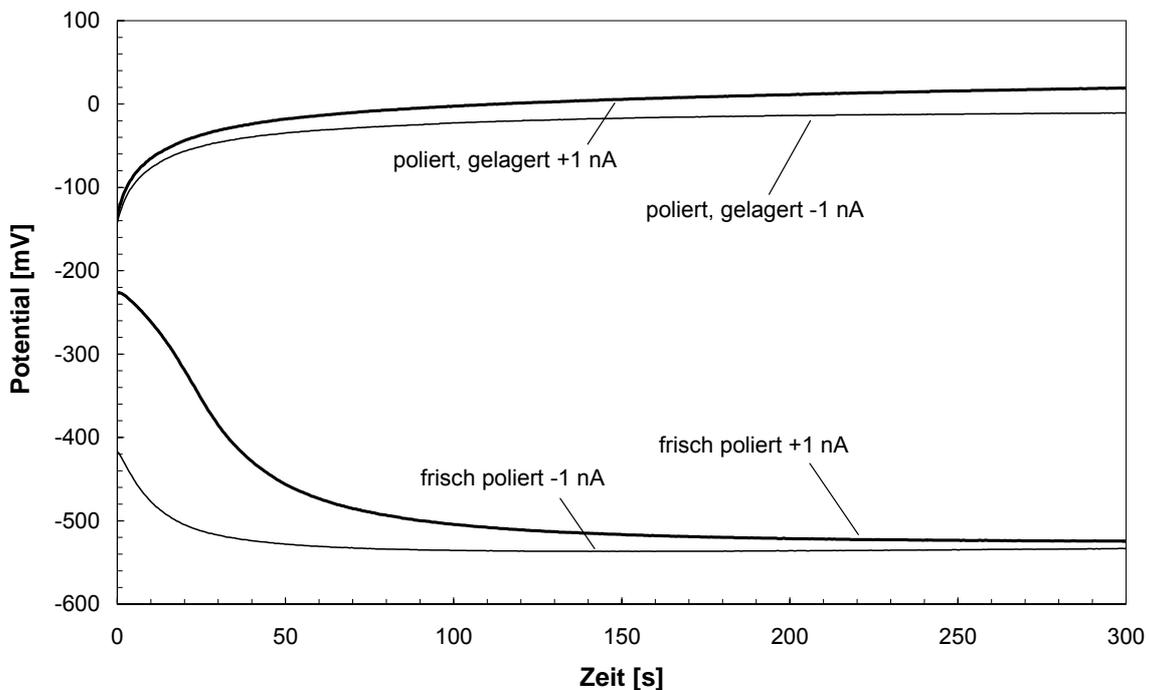


Bild 13 Potential-Zeit-Kurven von X4CrNi18-10 mit einem frischen bzw. gealterten Oberflächenzustand

In Bild 14 sind die Spektren der Proben im Zustand "poliert, gealtert" zum Vergleich mit den Proben im Zustand "frisch poliert" dargestellt. Die Nyquist- und Bode-Plots sind ähnlich, die Impedanz-Messwerte der gealterten Oberfläche sind allerdings um mehr als den Faktor fünf größer. Bei den Bode-Plots lässt sich der Einfluss des dichten Passivfilms sowohl auf den Impedanzwert bei kleinen Frequenzen als auch auf die Phasenverschiebung erkennen.

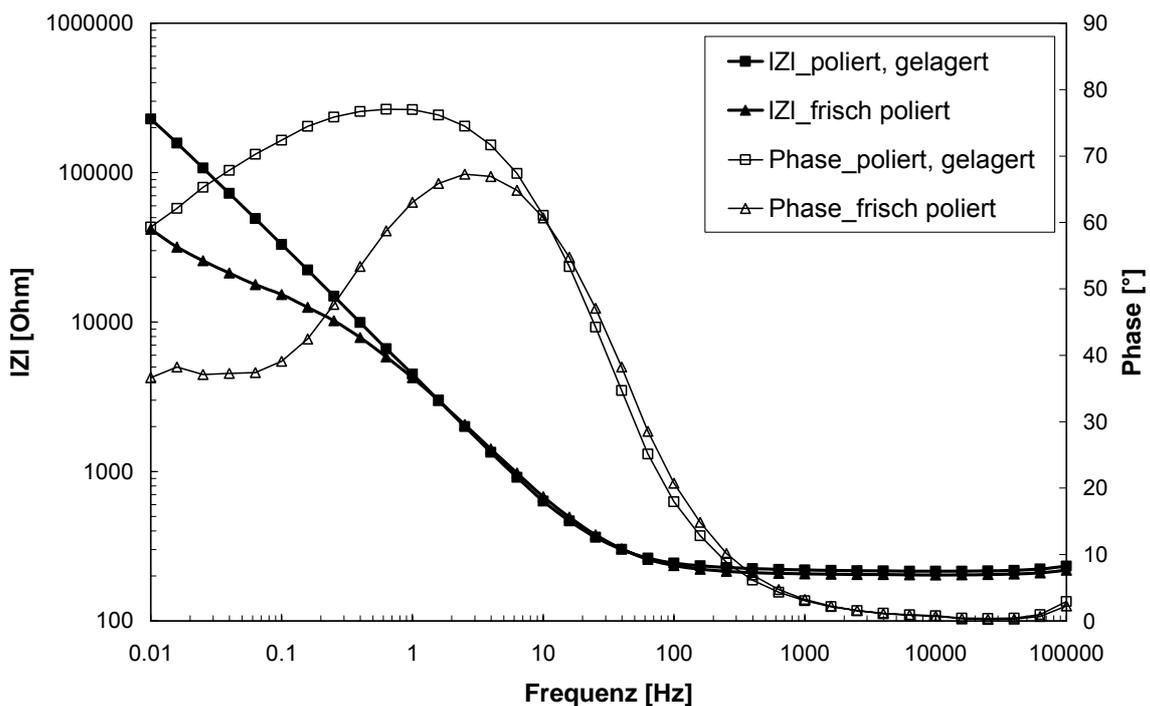
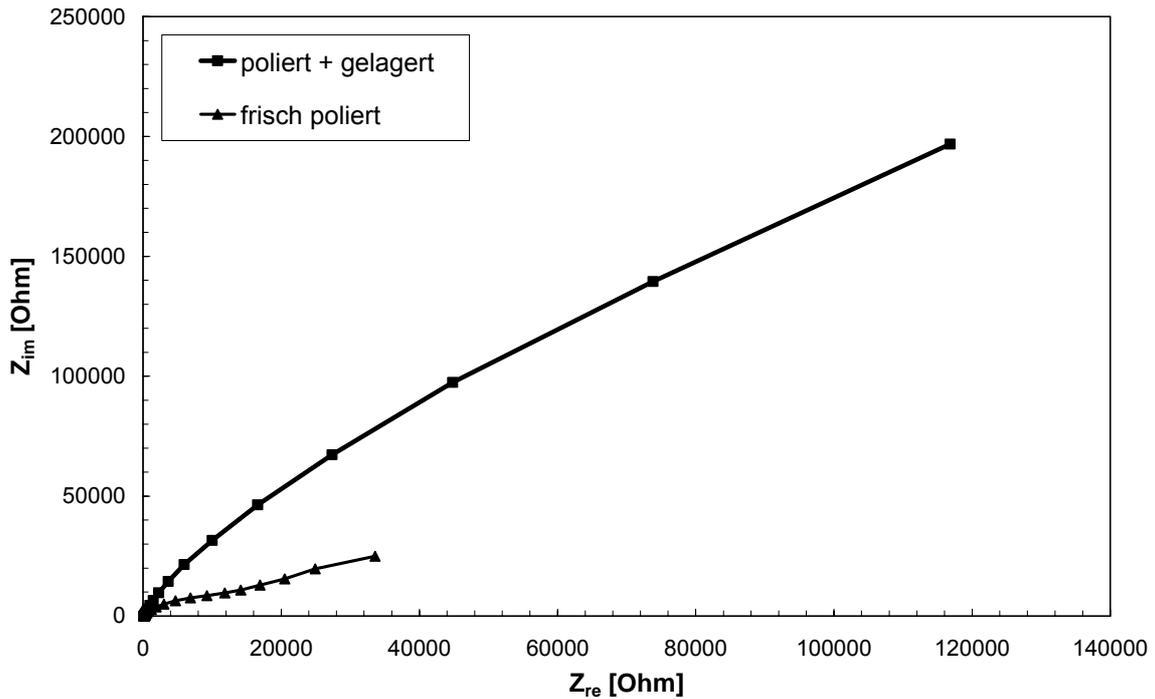


Bild 14 Nyquist- und Bode-Diagramme von X4CrNi18-10 mit einem frisch polierten, bzw. polierten gelagerten Oberflächenzustand. PEIS Messungen beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV

Man weiß, dass die Oberfläche eines nichtrostenden Stahl von einem Oxidfilm bedeckt ist, der aus Eisen- und Chromoxiden besteht [1]. Durch den höheren Gehalt an Chromoxid unterscheidet sich die Oxidschicht des nichtrostenden Stahls von der Oxidschicht des niedriglegierten Vergütungsstahls, in der der Chromoxid-Anteil

vernachlässigbar gering ist. Der höchste Impedanzwert des gealterten X4CrNi18-10 ist etwa 100-fach höher als der entsprechende Wert des Vergütungsstahls 42CrMo4 und spiegelt die höhere Passivität der nichtrostenden Stahls wider. Die hohe Passivität bzw. das verringerte Reaktionsvermögen sind nicht nur bei niedrigen Temperaturen wirksam, wie etwa im Falle der höheren Korrosionsbeständigkeit bei Umgebungstemperatur, sondern auch bei viel höheren Temperaturen, mit Auswirkungen auf die Nitrierbarkeit hochlegierter chromhaltiger Stähle.

3.1.3.3 Chromgehalt in Stählen

Die Impedanzmessungen von 42CrMo4 und X4CrNi18-10 zeigten bereits den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Impedanz-Messwerte auf. Ergänzend wurden weitere Stähle mit Chromgehalten zwischen einem und 18 Massenprozent ($0,01 < w(\text{Cr}) < 0,18$; s. Tabelle 1) galvanostatisch gemessen.

Die Impedanzspektren der Stähle mit frisch geschliffenem Oberflächenzustand in Bild 15 veranschaulichen den Übergang der Spektren vom Typ 42CrMo4 zu der zum Typ X4CrNi18-10, insbesondere im Nyquist-Plot. Tendenziell wachsen der reale und der imaginäre Anteil der Impedanz mit zunehmendem Chromgehalt. Eine Ausnahme tritt in den Spektren des Stahls X155CrVMo12-1 mit ca. 12 Massen-% Cr auf. Die Impedanz des Stahls ist eindeutig geringer als die Impedanz des Stahls X40CrMoV5-1 mit ca. 5 Massen-% Cr. Diese Erscheinung kann auf das inhomogene Gefüge zurückgeführt werden, in dem eine große Anzahl an Carbiden auf der Ferrit-Matrix vorliegt.

Zum Vergleich wurden GEIS-Messungen an den gleichen Stählen in Zustand "wie erhalten, gealterte" durchgeführt. Die Bode-Plots in Bild 16 verhalten sich ähnlich wie die in Bild 15 dargestellten Bode-Plots der frisch geschliffenen Proben. Die Impedanzwerte sind aufgrund der Alterung der Oberflächen geringfügig erhöht. Es fällt auf, dass die Zunahmen der Impedanzwerte gegenüber den PEIS Messungen in Bild 12 und Bild 14 weniger ausgeprägt sind. Möglicherweise sind die Ergebnisse der GEIS-Messungen mehr vom Stahlsubstrat abhängig und weniger empfindlich hinsichtlich des Oberflächenzustands als die PEIS-Messungen.

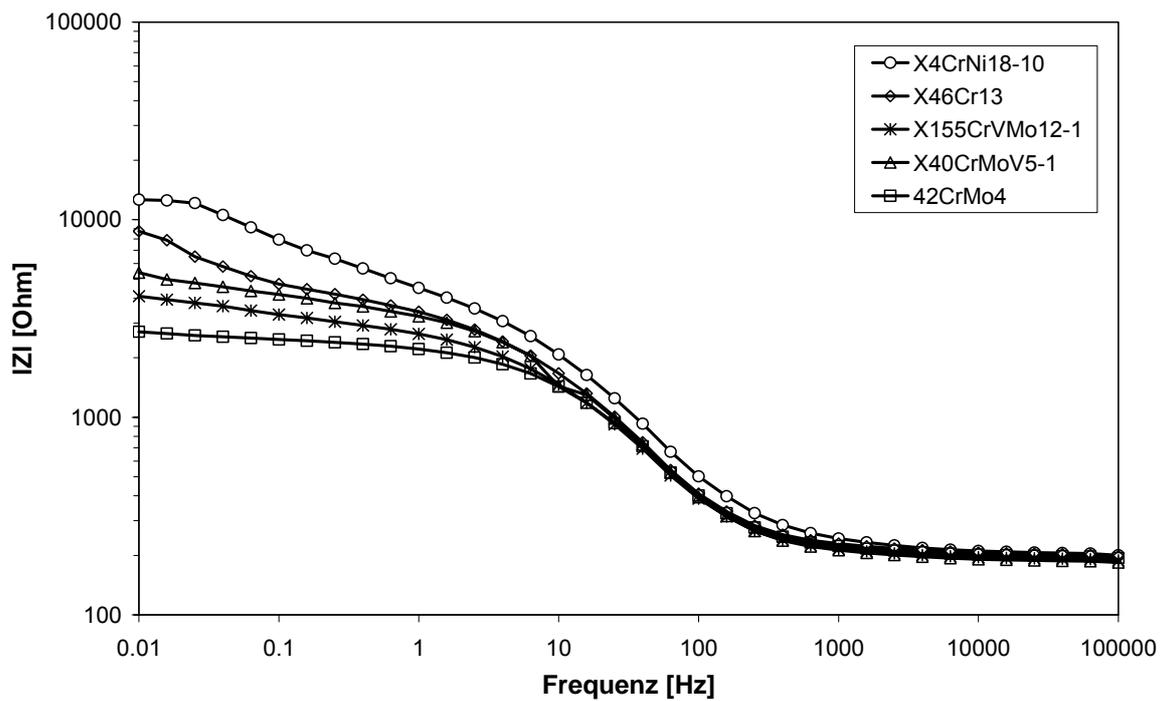
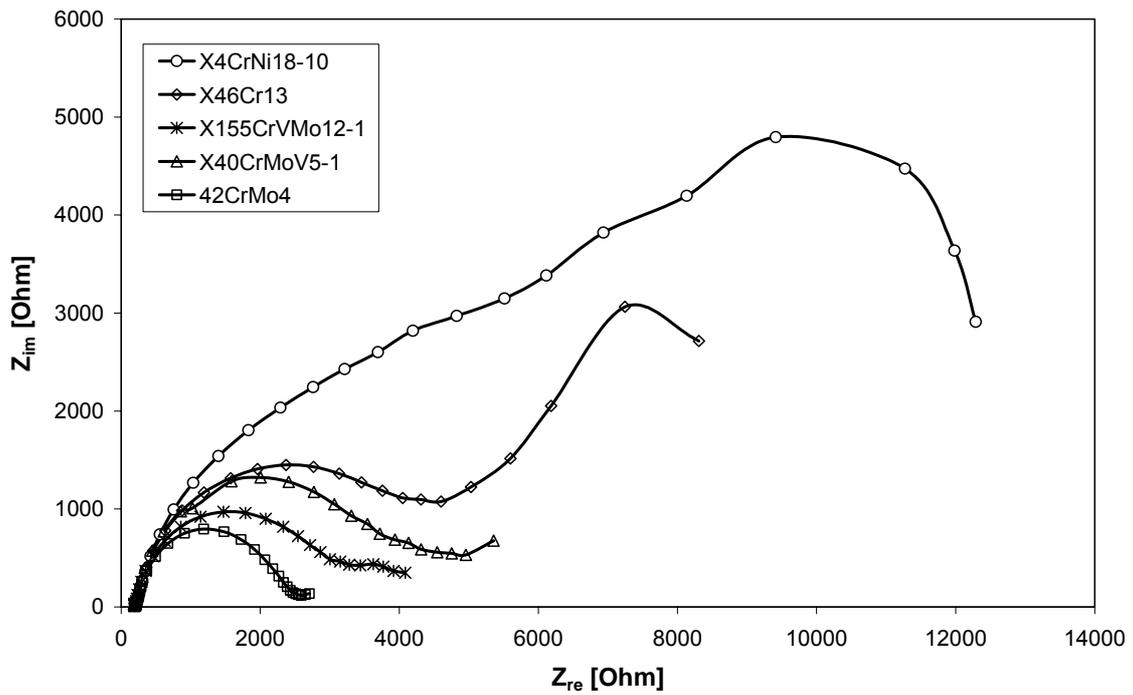


Bild 15 Nyquist- und Bode-Diagramme des Oberflächenzustands "frisch geschliffen"; GEIS Messungen mit einer Amplitude von 50 μ A

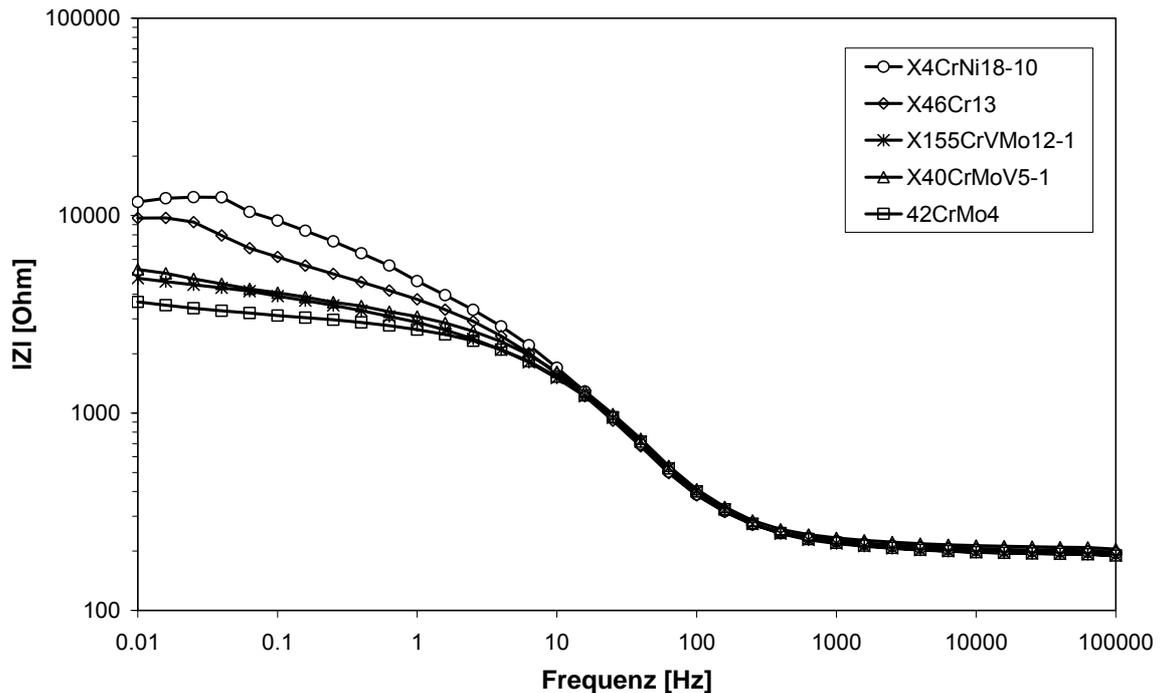


Bild 16 Bode-Diagramm des Oberflächenzustands "wie erhalten, gealtert"; GEIS Messungen mit einer Amplitude von 50 μA

3.1.3.4 Oxidierte Stahloberflächen

Wenn der Nitrierprozess in einem Chargenofen durchgeführt wird, muss die Charge von Umgebungstemperatur auf Nitriertemperatur aufgeheizt werden. In der Praxis erfolgt dies meistens in Stickstoff; Ammoniak wird erst nach Erreichen der Nitriertemperatur zugesetzt. Technischer Stickstoff enthält sowohl Reste von Sauerstoff als auch Spuren von Wasser. Die Oberflächenzustände von Stählen können sich bereits während des Erwärmens in Stickstoff, also vor der eigentlichen Aufstickung, aufgrund von Oxidation verändern. Solche Veränderungen sollten mit EIS nachgewiesen werden. Proben der fünf Stählen (Tabelle 1) wurden in N_2 wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung bestand aus (1) Erwärmen (Umgebungstemperatur auf $550\text{ }^\circ\text{C}$, 25 min), (2) Halten ($550\text{ }^\circ\text{C}$, 1 min) und (3) Abkühlung (zurück auf Umgebungstemperatur, 60 min). Die Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Ofen ergab $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar. Dieser Sauerstoffpartialdruck reicht aus, um Stahl merklich zu oxidieren, insbesondere, wenn die Chargenoberfläche klein ist gegenüber dem Reaktorvolumen. Die Oxidation führt zur Verstärkung des Oxidfilms an der Oberfläche. Anhand der Element-Tiefenprofile in Bild 17 lässt sich die Oberflächenoxidation im Fall des nichtrostenden Stahls X4CrNi18-10 nachweisen. Die in Stickstoff gebildete Oxidschicht ist ca. 20 nm dick und besteht im Wesentlichen

aus Chromoxid; die Legierungsbestandteile Eisen und auch Nickel sind kaum vertreten. Gegenüber dem Grundwerkstoff liegt Chrom in der Oxidschicht deutlich angereichert vor. Im Gegensatz dazu besteht die Oxidschicht auf 42CrMo4 aus Eisenoxiden und hat eine zehnmal größere Dicke (200 nm). Es ist also davon auszugehen, dass bei abnehmendem Chromgehalt im Stahl auch der Chromoxid-Anteil in der Oxidschicht abnimmt, während die Dicke der Oxidschicht zunimmt.

Die Ruhepotentiale der Proben wurden vor den durchgeführten PEIS-Messungen galvanostatisch bestimmt. Bild 18 zeigt die Potential-Zeit-Kurven der fünf oxidierten Stähle jeweils bei einer anodischen und kathodischen Stromdichte von 1 nA. Aus der anodischen und der kathodischen Kurve des entsprechenden Stahls wurde der Mittelwert bei der Messdauer von 10 min als Ruhepotential bestimmt. (Messwerte: -580 mV (42CrMo4), -400 mV (X40CrMoV5-1), -340 mV (X155CrVMo12-1), -270 mV (X46Cr13); 0 mV (X4CrNi18-10)). Wie nicht anders zu erwarten wird der Wert mit zunehmendem Chromgehalt anodischer, was auf zunehmende Passivität der wärmebehandelten Stahloberfläche hinweist.

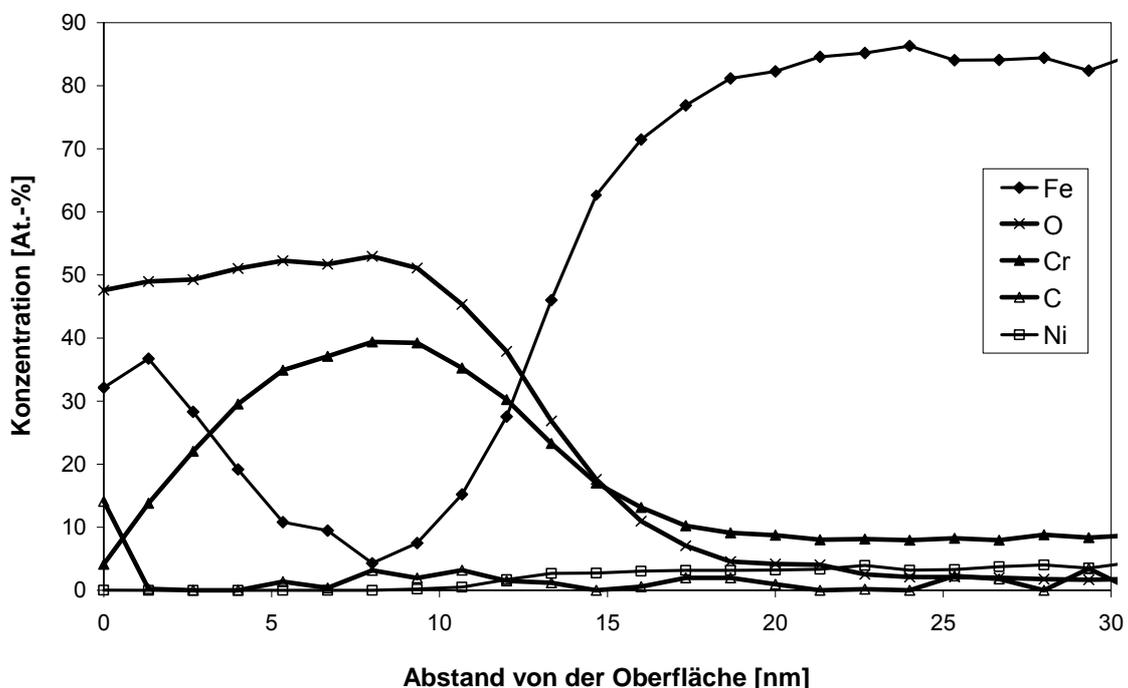


Bild 17 Elementtiefenverteilungen von X4CrNi18-10 nach der Wärmebehandlung bei 550°C 1 min in N₂; XPS Analyse

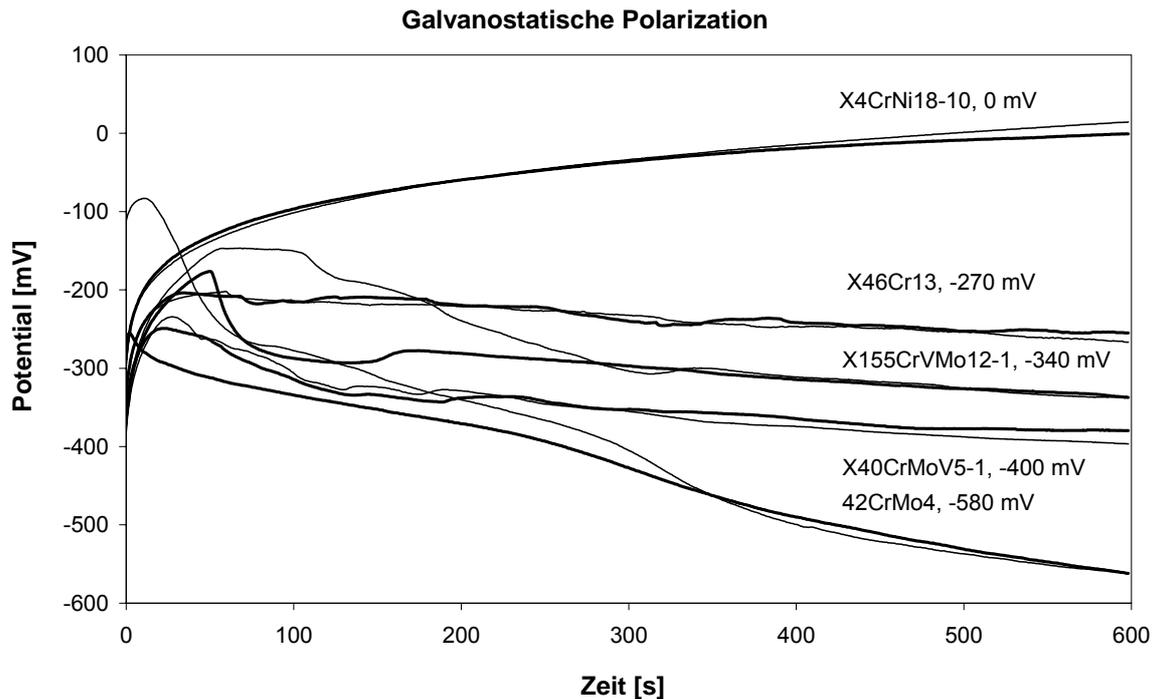
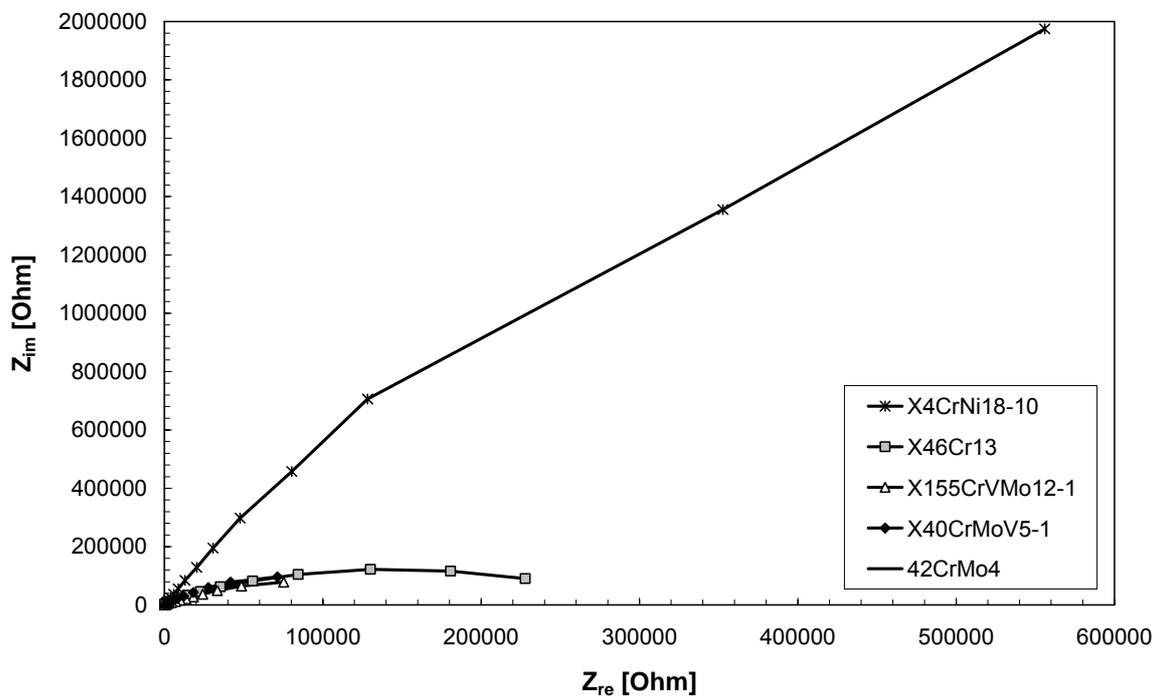


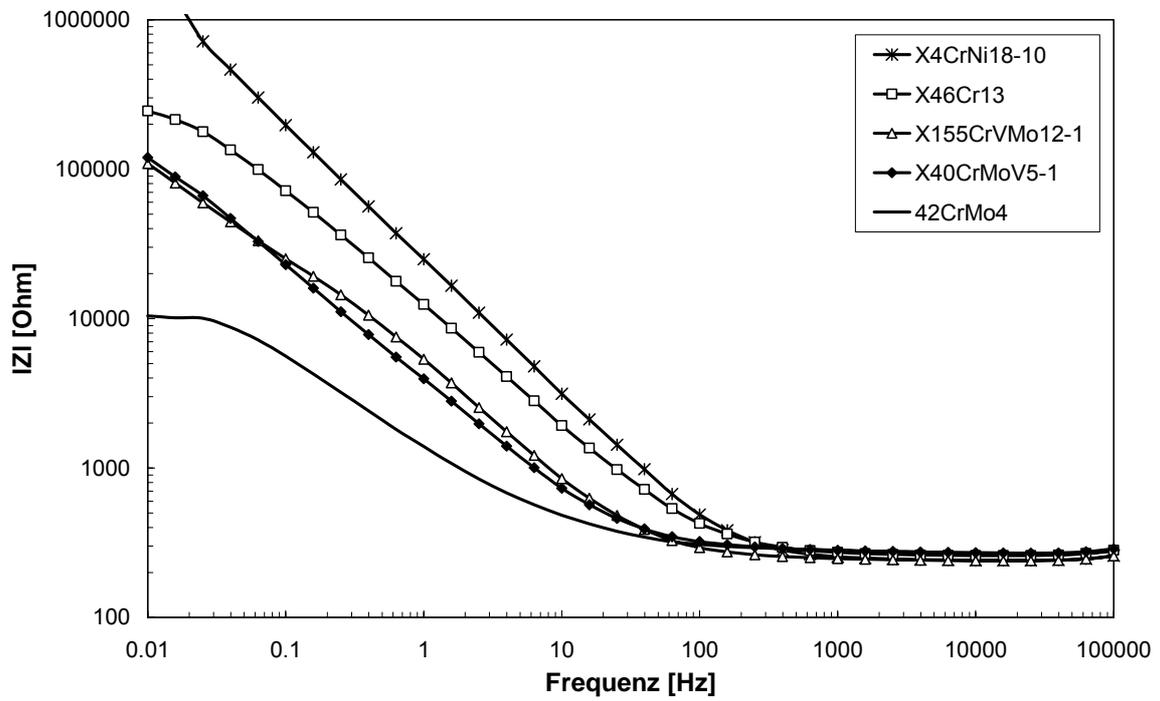
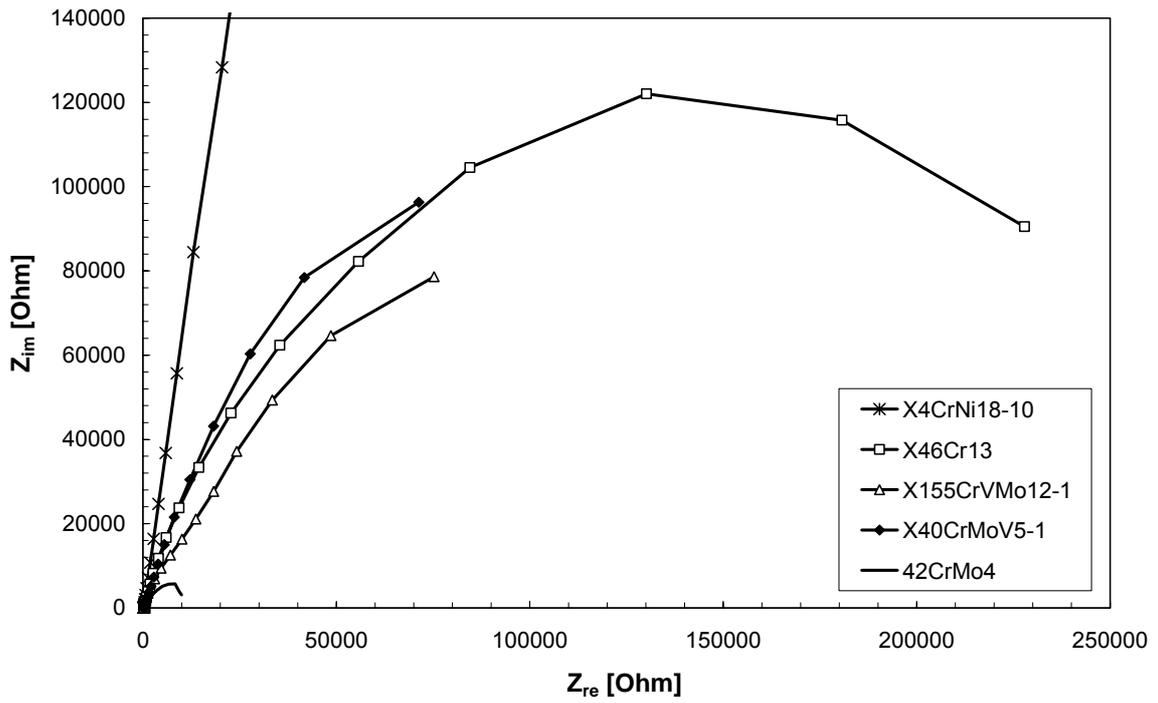
Bild 18 Potential-Zeit-Kurven der oxidierten Stähle

Die Impedanzspektren der oxidierten Stähle in Bild 19 sind vergleichbar mit denen von X4CrNi18-10 in Bild 7. Die maximalen Impedanzwerte erreichen $1 \cdot 10^4$ Ohm bei dem oxidierten 42CrMo4 und $2 \cdot 10^6$ Ohm bei dem oxidierten X4CrNi18-10 und sind jeweils um mehr als eine Größenordnung größer als für den Zustand "frisch geschliffen". Die Differenz in den Impedanzwerten der beiden Stähle mit unterschiedlichem Chromgehalt beruht auf der unterschiedlichen Reaktivität ihrer Oxidschichten. Die Chromoxidschicht auf X4CrNi18-10 ist zwar um eine Größenordnung dünner als die Eisenoxidschicht auf 42CrMo4, ist aber chemisch wesentlich beständiger. Aus den Bode-Plots lässt sich entnehmen, dass die Chromoxidschicht einen hohen kapazitiven Widerstand darstellt. Die Eisenoxidschichten auf den anderen, weniger hoch-chromhaltigen Stählen verhalten sich nach den Bode- und Nyquist-Plots eher ähnlich, obwohl sich der Chromgehalt im Grundwerkstoff noch bemerkbar in zunehmenden Impedanzwerten bemerkbar macht. Auch bei diesen Stählen hat sich (Reaktions-)Widerstand durch die Wärmebehandlung erhöht, allerdings nicht in dem Ausmaß wie bei dem 18prozentigen Chromstahl.

Auffällig ist, dass im Nyquist-Plot die Oxidschicht auf X40CrMoV5-1 höhere Impedanzwerte erzielt als die Oxidschichten auf den höher chromhaltigen Stählen

X46Cr13 und X155CrMoV12-1; beim letzten Werkstoff zeigt außerdem die Bode-Phasenverschiebung ein komplexes Verhalten mit zwei Maxima. Das weist darauf hin, dass die Oxidschicht eines Stahls von der Mikrostruktur des Substrats abhängt. Die Stähle X155CrVMo12-1 und X46Cr13 waren im weichgeglühten Zustand. Ein Großteil des Chroms liegt in Carbiden gebunden vor. In Chromcarbide-Ausscheidungen gebundenes Chrom steht aber nicht für die Bildung von Chromoxiden in der Oxidschicht zur Verfügung; die Oxidschicht enthält also trotz des relativ hohen Chromgehalts des Stahls wenig Chromoxide und ist so weniger passiv als man bei alleiniger Betrachtung des Chromgehalts annehmen würde.





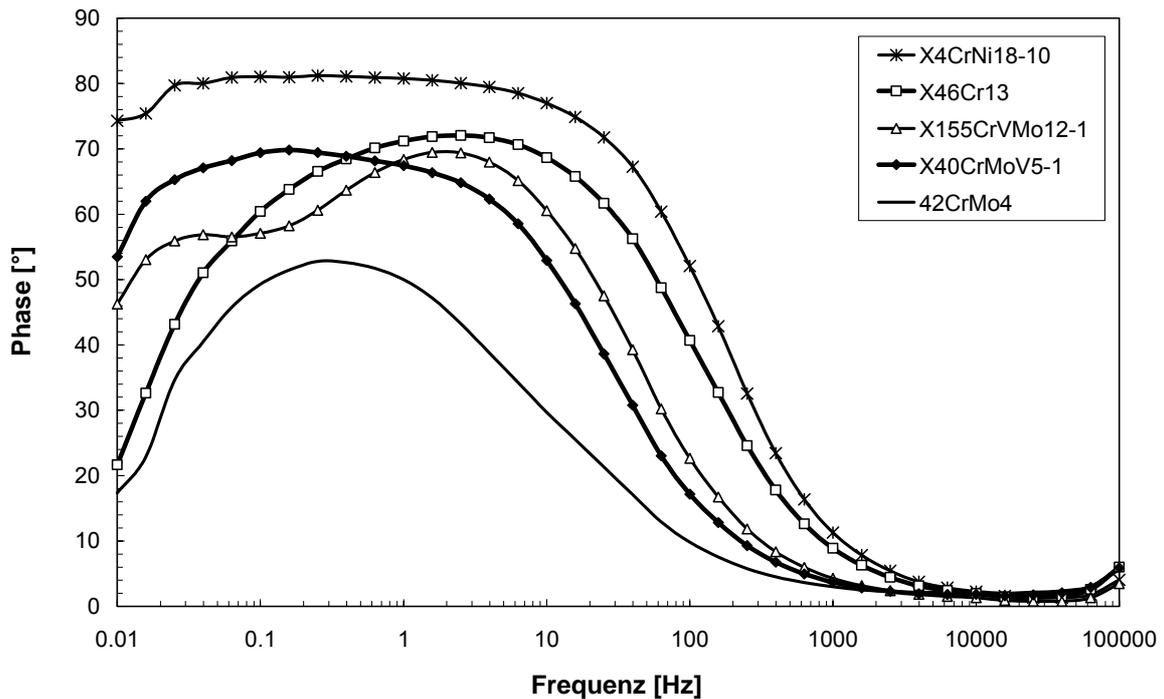
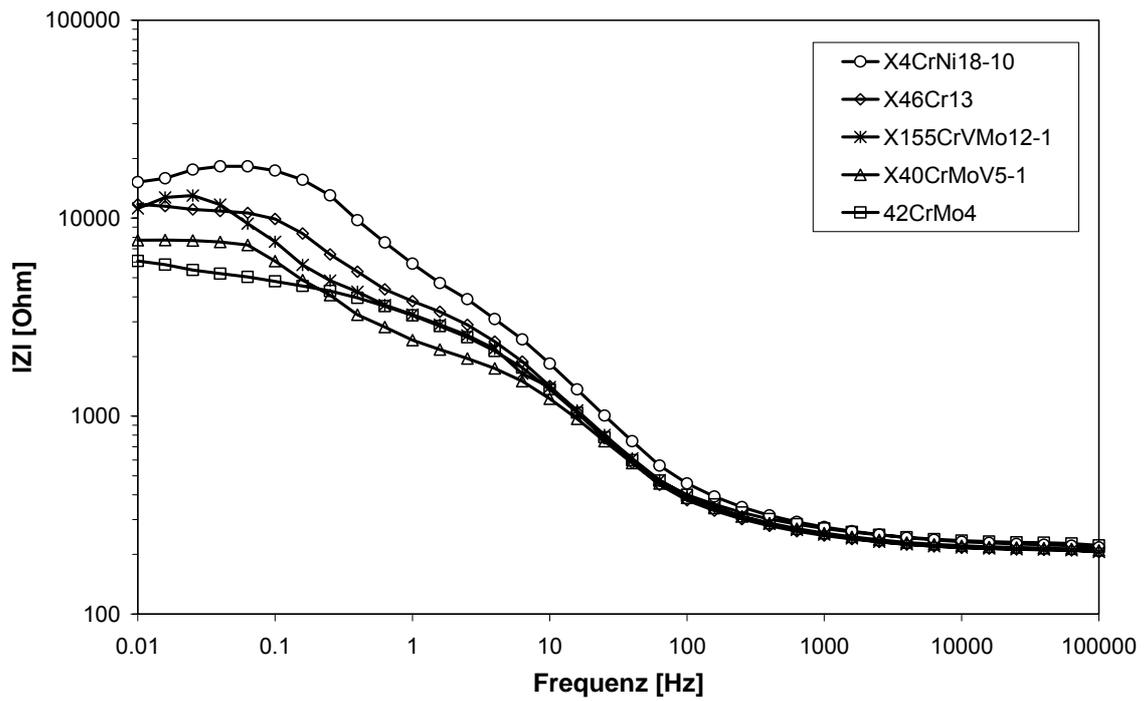
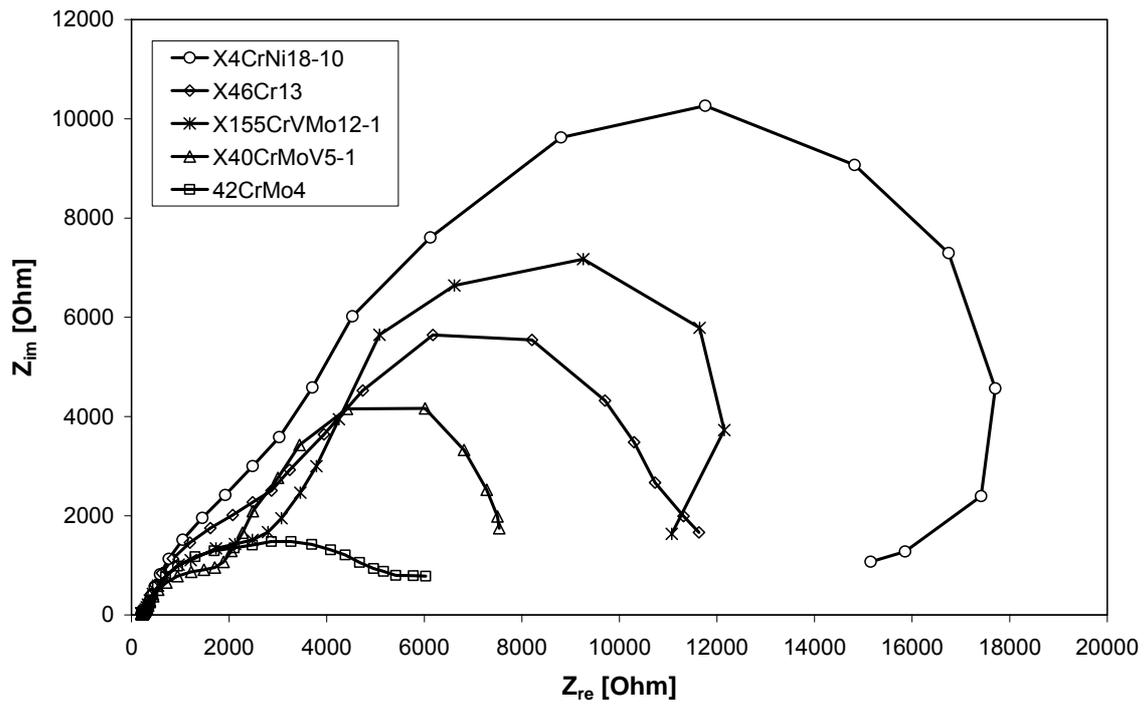


Bild 19 Nyquist- und Bode-Diagramme der oxidierten Stähle (Wärmebehandlung bei 550°C 1 min in N₂); PEIS Messungen beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV

Zum Vergleich wurden GEIS-Messungen an den oxidierten Stählen vorgenommen. Die Plots haben eine andere Form, insbesondere der Nyquist-Plot und die Bode-Phasenverschiebung (Bild 20). Bei der Phasenverschiebung tritt bei allen Stählen außer bei 42CrMo4 ein zweites Maximum im Bereich niedriger Frequenzen (< 1 Hz) auf. Im Unterschied zu den PEIS Messungen sind die Impedanzzunahmen aufgrund der Bildung von Oxidschichten gegenüber dem metallischen Zustand bei den GEIS Messungen geringer.

Wie bereits diskutiert, ist in einem Zellsystem mit hoher Impedanz bei einer GEIS-Messung mit einer großen Potentialschwingung zu rechnen, was bis zur Zerstörung der Probe durch Korrosion führen kann. Es konnte allerdings in keinem Fall trotz Amplituden von bis zu 1000 mV eine Beschädigung der Probenoberfläche nachgewiesen werden. Die Nyquist-Plots in Bild 20 enthalten auch keine unreproduzierbaren Streuungen von Messwerten wie die Plots der frisch geschliffenen Proben. Also ist die Oxidschicht tatsächlich stabil, und es findet auch keine Gasblasenbildung auf der Oberfläche aufgrund von Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung statt.



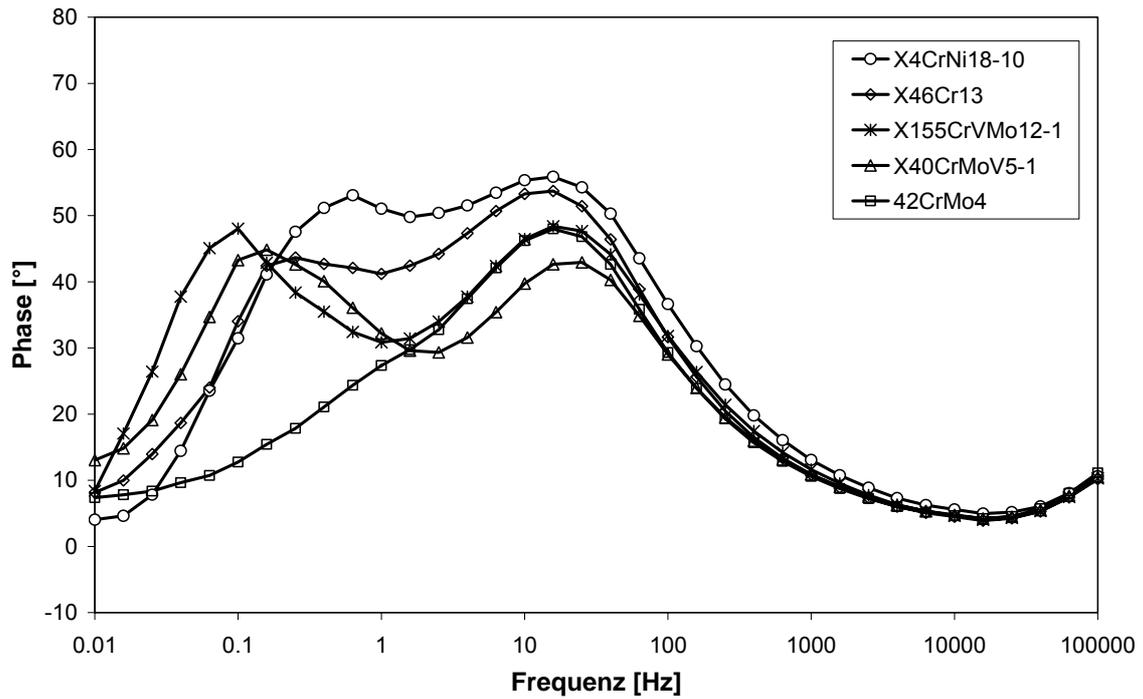


Bild 20 Nyquist- und Bode-Diagramme der oxidierten Stähle (Wärmebehandlung bei 550°C 1 min in N₂); GEIS Messungen mit einer Amplitude von 50 µA

3.1.3.5 Mit Öl verunreinigte Stahloberflächen

In der Praxis werden Stahlbauteile vor dem Nitrieren gereinigt. Von Interesse ist es, die Sauberkeit von Bauteiloberflächen zu quantifizieren und damit den notwendigen Sauberkeitsgrad der Oberfläche für die Bildung einer vorgegebenen Nitrierschicht festlegen zu können. Als eine mögliche Messmethode wurde das EIS-Verfahren experimentell getestet. Dafür wurden einige Proben mit einem Korrosionsschutzöl belegt (Tabelle 12) und im Vergleich mit den gereinigten Proben mittels PEIS gemessen.

Werkstoff	Zustand	Präparation	Ruhepotential mV
42CrMo4	frisch poliert sauber	frisch poliert, in Aceton gereinigt	-683
42CrMo4	frisch poliert Öl	frisch poliert, mit Öl verunreinigt	-683
42CrMo4	wie erhalten gereinigt	wie erhalten, in Aceton gereinigt	-683
42CrMo4	wie erhalten Öl	wie erhalten, mit Öl verunreinigt	-683
X40CrMoV5-1	wie erhalten gereinigt	wie erhalten, in Aceton gereinigt	-615
X40CrMoV5-1	wie erhalten Öl	wie erhalten, mit Öl verunreinigt	-615

Tabelle 12 Präparation und Ruhepotential der Proben

Bild 21 zeigt die Nyquist- und Bode-Plots der Impedanzmessungen von zwei frisch polierten Proben aus 42CrMo4, einmal mit Öl verschmutzt und einmal im Zustand "gereinigt". Zwei Messungen wurden an verschiedenen Stellen der Probe vorgenommen. Auf den Spektren erkennt man deutlich den Unterschied zwischen der sauberen und der mit Öl verschmutzten Oberfläche. Die Spektren der mit Öl verschmutzten Oberfläche zeigen größeren Halbkreise im Nyquist-Diagramm, verdoppelte Impedanzwerte und größere Phasenverschiebungen im Bode-Diagramm gegenüber der sauberen Oberfläche.

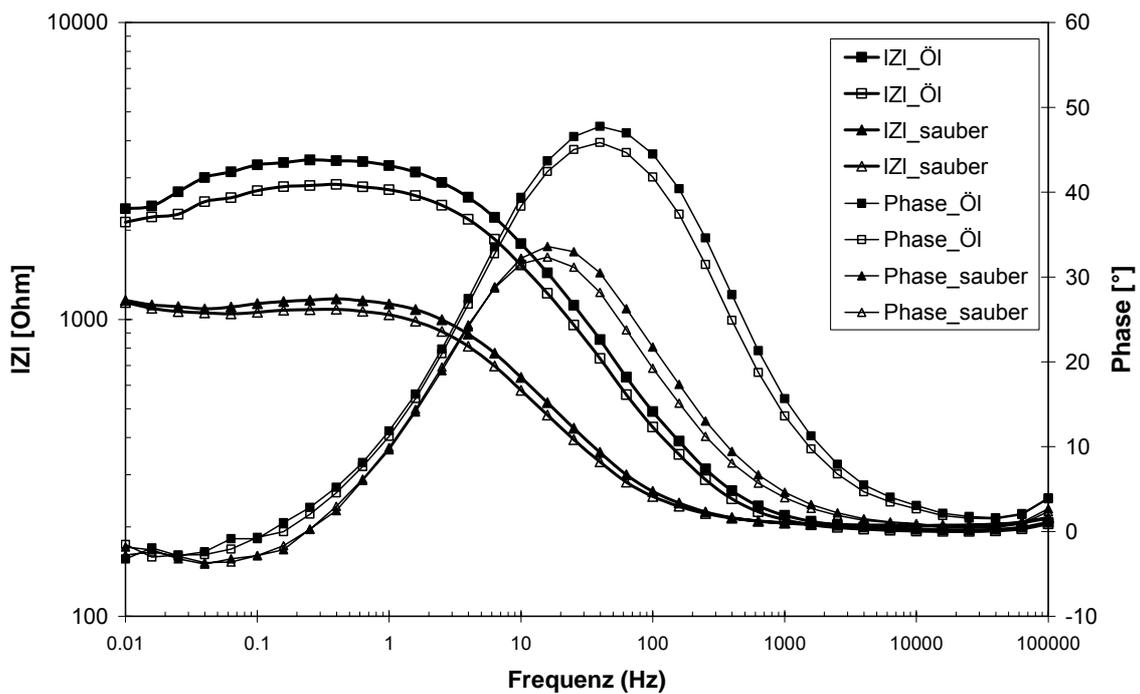
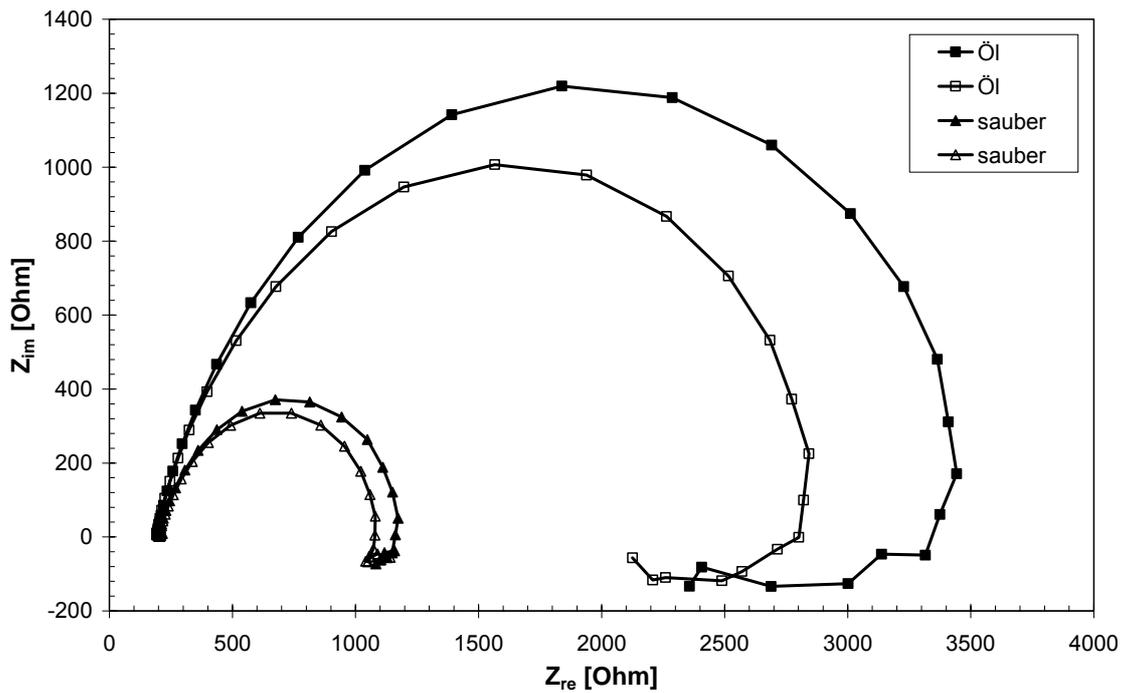


Bild 21 Nyquist- und Bode-Diagramme von polierten Proben aus 42CrMo4, sauber bzw. mit Öl verunreinigt; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-683 mV) mit einer Amplitude von 20 mV

Ähnliche Ergebnisse wie Bild 21 erhält man auch bei PEIS-Messungen an Proben aus 42CrMo4 in den Zuständen "gereinigt" und "mit Öl verunreinigt" (Bild 22). Bei den verunreinigten Oberflächen sind die Impedanzwerte bei 0,01 Hz mit 10^4 Ohm etwa 10-fach höher als bei den nicht verunreinigten Oberflächen, während die Plots der gereinigten Oberflächen sehr ähnlich denen der frisch polierten Oberflächen in

Bild 21 sind. Man erkennt kaum einen Einfluss aufgrund von Rauheit und Alterung. Die Alterung der Oberfläche wird vermutlich durch den dicken Ölfilm verhindert. Die stark erhöhten Impedanzwerte können allein auf die ölige Verschmutzung zurückgeführt werden. Das Ausmaß der Impedanzzunahmen ist sicher abhängig von der Dicke, Gleichmäßigkeit sowie Viskosität des Ölfilms (Bild 22).

Beim Stahl X40CrMoV5-1 wurden auch Impedanzmessungen an Proben im Zustand "wie erhalten, verunreinigt" und "gereinigt" durchgeführt. Die Spektren in Bild 23 zeigen die absoluten Impedanzwerte bei 0,01 Hz von etwa 10000 Ohm bei der sauberen Oberfläche und von 30000 bis 100000 bei der verunreinigten Oberfläche. Die Impedanzwerte der sauberen Oberflächen von X40CrMoV5-1 sind etwa 10-fach höher als diejenigen von 42CrMo4. Der höhere Chromgehalt von ca. 5 Gew.-% im Stahl und die Alterung sind dafür verantwortlich. Der Ölfilm auf der Oberfläche erhöht weiterhin die Impedanz von etwa 3- bis 10-fach. Die große Streuung der zwei Messungen kann auf die unterschiedliche Dicke des Ölfilms zurückgeführt werden.

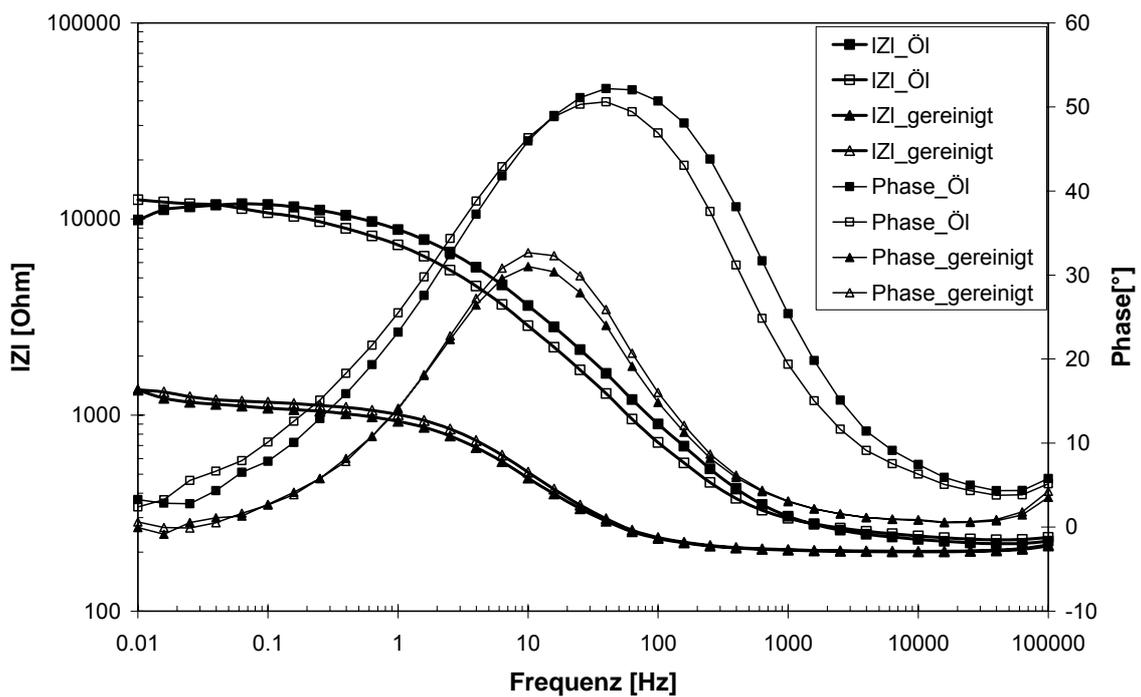
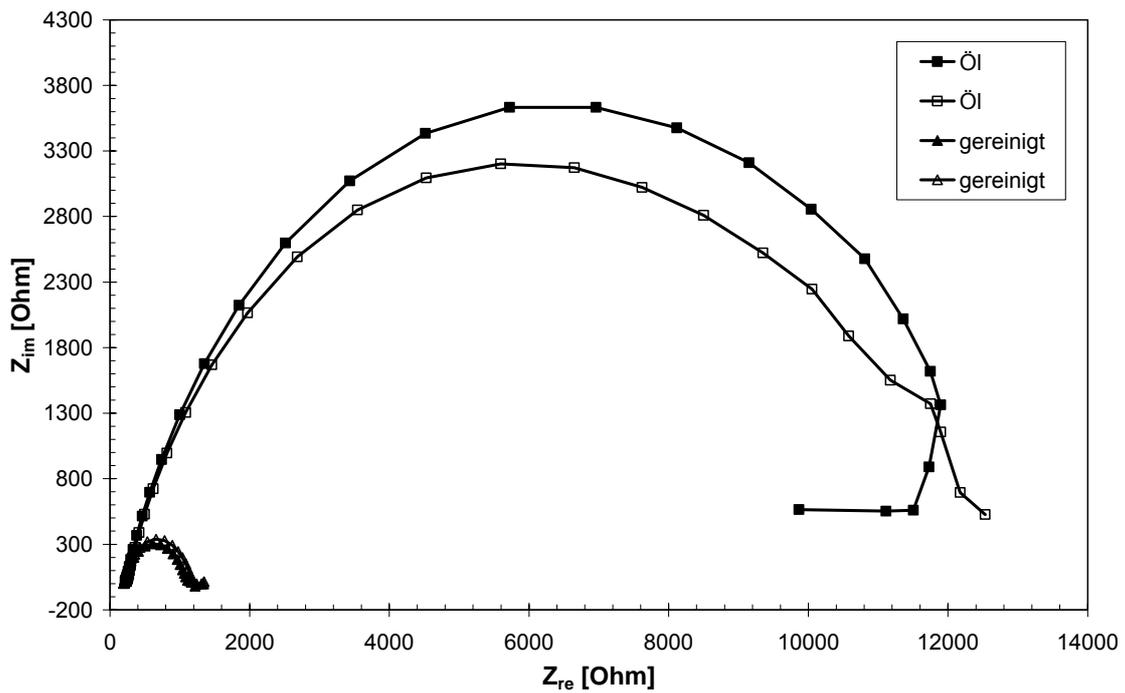


Bild 22 Nyquist- und Bode-Plots von 42CrMo4 in den Zuständen "gereinigt" bzw. "mit Öl verunreinigt"; PEIS-Messungen beim Ruhepotential (-683 mV) mit einer Amplitude von 20 mV

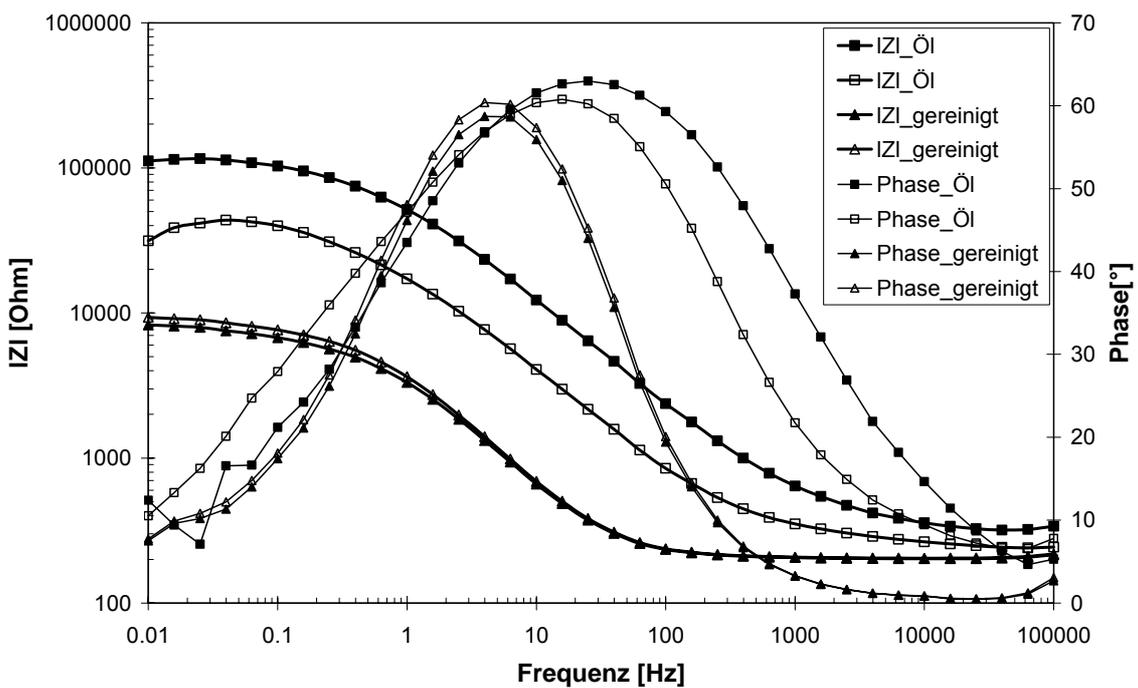
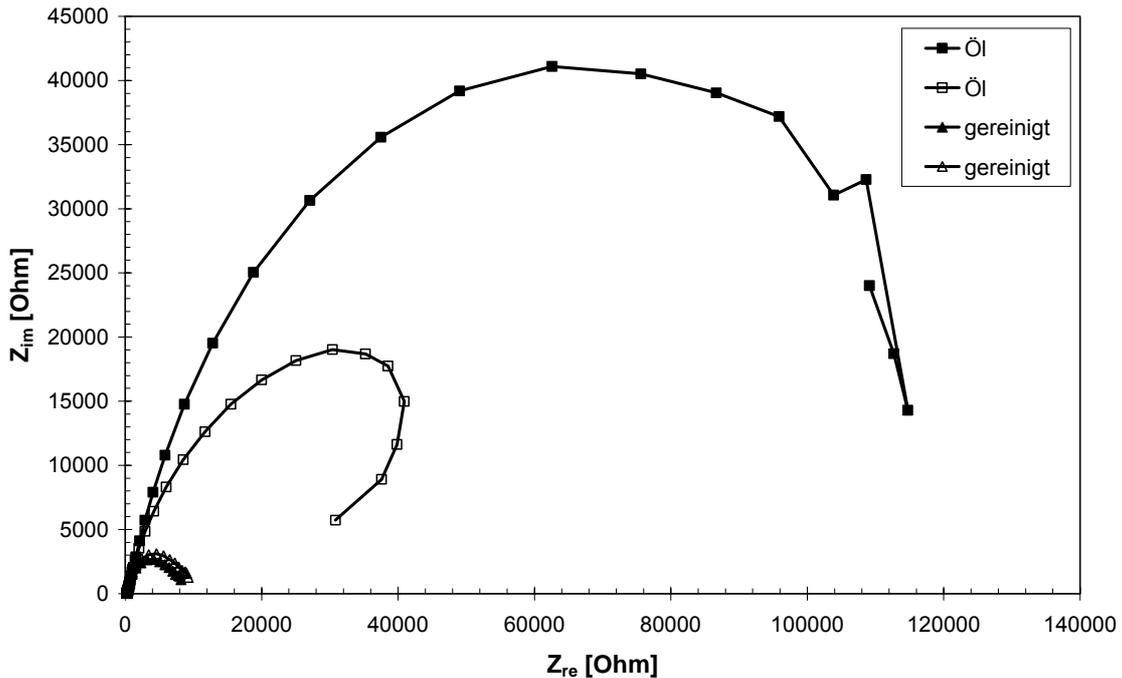


Bild 23 Nyquist- und Bode-Plots von X40CrMoV5-1 im den Zuständen "gereinigt" bzw. "mit Öl verunreinigt"; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-615 mV) mit einer Amplitude von 20 mV

Zum Vergleich wurden GEIS Messungen an den mit Öl verunreinigten Proben aus 42CrMo4 vorgenommen (siehe Zwischenbericht 2005). Die Streuung der Messdaten war sehr groß, so dass die Plots irreproduzierbare Streuungen aufweisen. Dafür ist die große Potentialamplitude verantwortlich, die sich in einem System mit hoher Impedanz einstellt, wie bereits vorn erläutert wurde.

öiligen Verschmutzung durch die erhöhten Impedanzwerte erkennen lässt, ist GEIS so zur Detektion von öiligen Verschmutzungen nicht geeignet.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, dass die PEIS-Messung zur Detektion der öiligen Verschmutzung auf Stahloberflächen geeignet ist. Charakteristisch ist, dass die Bode-Plots die Form von S-Kurven haben, wobei hohe Impedanzen im Frequenzbereich zwischen 500 Hz und 10^5 Hz auftreten.

3.1.4 Analyse der Impedanzspektren mit Ersatzschaltbild

Zur Interpretation der Impedanzspektren und zum Verstehen des Elektrodenprozesses wurden einige der oben schon berichteten Impedanzspektren ausgewählt und mit entsprechenden Ersatzschaltbildern (ESB) simuliert. Für die Simulation wurde anhand der vier Ersatzschaltbilder in Bild 24 durchgeführt.

In den Abbildungen Bild 25 bis Bild 28 sind die Ergebnisse der Simulation gegenüber der experimentellen Spektren von zwei Stähle 42CrMo4 und X4CrNi18-10 mit jeweils zwei verschiedenen Oberflächenzuständen dargestellt. Die verwendeten Ersatzschaltbilder waren die zwei einfachen Modelle R(QR) und R(Q(RW)), da die beiden anderen, komplizierteren Modelle in Bild 24 keine bessere Anpassung lieferten. Die berechneten Kurven stimmen mit den gemessenen Daten gut überein. Die Abweichungen der Impedanzwerte einzelner Elemente sind kleiner als 8% und treten hauptsächlich im Bereich niedrigen Frequenz (<1 Hz) auf. Eine größere Abweichung tritt nur einmal auf, nämlich bei 42CrMo4 im Zustand "polierten, gealtert": hier ergab sich für die nach dem Model R(Q(RW)) berechnete Warburg-Impedanz ($44 \text{ Ohm/s}^{0,5}$) eine relativ große Abweichung von 27%.

Aus den Simulationsergebnissen ergibt sich, dass sich das Verhalten der dargestellten Oberflächen mit den Ersatzschaltbildern R(QR) und R(Q(RW)) zufriedenstellend modellieren lässt. Die wesentlichen Impedanzelemente sind dabei der Elektrolyt-Widerstand (R_s), der Charge-Transfer-Widerstand (R_{ct}) (und Polarisations-Widerstand R_p) bzw.; die Kapazität (Q) und die Warburg-Impedanz (W). Der kapazitive Widerstand beruht auf einem schlechtleitenden Oberflächenfilm, der sich wie ein nichtidealer Kondensator verhält und als ein konstantes Phasenelement (CPE) bezeichnet wird.

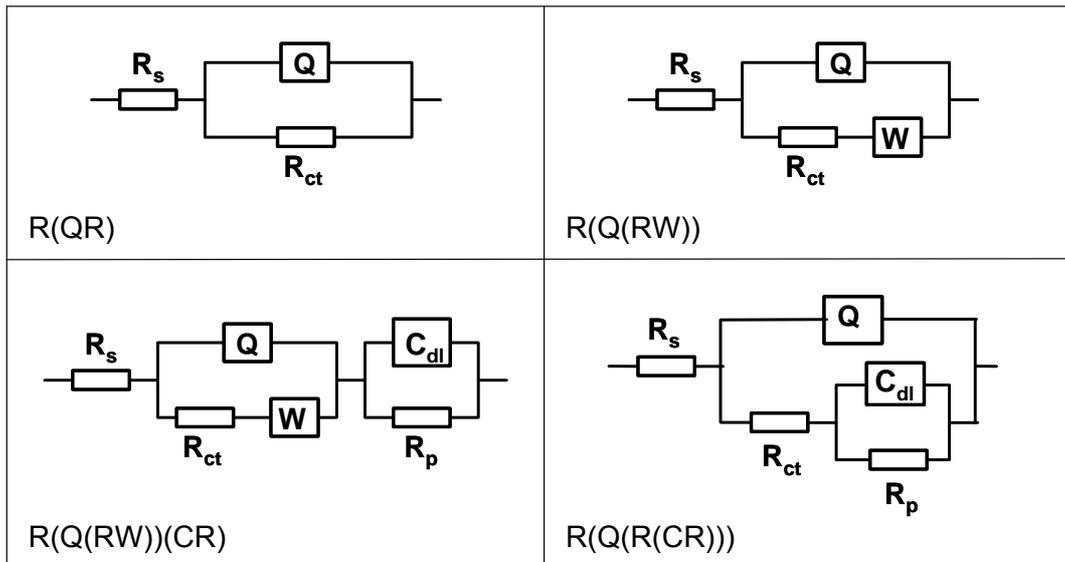


Bild 24 Für die Simulation ausgewählte Ersatzschaltbilder

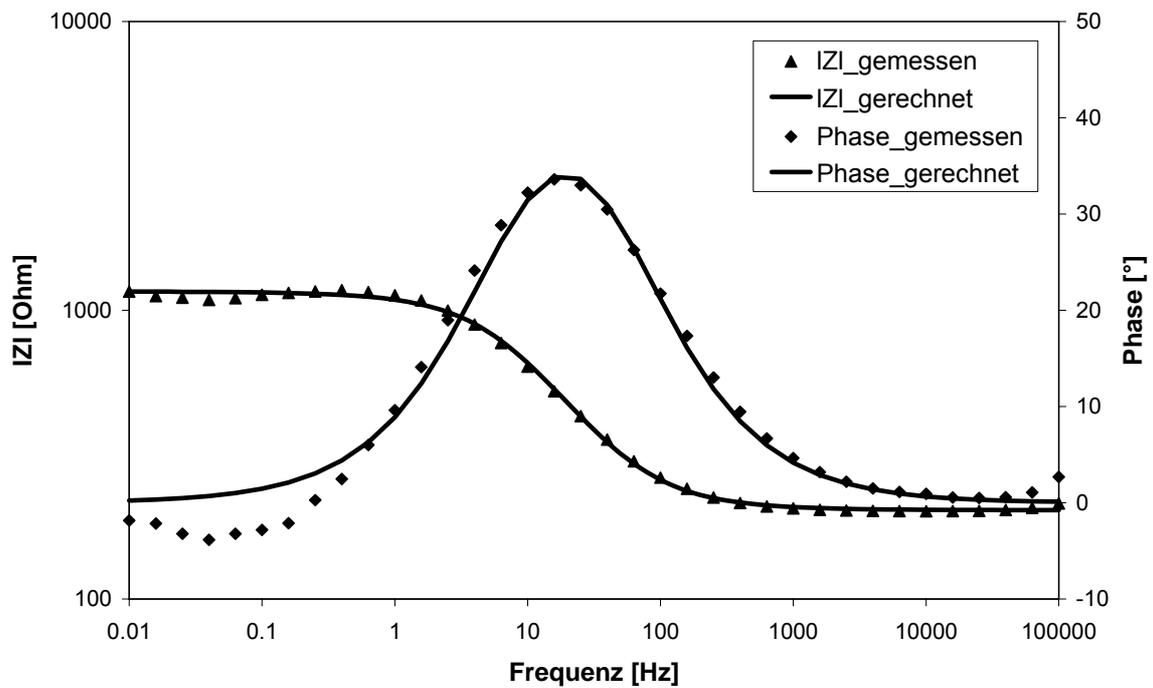


Bild 25 Bode-Diagramm von frisch poliertem 42CrMo4; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-683 mV) mit einer Amplitude von 20 mV; Simulation mit dem ESB: R(QR).

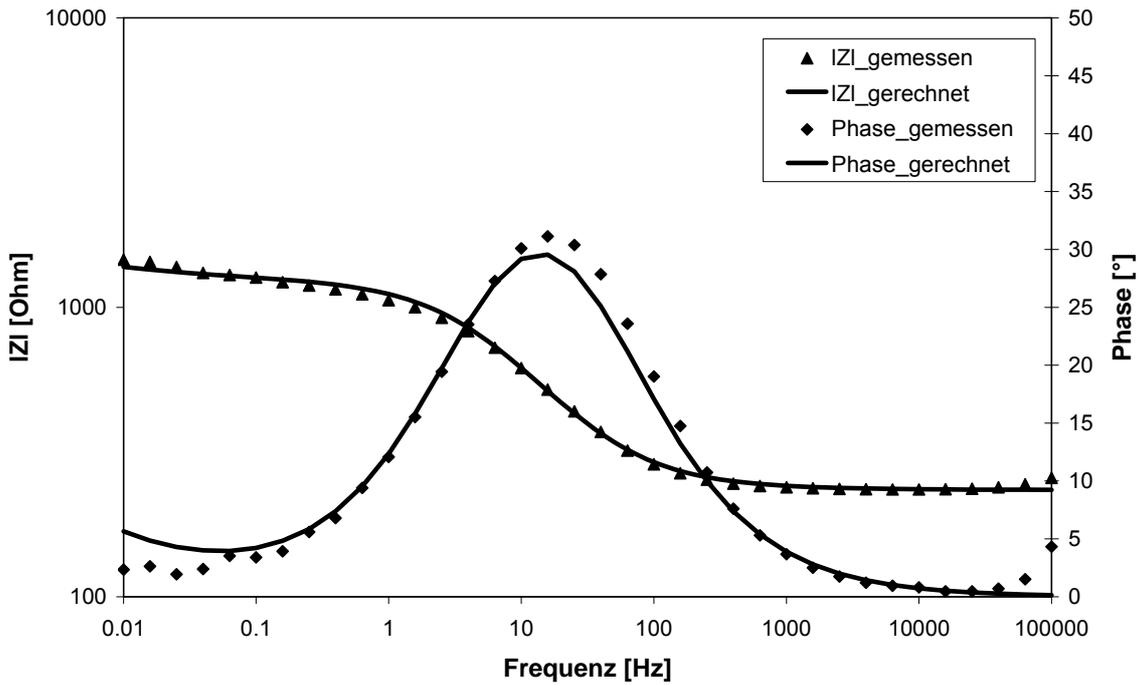


Bild 26 Bode-Diagramm von poliertem gealtertem 42CrMo4; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-670 mV) mit einer Amplitude von 50 mV; Simulation mit dem ESB: $R(Q(RW))$.

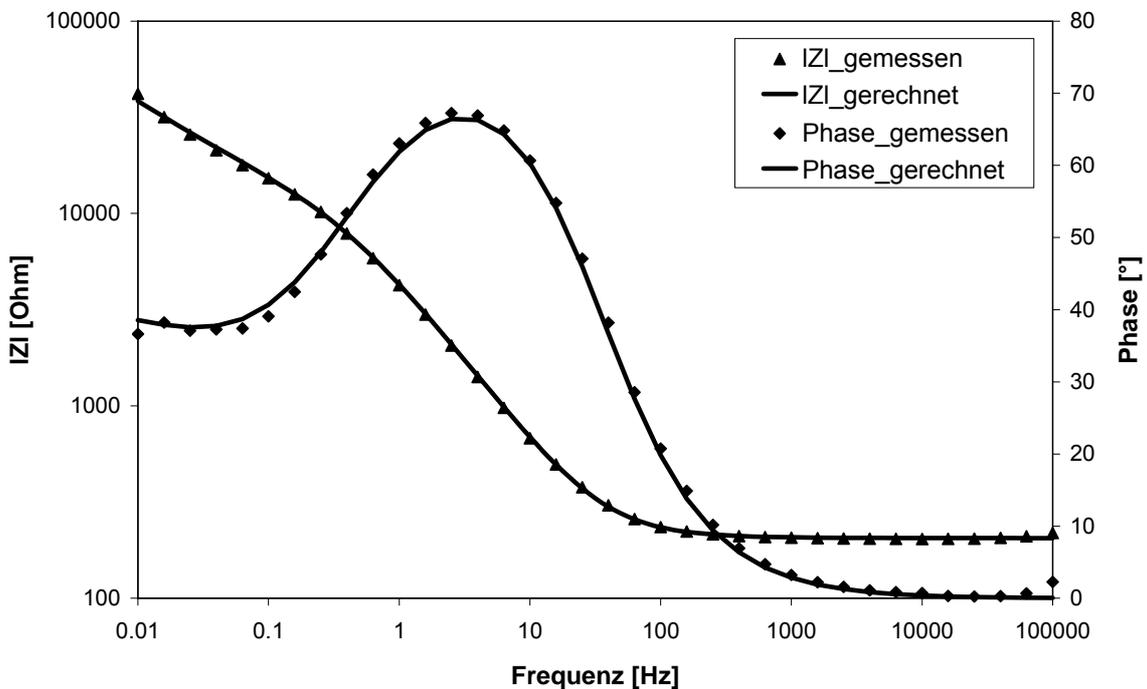


Bild 27 Bode-Diagramm von frisch poliertem X4CrNi18-10; PEIS Messungen beim Ruhepotential (-530 mV) mit einer Amplitude von 50 mV; Simulation mit dem ESB: $R(Q(RW))$.

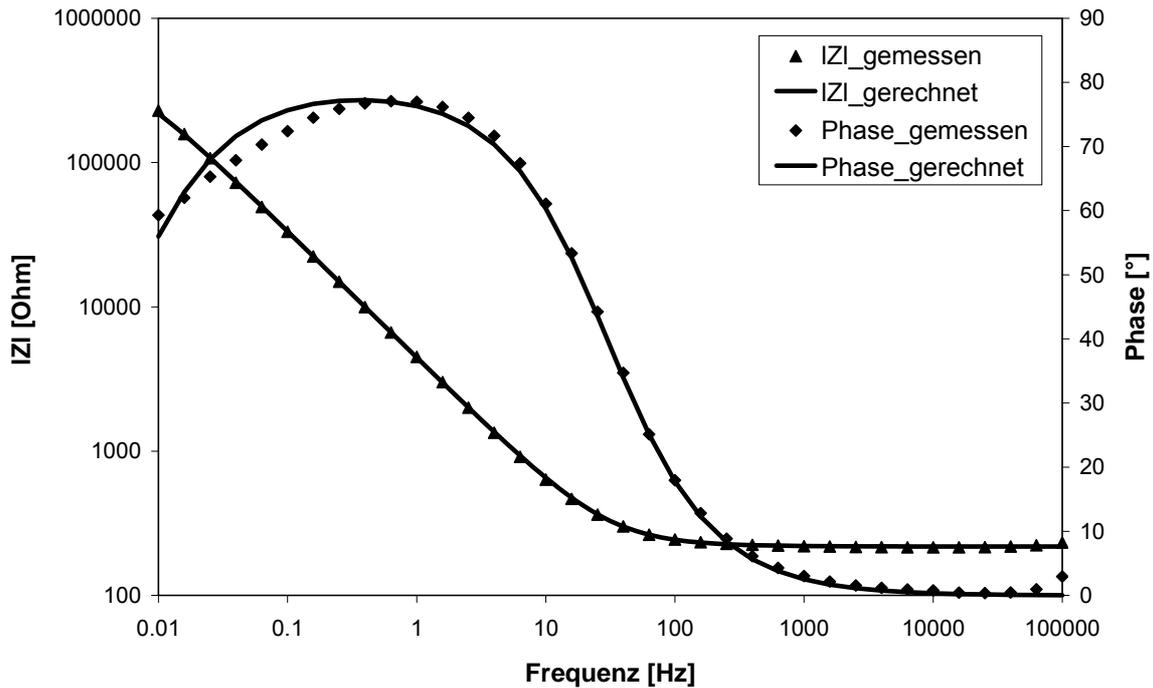


Bild 28 Bode-Diagramm vom polierten gealterten X4CrNi18-10; PEIS Messungen beim Ruhepotential (0 mV) mit einer Amplitude von 50 mV; Simulation mit dem ESB: R(QR).

In Tabelle 13 sind die Impedanzergebnisse der einzelnen Elemente aus der Simulation für 42CrMo4 und X4CrNi18-10 mit unterschiedlichem Oberflächenzustand angegeben. Die Diffusionsimpedanz tritt hauptsächlich bei frisch polierten Proben bzw. bei relativ aktiven Oberflächenzuständen auf, bei denen die Spektren mit der Amplitude von 50 mV gemessen wurden. Die Kapazität (C bzw. Q) und der Charge-Transfer-Widerstand (R_{ct}) sind die zwei Elemente, die sehr empfindlich auf den Oberflächenzustand eines Stahls reagieren. Der Exponent n bewegt sich im Bereich 0,7 bis 0,9, ist kleiner als 1,0 und deutet damit auf einen nichtidealen Kondensator hin.

Im Balkendiagramm von Bild 29 sind die Ergebnisse der Simulation in Form des Ladungsübertragungswiderstands und des kapazitiven Widerstands zusammengestellt für beide Werkstoffe in den beiden Oberflächenzuständen "gealtert" und "mit Öl verschmutzt" unter Berücksichtigung der Spannungsamplitude. Bei 42CrMo4 im Zustand "frisch poliert" vergrößern sich beide Widerstände Q und R_{ct} um den Faktor zwei bei Verringerung der Amplitude von 50 mV auf 20 mV. Bei dem hochchromhaltigen Stahl X4CrNi18-10 im Zustand "frisch poliert" sind die Widerstände von Q bzw. R_{ct} bei 50 mV Spannungsamplitude 3-fach bzw. 24-fach größer als bei 42CrMo4. Die Lagerung von 42CrMo4 in Luft (Alterung) führt zur

Vergößerung der Widerstände von Q bzw. R_{ct} um den Faktor 1,5 bzw. 2 gegenüber dem Zustand "frisch poliert, sauber" im Vergleich mit dem frisch polierten, sauberem Oberflächenzustand. Bei X4CrNi18-10 nimmt die Impedanz R_{ct} durch Alterung um den Faktor 40 zu, während der kapazitive Widerstand unverändert bleibt. Die ölige Verunreinigung auf frisch poliertem 42CrMo4 lässt den kapazitiven Widerstand Q um den Faktor 3,5 und den Ladungsübertragungswiderstand um den Faktor 3. Dabei ist der höhere kapazitive Widerstand charakteristisch für ölige Verunreinigung.

Proben	R_s in Ohm·cm ²	$1/C \times 10^{-3}$ in S·sec ^{0,5} /cm ²	n	$R_{ct} \times 10^{-3}$ in Ohm·cm ²	W in S·sec ^{0,5} /cm ²
42CrMo4, frisch poliert_50 mV	215 ± 3	7,0 ± 1,0	0.72	0.51 ± 0,02	45 ± 8
42CrMo4, poliert gealtert_50 mV	234 ± 3	12 ± 1	0.75	1,02 ± 0,03	44 ± 12
42CrMo4, wie erhalten gealtert_50 mV	230 ± 4	18 ± 1	0.77	2,00 ± 0,04	X
42CrMo4, frisch poliert_20 mV	203 ± 3	2,0 ± 1,7	0.82	0,96 ± 0.02	X
42CrMo4, frisch poliert_Öl_20 mV	195 ± 6	71 ± 9	0.81	3,06 ± 0,09	X
X4CrNi18-10, frisch poliert_50 mV	205 ± 2	24,4 ± 0,7	0.89	12,3 ± 0,7	(8,2 ± 0,2) × 10 ³
X4CrNi18-10, poliert_gealtert_50 mV	218 ± 2	22,4 ± 0,2	0.88	538 ± 36	X

Tabelle 13 Ergebnisse der Simulation mit Ersatzschaltbild von 42CrMo4 und X4CrNi18-10 mit unterschiedlichem Oberflächenzustand

In den Ersatzschaltbildern R(QR) und R(Q(RW)) sind die Kapazitäten Q und die Widerstände R_{ct} und W parallel geschaltet. Die Summe der Impedanz der Parallelschaltung wird durch:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (\text{Gl. 10})$$

berechnet. Die Summe Z ist kleiner als die kleinere Impedanz von Z_1 und Z_2 , so dass der kleinere Widerstand die bestimmende Größe für den Strom und das Verhalten der elektrischen Schaltung ist.

Nach Bild 29 ist der Charge-Transfer-Widerstand R_{ct} nur bei X4CrNi18-10 im Zustand "poliert, gealtert" größer als die kapazitive Impedanz. Im Fall $Z(\text{Kap}) < Z(\text{ct})$ entspricht der Strom dem Ladungsstrom, der zum Aufladen eines Kondensators benötigt wird. Der passive Oxidfilm wirkt unter den Bedingungen der Messung wie

ein Kondensator, dessen Grenzflächen sich aufladen. Es kommt (unter Messbedingungen) nicht zum Ladungsdurchtritt durch die Oxidschicht. Im Fall $Z(\text{Kap}) > Z(\text{ct})$ fließt der Strom durch die Ladungsübertragung die Grenzfläche durch. Der Widerstand R_{ct} bestimmt damit die Geschwindigkeit der Reaktion und nimmt durch den Ölfilm zu. Der Wert ist aber abhängig von der Spannungsamplitude bei der Messung.

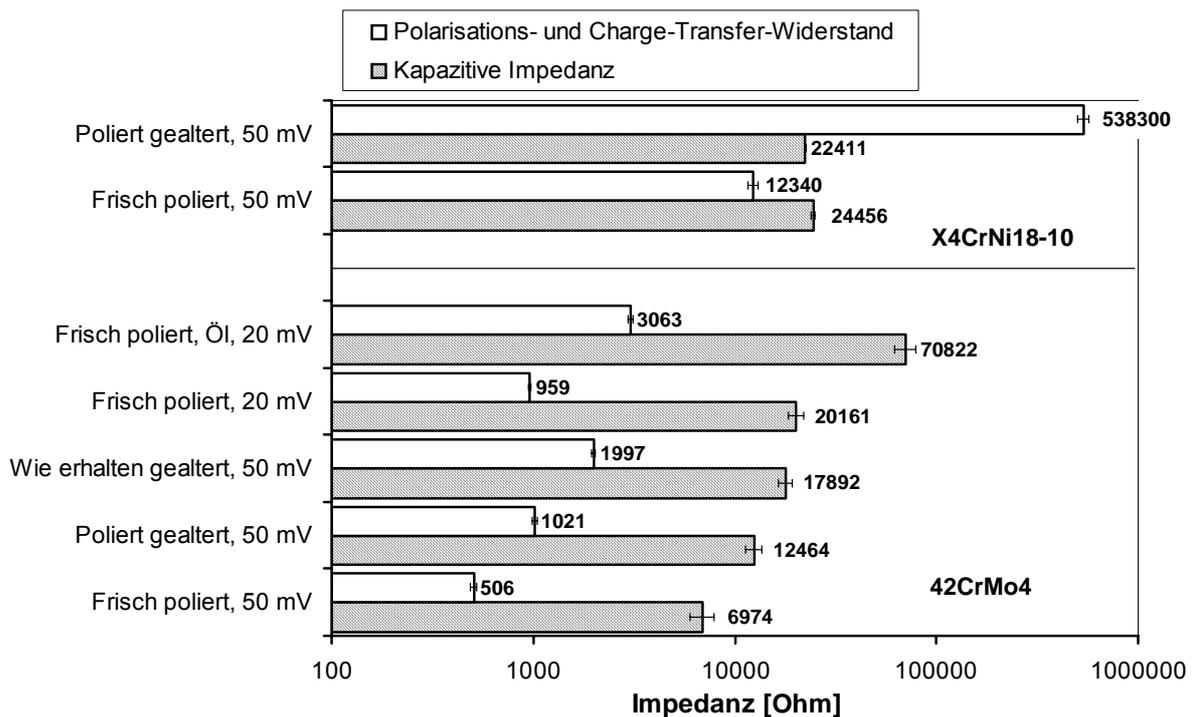


Bild 29 Vergleich von kapazitiven und Ladungsübertragungswiderständen von 42CrMo4 und X4CrNi18-10 mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen

Mit den Ersatzschaltbildern (ESB) lassen sich auch die Spektren der oxidierten Stähle in Bild 19 analysieren. In Tabelle 14 sind die Impedanzwerte der Elemente gemäß der Simulation angegeben. Im Balkendiagramm von Bild 30 sind wiederum Q und R_{ct} dargestellt. $Z(\text{ct}) > Z(\text{Kap})$ gilt für alle Werkstoffe außer X155CrVMo12-1.

Proben	R_s in $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$	$1/C \times 10^{-3}$ in $\text{S}\cdot\text{sec}^{0.5}/\text{cm}^2$	n	$R_{ct} \times 10^{-3}$ in $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$	$W \times 10^{-3}$ in $\text{S}\cdot\text{sec}^{0.5}/\text{cm}^2$
42CrMo4	274 ± 5	$4,6 \pm 0,1$	0.69	17 ± 1	X
X155CrVMo12-1	244 ± 3	28 ± 2	0.86	20 ± 6	33 ± 1
X46Cr13	259 ± 3	56 ± 1	0.82	313 ± 11	X
X40CrMoV5-1	274 ± 3	$16,2 \pm 0,2$	0.79	452 ± 49	X
X4CrNi18-10	245 ± 5	141 ± 3	0.92	11300 ± 4400	X

Tabelle 14 Ergebnisse der ESB-Simulation für die Stähle im Zustand "Wärmebehandlung in N_2 "

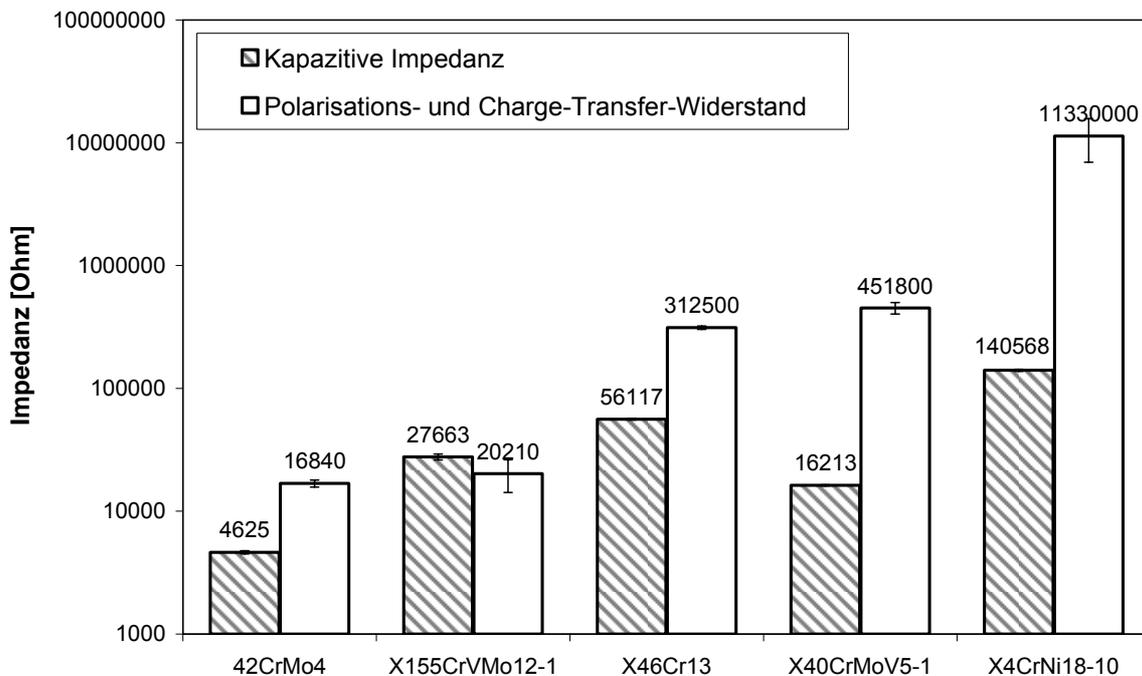


Bild 30 Vergleich von kapazitiven und Ladungsübertragungswiderständen der Stähle nach Wärmebehandlung in N_2

Durch die Wärmebehandlung in Stickstoff mit 10^{-4} bar Sauerstoffpartialdruck nahm in allen Fällen die Dicke der Oxidschicht und damit auch die Behinderung des Ladungstransportes zu. Die Oxidschicht ist so dick und dicht, dass kein Ladungsdurchtritt mehr geschieht. Beide Grenzflächen des Oxidfilms laden sich auf und wirken wie ein Plattenkondensator. Während der Impedanzmessung läuft vorwiegend die Aufladung an den Oxidfilm-Grenzflächen ab. Die Stähle

X155CrVMo12-1 und X46Cr13 befinden sich im weichgeglühten Zustand, Chrom ist als Chromcarbid im Gefüge gebunden und kaum Bestandteil der Oxidschicht. Deshalb ist der Ladungsübertragungswiderstand kleiner als beim an sich weniger hochlegierten Stahl X40CrMoV5-1 auf. Beim X155CrVMo12-1 kann auch noch die Oxidschicht fehlerhaft sein, etwa durch von Carbidausscheidungen auf der Oberfläche. In diesem Fall kann sich keine geschlossene Oxidschicht bilden. Folglich ist die Ladungsübertragung möglich. Die Oxidschicht an X155CrVMo12-1 liefert dann auch keinen hohen Korrosionsschutz und behindert nach eigenen Erfahrungen auch nicht die Aufstickung beim Gasnitrieren. Dagegen verursacht die Chromoxidschicht auf oxidiertem X4CrNi18-10 den extrem hohen Ladungsübertragungswiderstand von 10^7 Ohm, der um zwei Größenordnungen größer ist als im frisch polierten Zustand. Dieser ist verantwortlich für die hohe Korrosionsbeständigkeit des Stahls, verhindert aber die Aufstickung beim Gasnitrieren vollständig. Die Chromoxidschicht lässt sich nur mechanisch oder mit speziellen Beizmitteln abtragen. Für die erfolgreiche Aufstickung muss die Bildung solcher Oxidschichten vermieden werden.

3.2 Aktivierung von Stahloberflächen

Ein nicht zufrieden stellender Oberflächenzustand kann nach einer Reinigung auftreten, wenn die Oberfläche mit einer passiv wirkenden Reaktionsschicht belegt ist. In diesem Fall wäre eine aktivierende Vorbehandlung sinnvoll, um eine aktive Oberfläche für das Gasnitrieren einzustellen. Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte ein aktivierendes Verfahren entwickelt werden. Dafür wurde eine Reihe von Untersuchungen, wie z.B. elektrochemische Aktivierung bzw. Vorbehandlung in der Gasphase im Ofen, unmittelbar vor dem Gasnitrieren, durchgeführt.

3.2.1 Elektrochemische Behandlungen

3.2.1.1 Nitrieren elektrochemisch behandelter Stähle

Die elektrochemischen Behandlungen der Serie A in Tabelle 4 erfolgten hauptsächlich an den schwer nitrierbaren hochchromhaltigen Stähle X46Cr13 und X4CrNi18-10. Nach dem Nitrieren mit den Parametern (Prozess 2) in Tabelle 2 wurde die Oberflächenhärte der Proben geprüft. Die Ergebnisse der Härteprüfung in Bild 31 weisen darauf hin, dass die Behandlungen von Versuch A-1 bis Versuch A-7 zur Erhöhung der Oberflächenhärte von X46Cr13 geführt haben. Die nur gereinigte Probe war nicht nitrierbar aufgrund der passiven Oxidschicht und weist keine Härtezunahme nach dem Nitrieren auf. Dagegen zeigten die elektrochemisch behandelten Proben ebenso wie die frisch geschliffene Probe eine starke Härtezunahme. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass die elektrochemischen Behandlungen eine aktivierende Wirkung haben, in etwa vergleichbar mit dem Schleifen mit Schleifpapier,.

Beim Stahl X4CrNi18-10 hat die Härte der Randschicht der elektrochemisch behandelten Proben nach dem Nitrieren nicht zugenommen. Die elektrochemischen Behandlungen nach Tabelle 4 haben also nicht zur Steigerung der Nitrierbarkeit des Stahls geführt. Auch die frisch geschliffene Probe war unter den gegebenen Nitrierbedingungen nur unvollständig nitrierbar, worauf die geringe Härtezunahme und große Streuung der Härtewerte hindeuteten. Erfolgreiches Nitrieren des nichtrostenden Stahls kann die Aktivierung vor der Wärmebehandlung nicht gewährleisten, vielmehr muss auch der eigentliche Nitrierprozess modifiziert werden, um die Repassivierung während des Nitrierprozesses zu verhindern.

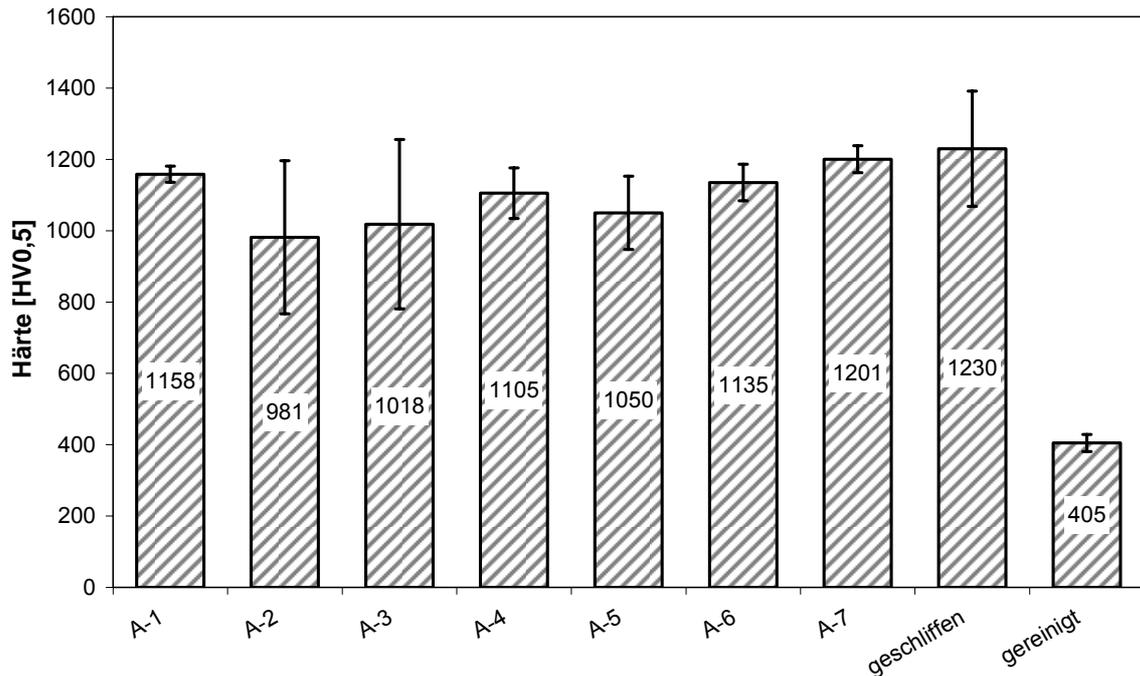


Bild 31 Härtewerte der elektrochemisch behandelten Proben aus X46Cr13 nach dem Nitrieren (550°C 2 h), gegenüber gereinigter bzw. frisch geschliffener Probe

Auf der Basis der Versuchsserie A wurden die elektrochemischen Behandlungen der Serie B in Tabelle 5 an den fünf Stählen in Tabelle 1 vorgenommen, um vor allem die positive Wirkung der Natriumcitratlösung zu bestätigen. Nach dem Nitrieren (Prozess 2 in Tabelle 2) wurde das Nitrierergebnis durch die Härteprüfung beurteilt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass nur die elektrochemische Behandlung B-1 einen ausgeprägten positiven Einfluss auf die Bildung der Nitrierschicht ausübt. In den Fällen von B-2 bis B-4 ist die Aktivierung geringer. Dafür sind offensichtlich die Reinigung nach der aktivierenden Behandlung, die Verdünnung der Lösung und die stromlose Behandlung verantwortlich.

Bild 32 zeigt die Härtewerte der elektrochemisch behandelten Proben gegenüber den nur gereinigten bzw. frisch geschliffenen Referenzproben. Die geringen Härtezunahmen bei den gelagerten Stählen 42CrMo4, X40CrMoV5-1, X155CrVMo12-1 und X46Cr13 können auf den passiv wirkenden Oxidfilm, der die Bildung der Nitrierschicht behindert, zurückgeführt werden. Bei dem frisch geschliffenen X46Cr13 ist die geringe Härtezunahme durch die Repassivierung der Oberfläche während des Nitrierprozesses zu erklären. Der Stahl X4CrNi18-10 hat keine Härtezunahme in der Randschicht, lässt sich offensichtlich unter den Nitrierbedingungen nicht nitrieren unabhängig davon, ob die Oberfläche in frisch geschliffenem oder elektrochemisch behandeltem Oberflächenzustand ist. Im Gegensatz dazu zeigen alle Stähle mit

einem Chromgehalt ≤ 13 Gew.-% eine stark gehärtete Randschicht. Die Härte­werte sind wesentlich höher als bei den Referenzproben. Das bedeutet, dass die Oberflächen der Stähle vor dem Nitrieren aktiv waren und auch während des Nitrierens aktiv sind. Also wirkt sich der an der Oberfläche verbliebene Rückstand aus der Natriumcitratlösung während des Nitrierens weiterhin aktivierend aus.

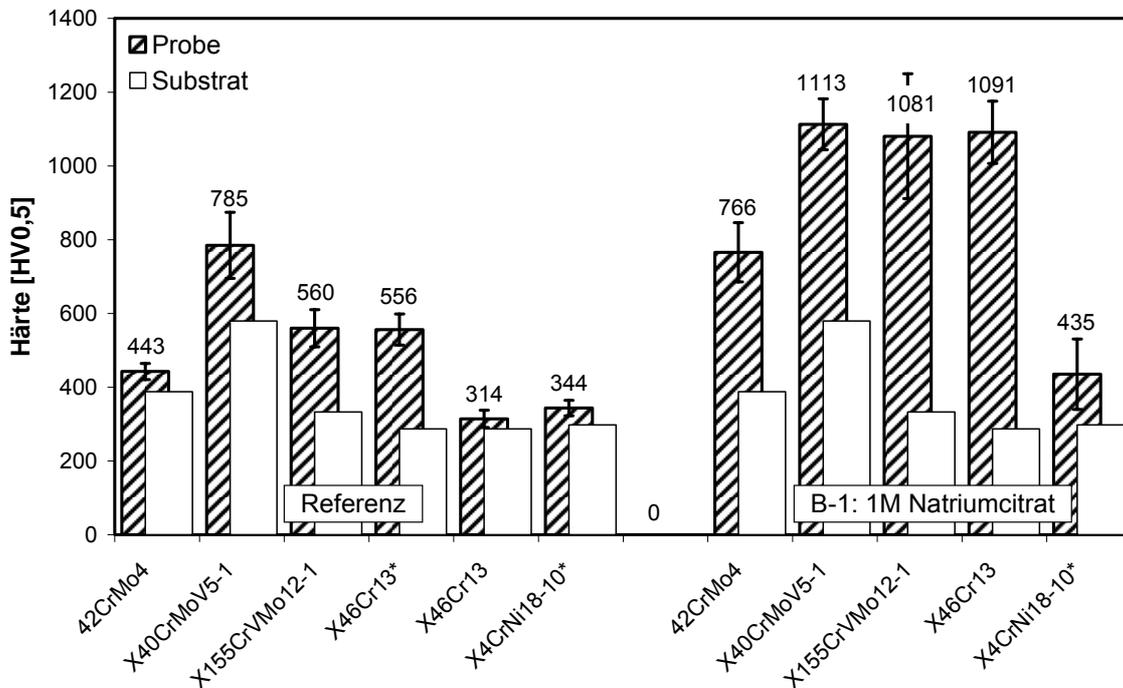


Bild 32 Einfluss der elektrochemischen Behandlung auf die Härte­werte der Stähle nach dem Nitrieren. *Proben mit Schleifpapier frisch geschliffen.

Zur Bestätigung der Nitrierergebnisse aus der Messungen der Oberflächenhärte wurden die Referenzprobe aus X40CrMoV5-1 und die elektrochemisch behandelten Proben aus X40CrMoV5-1 und X46Cr13 aus Bild 32 metallographisch untersucht.

Die Schlibbilder der Proben sind in Bild 33 dargestellt. Beim Stahl X40CrMoV5-1 erkennt man eindeutig, dass die elektrochemisch behandelte Probe eine gleichmäßig dickere Nitrierschicht als die Referenzprobe hat. Beim Stahl X46Cr13 zeigt die elektrochemisch behandelte Probe auch eine gleichmäßig dicke Nitrierschicht, was bei der Referenzprobe im Zustand "wie erhalten" erwartungsgemäß nicht der Fall ist.

An den Querschliffen der drei Proben wurden die Härtetiefenverteilungen der Nitrierschichten geprüft. Aus den Verläufen der Härtetiefenverteilungen in Bild 34 lassen sich die höchsten Härte­werte und die Dicke der Nitrierschichten ablesen. Der Unterschied der Kernhärte zwischen den beiden Stählen beruht hauptsächlich auf dem unterschiedlichen Kerngefüge, das beim X40CrMoV5-1 vergütet und beim X46Cr13 weichgeglüht ist. Die höchsten Härte­werte der Randschichten liegen

oberhalb der Werte der Oberflächenhärten von Bild 32 aufgrund der kleinen Prüfkraft. Die Ergebnisse in Bild 33 und Bild 34 bestätigen die beschleunigende Wirkung der elektrochemischen Behandlung auf die Nitrierschichtbildung.

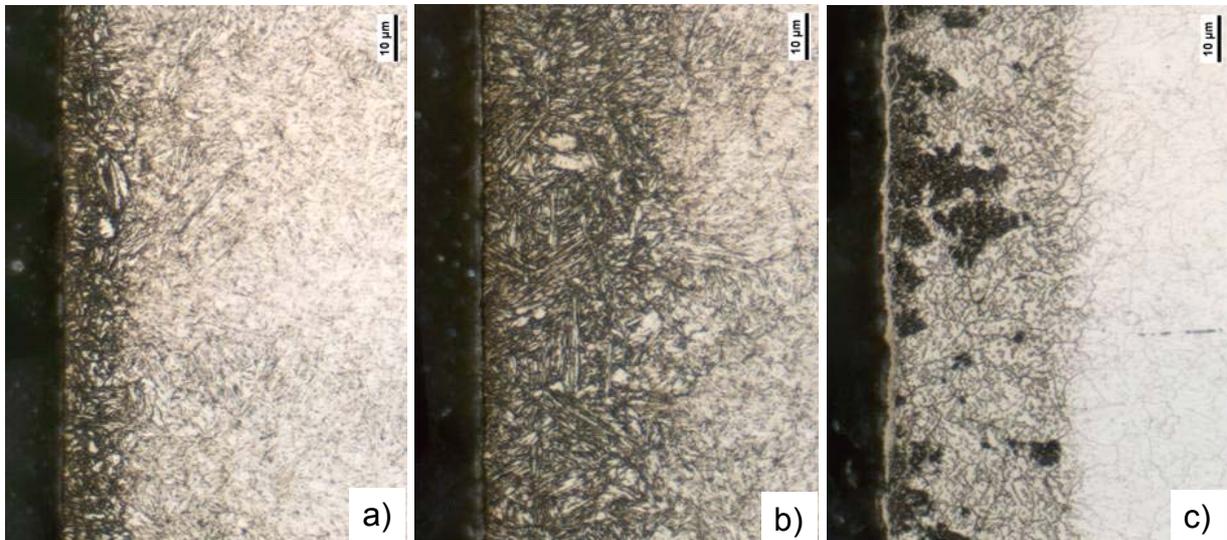


Bild 33 Nitrierschicht a) der Referenzprobe, b) der EC aktivierten (B-1) Probe aus X40CrMoV5-1 und c) der EC aktivierten (B-1) Probe aus X46Cr13.

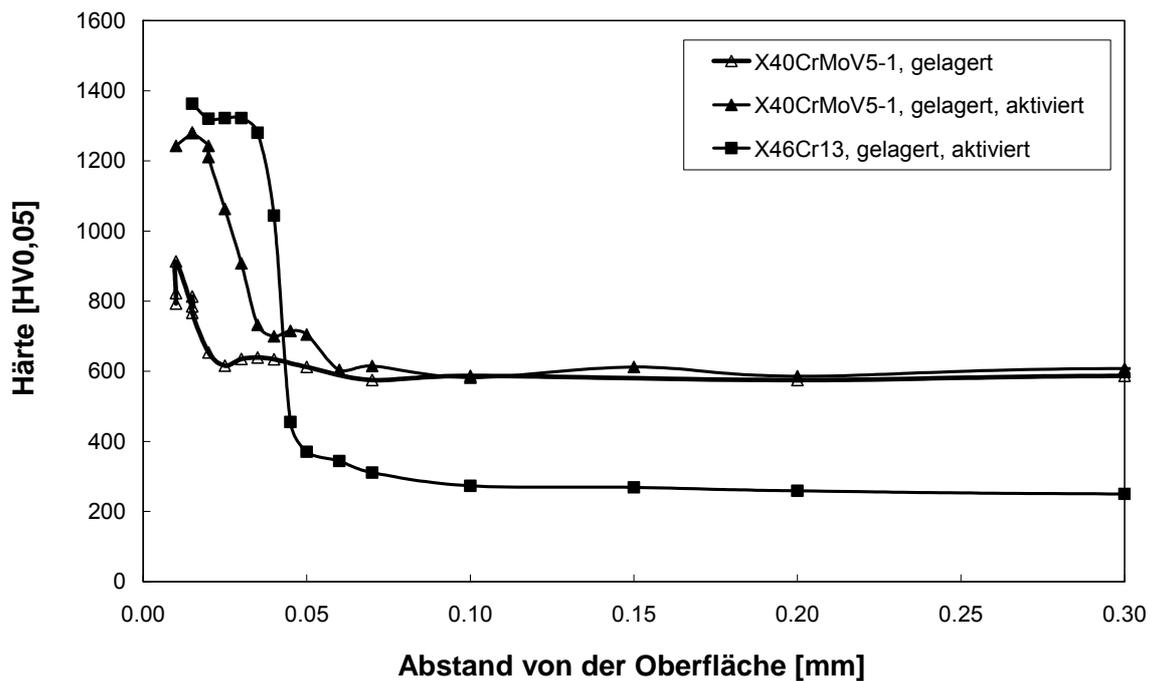


Bild 34 Härtetiefenverlauf der nitrierten Randschicht der Referenzprobe und der EC aktivierten (B-1) Probe aus X40CrMoV5-1 und der EC aktivierten (B-1) Probe aus X46Cr13

Die ec-Aktivierungen wurden im Elektrolyten Natriumcitrat-Lösung durchgeführt. Es lag nahe, dass der Komplexbildner eine wichtige Rolle bei der Aktivierung spielt.

Folglich wurden weitere Elektrolyte aus verschiedenen Komplexbildnern hergestellt und zur Aktivierung in der Versuchsserie C verwendet.

In Versuchsserie C (Tabelle 6) wurden eine Reihe von Proben aus 42CrMo4, X40CrMoV5-1 und X46Cr13 in den Oberflächenzuständen "wie erhalten", "gealtert, gereinigt" elektrochemisch behandelt und mit den Parametern (Prozess 2) in Tabelle 2 nitriert. Nach dem Nitrieren wurde die Härte der nitrierten Randschichten geprüft. Danach nahm die Härte der mit den Verfahren C1, C2 und C7 behandelten Proben stark zu. Also übten die Lösungen mit Gluconsäure und Weinsäure sowie das oxidierende Beizmittel einen positiven Einfluss auf die Bildung der Nitrierschicht aus (Bild 35). Bei dem frisch geschliffenen Stahl X46Cr13 deutet die hohe Härtezunahme darauf hin, dass die Oberfläche während des Nitrierprozesses nicht passiviert wurde. Die geringen Härtezunahmen bei den gelagerten Stählen 42CrMo4, X40CrMoV5-1 und X46Cr13 lassen sich auf den passiv wirkenden Oxidfilm zurückführen. Die Härtewerte der mit den anderen Verfahren C3 – C6 behandelten Proben sind geringer als bei den Referenzproben.

Die metallographischen Schlibfbilder in Bild 36 zeigen die Nitrierschichten der mit 1M Gluconsäure elektrochemisch behandelten Proben aus 42CrMo4, X40CrMoV5-1 und X46Cr13. Dabei ist die Nitrierschicht auf X46Cr13 im Zustand "gealtert" (Bild 36c) dünner und ungleichmäßiger als auf der Probe aus dem gleichen Werkstoff im Zustand "frisch geschliffen" (Bild 36d). Es ist plausibel, dass sich die elektrochemische Aktivierung auf den gealterten Oberflächenzustand weniger deutlich auswirkt als auf den bereits mechanisch aktivierten Oberflächenzustand.

Also beschleunigt die elektrochemische Aktivierung bei einer kleinen kathodischen Stromdichte von ca. $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in einem Elektrolyten, wie z.B. 1M Natriumcitrat, 1M Gluconsäure bzw. 1M Weinsäure, die Aufstickung der Randschicht von Stählen mit einem Cr-Gehalt $\leq 13\%$. Die Aktivierung beruht sowohl auf dem kathodischen Strom als auch auf den Eigenschaften der komplexbildenden Elektrolyte Gluconsäure, Weinsäure und Citronensäure.

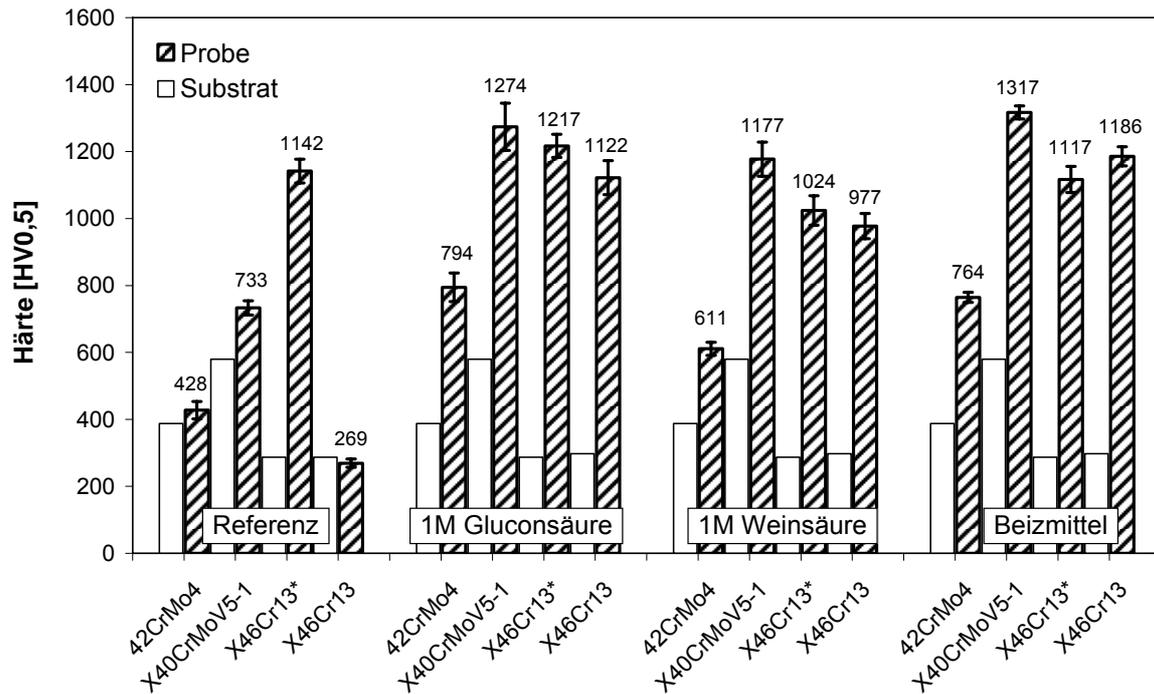


Bild 35 Einfluss der elektrochemischen bzw. chemischen Behandlungen auf die Härtewerte der Stähle nach dem Nitrieren. *Proben mit Schleifpapier frisch geschliffen.

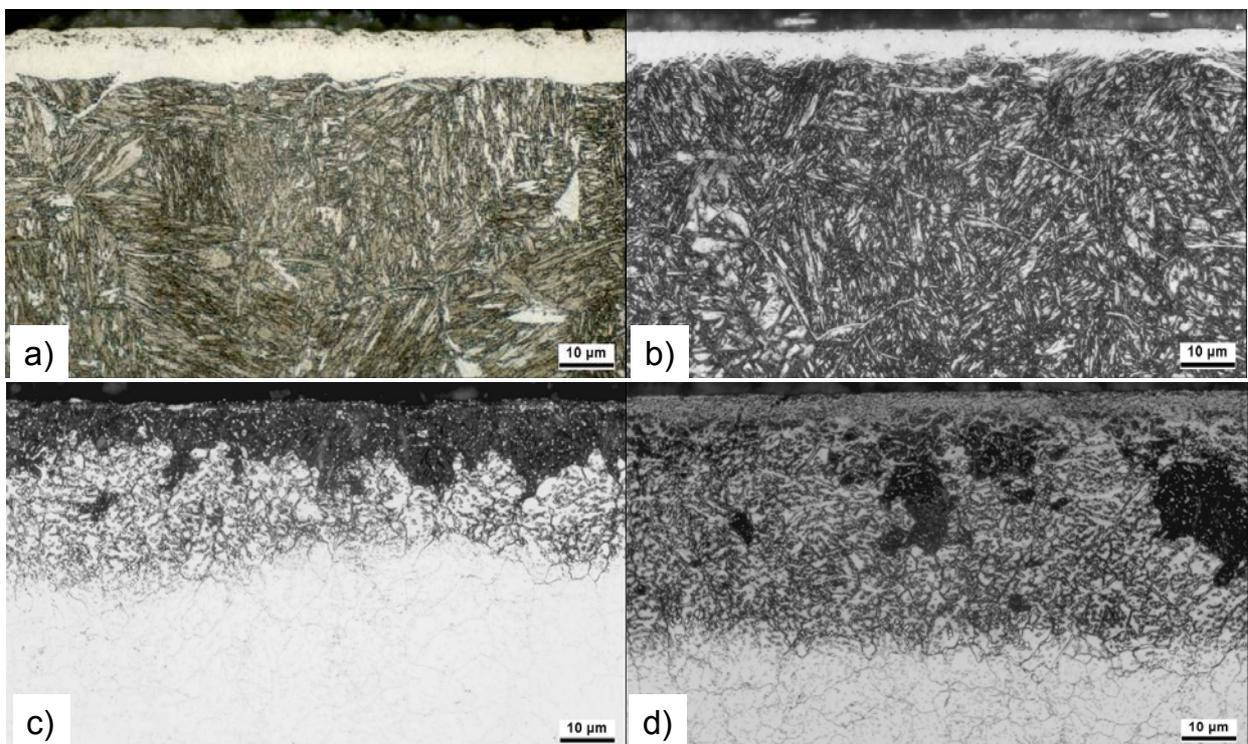


Bild 36 Nitrierschicht der mit Gluconsäure aktivierten (C-1) Proben aus a) 42CrMo4, b) X40CrMoV5-1, c) X46Cr13 und d) vorher frisch geschliffenem X46Cr13.

3.2.1.2 XPS-Analyse elektrochemisch behandelte Stahloberflächen

Zum Verstehen des Mechanismus der Aktivierung wurden eine Reihe von Proben aus 42CrMo4 und X46Cr13 im Oberflächenzustand "frisch polierten" bzw. "poliert, gelagert" vor und nach der elektrochemischen Behandlung B-1 (Tabelle 5) mittels XPS untersucht (Tabelle 15). Die Reinigung der Proben nach den elektrochemischen Behandlungen erfolgte 3 min in Aceton mit Ultraschallunterstützung, um die Rückstände des Elektrolyten und die Rest-Feuchtigkeit zu entfernen.

Werkstoff	Zustand	Präparation
42CrMo4	frisch poliert sauber	frisch poliert, gereinigt
42CrMo4	frisch poliert aktiviert	frisch poliert, mit Natriumcitrat (B-1) elektrochemisch aktiviert, gereinigt
42CrMo4	Poliert, gelagert	poliert, gelagert, gereinigt
42CrMo4	Poliert, gelagert, aktiviert	poliert, gelagert, mit Natriumcitrat (B-1) elektrochemisch aktiviert, gereinigt
X40CrMoV5-1	Poliert, gelagert	poliert, gelagert, gereinigt
X40CrMoV5-1	Poliert, gelagert, aktiviert	poliert, gelagert, mit Natriumcitrat (B-1) elektrochemisch aktiviert, gereinigt

Tabelle 15 Oberflächenzustände der zu analysierenden Proben

In Bild 37 sind die Elementtiefenverteilungen von frisch polierten Proben aus 42CrMo4 ohne und mit elektrochemischer Behandlung gegenübergestellt. Es ist zu erkennen:

- 1) An der unmittelbaren Oberfläche der Proben unterscheiden sich die Element-Anteile infolge der elektrochemischen Behandlung: Sowohl der Sauerstoff- als auch der Kohlenstoffanteil auf der aktivierten Probe sind größer.
- 2) Die Element-Tiefenverteilungen der kathodisch aktivierten Oberfläche zeigen außerdem eine Zunahme des Sauerstoffanteils in den ersten Atomlagen der Oberfläche.

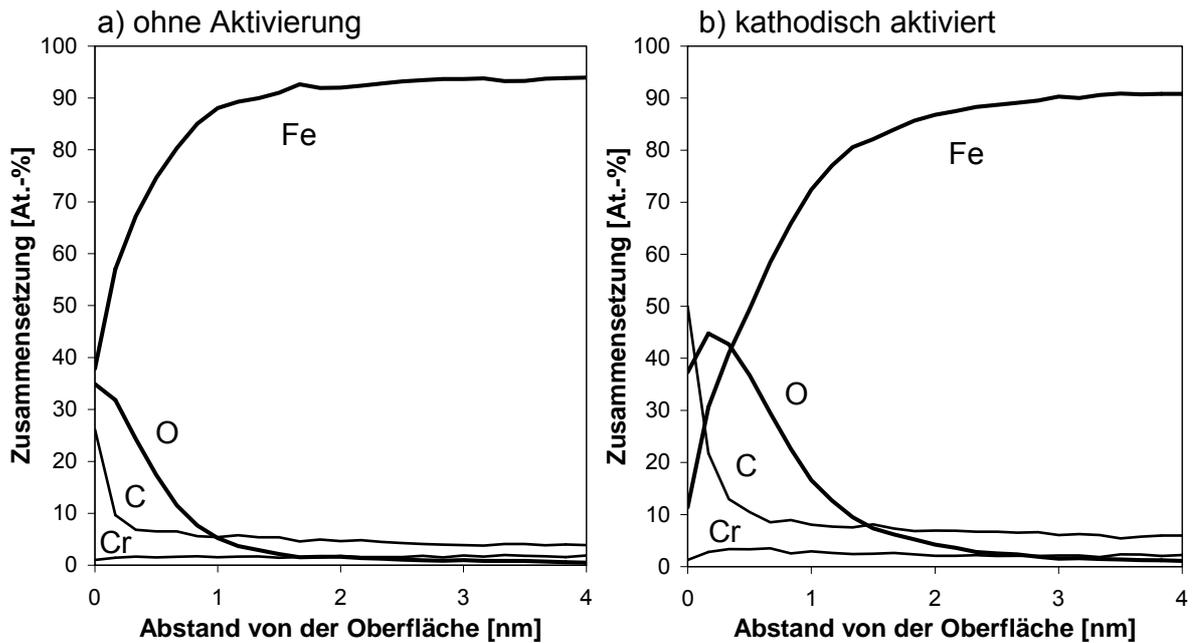


Bild 37 XPS - Elementtiefenverteilungen der frisch polierten Proben aus 42CrMo4
a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung

Bild 38 zeigt Fe-Spektren, die von der unmittelbaren Oberfläche bis zu einer Tiefe von ca. 4 nm aufgenommen wurden. Die Intensität des Fe-Peaks verändert sich mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche. Der Peak wächst mit zunehmendem Eisenanteil. Die Lage des Peaks ist abhängig von der Bindungsenergie der emittierten Elektronen. Die Bindungsenergie der inneren Elektronen eines Eisenatoms nimmt zu, wenn die Umgebung aufgrund der Anwesenheit von Fremdatomen eine höhere Elektronenaffinität besitzt, was z.B. für die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff (wie generell alle Nichtmetalle) zutrifft. So bewirkt die Nähe von Sauerstoffatomen mit großer Elektronegativität eine chemische Verschiebung des Eisenpeaks zu größeren Bindungsenergien, z.B. von 707 eV für metallischen Eisen zu 710 eV für Eisen in Eisenoxid. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche nimmt die Intensität des metallischen Eisen-Peaks bei 707 eV zu und des oxidischen Eisen-Peaks bei 710 eV ab.

Bei der elektrochemisch behandelten Probe ist der Eisenoxid-Anteil in den drei ersten Sputterlevels bzw. in den ersten Atomlagen (ca. 0,5 nm) größer als der Anteil an metallischem Eisen. Dies ist bei der nicht aktivierten Oberfläche nur im ersten Sputterlevel der Fall.

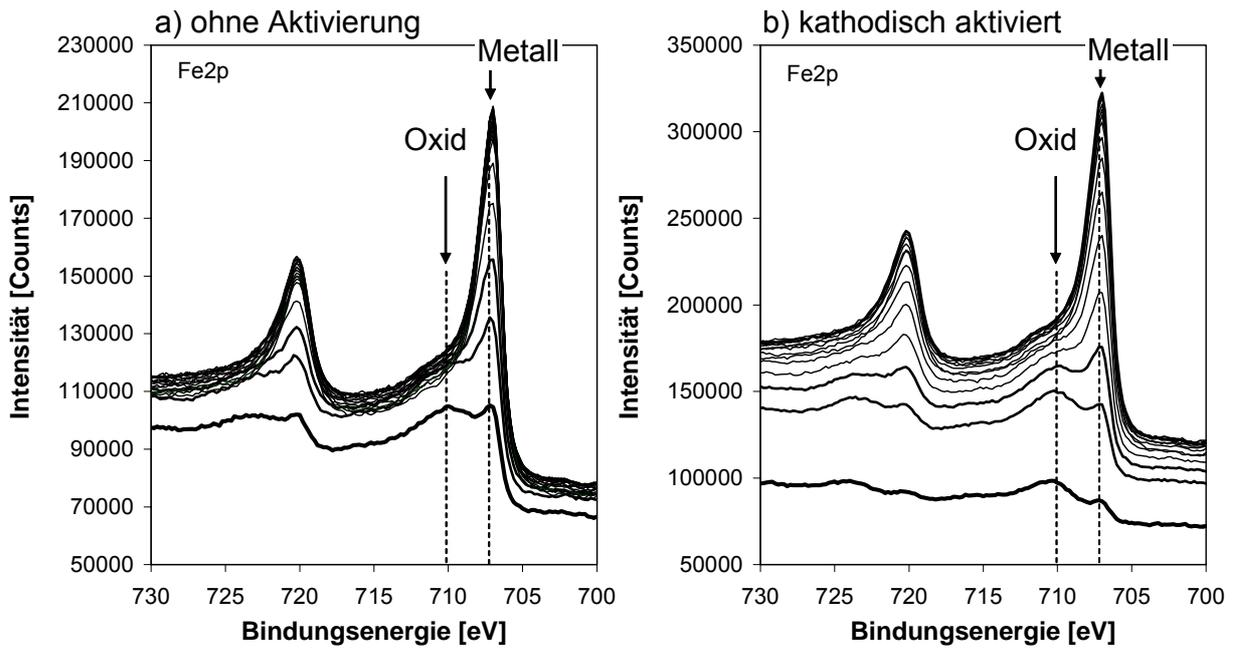


Bild 38 XPS – Fe-Spektren der frisch polierten Proben aus 42CrMo4 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

Auf den Sauerstoff-Elementspektren beider Proben in Bild 39 findet man einen Sauerstoffpeak bei der Bindungsenergie 530,2 eV. Der Peak ist nicht breit und kann praktisch ausschließlich den Eisenoxiden zugeordnet werden [10]. Bei der aktivierten Probe hat der Sauerstoffpeak der ersten Sputterlevels eine Schulter bei höherer Bindungsenergie. Die Schulter, die Sauerstoff in weiteren Bindungszuständen repräsentiert, verschwindet mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche. Die Sauerstoff-Spektren der aktivierten Probe (Bild 39b) sind aufgrund der zwei Bindungszustände eindeutig breiter als diejenigen der nicht aktivierten Probe (Bild 39a).

Für das gemessene Sauerstoffspektrum des zweiten Levels beim Abstand von 0,17 nm von der Oberfläche wurde die in Bild 40 dargestellte Kurvenanpassung mit zwei Komponenten A und B vorgenommen. Die Komponente B liegt bei der Bindungsenergie von ca. 530,2 eV und lässt sich dem Metalloxid zuordnen. Die Komponente A liegt bei der Bindungsenergie von 531,8 eV und könnte der Carbonylgruppe C=O [11] bzw. der Carboxylatgruppe des Citrats zugeordnet werden (s. Strukturformel in Bild 41). Das weist darauf hin, dass sich bei der kathodischen Aktivierung ein Eisen-Citrat-Komplex auf der Oberfläche gebildet haben könnte.

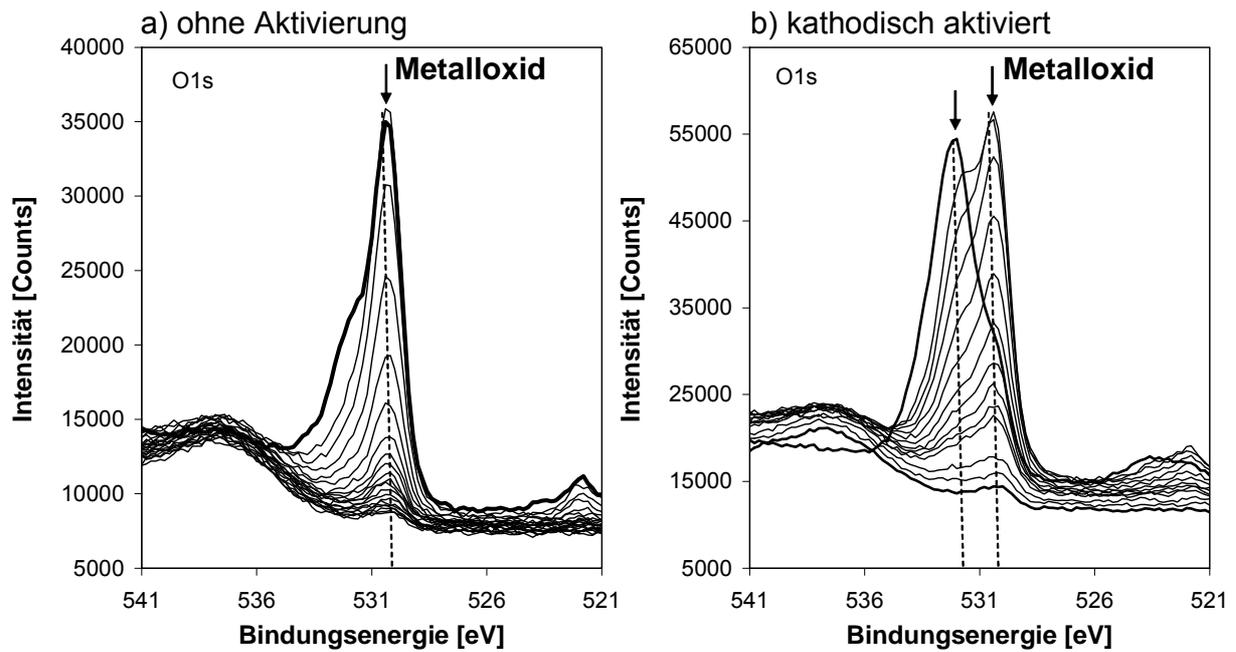


Bild 39 XPS – O-Spektren der frisch polierten Proben aus 42CrMo4 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

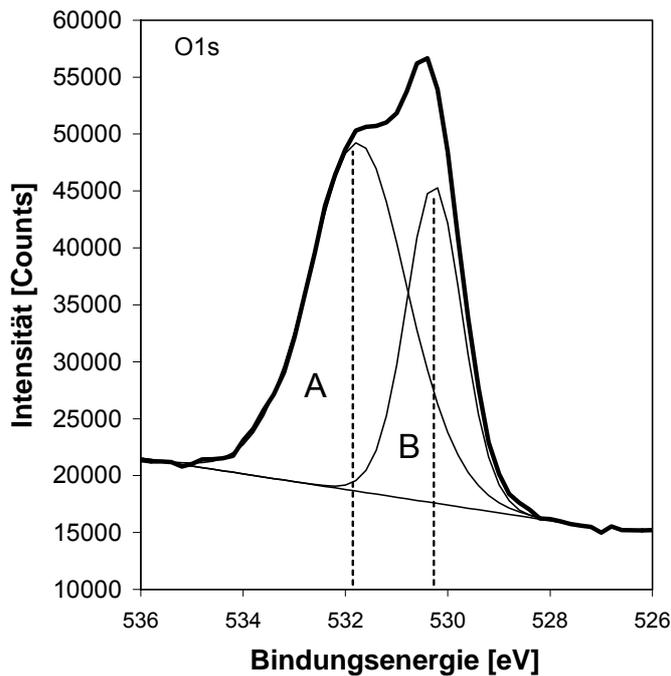
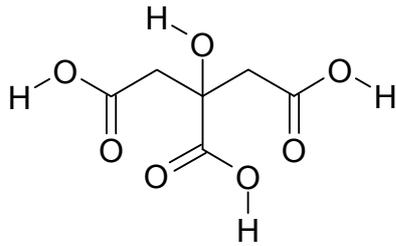
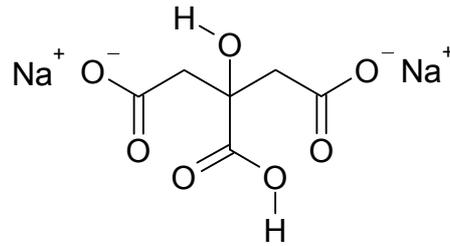


Bild 40 Sauerstoffpeak des 2. Sputterlevels (ca. 0,17 nm) der frisch polierten Probe aus 42CrMo4 nach elektrochemischer Aktivierung. Kurvenanpassung mit zwei Komponenten A und B.



Citronensäure



Dinatriumcitrat (pH6)

Bild 41 Strukturformeln von Citronensäure und Dinatriumcitrat (Hauptspezies in wässriger Lösung bei pH 6)

Die Lagerung des Stahls führt zur Zunahme der Dicke und auch der Passivität des Oxidfilms. Gegen diese Passivierung wirkt die kathodische Aktivierung. Die Veränderung der Zusammensetzung der gelagerten Oberfläche durch die kathodische Aktivierung (B-1) wurde mittels ESCA/XPS gemessen. Die Elementtiefenverteilungen sind in Bild 42 und die Fe- und O-Spektren in Bild 43 und Bild 44 dargestellt. Es lässt sich ablesen:

- 1) Der Sauerstoff-Massenanteil in der Randschicht der gelagerten Probe (Bild 42a) ist wesentlich höher als bei der frisch polierten Probe (Bild 37a). Die Oxidschicht hat sich also infolge der Lagerung in Luft an der Oberfläche vervollständigt. Die Dicke der Oxidschicht beträgt ca. 2 nm und ist dicker als auf der frisch polierten Oberfläche.
- 2) Die Fe-Spektren der aktivierten Probe unterscheiden sich von den Spektren der nicht aktivierten Probe dadurch, dass der Oxidanteil bei 710 eV geringfügig reduziert und der metallische Anteil bei 707 eV erhöht ist (Bild 43).
- 3) Aufgrund der elektrochemischen Aktivierung hat der Sauerstoffpeak bei 530,2 eV eine Schulter, der sich wiederum der Bildungsenergie von 531,8 eV und damit dem Sauerstoff zuordnen lässt, der in Citrat in der Carboxylat-Gruppe gebunden ist. Dies betrifft wiederum die ersten Sputterlevels (Bild 44).

Die Verkleinerung des Peaks bei 710 eV (Fe in Eisenoxid) bei gleichzeitiger Vergrößerung des Peaks bei 707 eV (metallisches Eisen, bzw. Fe in einer Umgebung mit reduzierter Elektronenaffinität) sowie der Schulter des Sauerstoffpeaks bei 531,8 eV rechtfertigen die Annahme, dass der Peak bei 707 eV metallischem Eisen und dem komplex gebundenen Eisen im Eisencitrat-Komplex zuzuordnen ist.

Durch die kathodische Aktivierung hat eine gewisse Reduktion der Stahloberfläche stattgefunden. Das mögliche Reduktionsmittel ist naszierender Wasserstoff, der sich bei kathodischem Strom bildet. Da der eingesetzte Strom sehr klein war, war er für die Entwicklung von Wasserstoff H_2 einschließlich der Molekülbildung, nicht ausreichend, und bei der kathodischen Aktivierung konnte keine Bildung von Wasserstoffblasen beobachtet werden. Naszierender Wasserstoff in atomarer Form ist sehr reaktionsfreudig, so dass denkbar ist, dass die sauerstoffreiche Chemisorptionsschicht reduziert und abgebaut wurde, möglicherweise wurde auch der Eisenoxidfilm lokal angegriffen. Eventuell gebildetes metallisches Eisen kann mit Citrat komplex gebunden und vor Reoxidation geschützt werden.

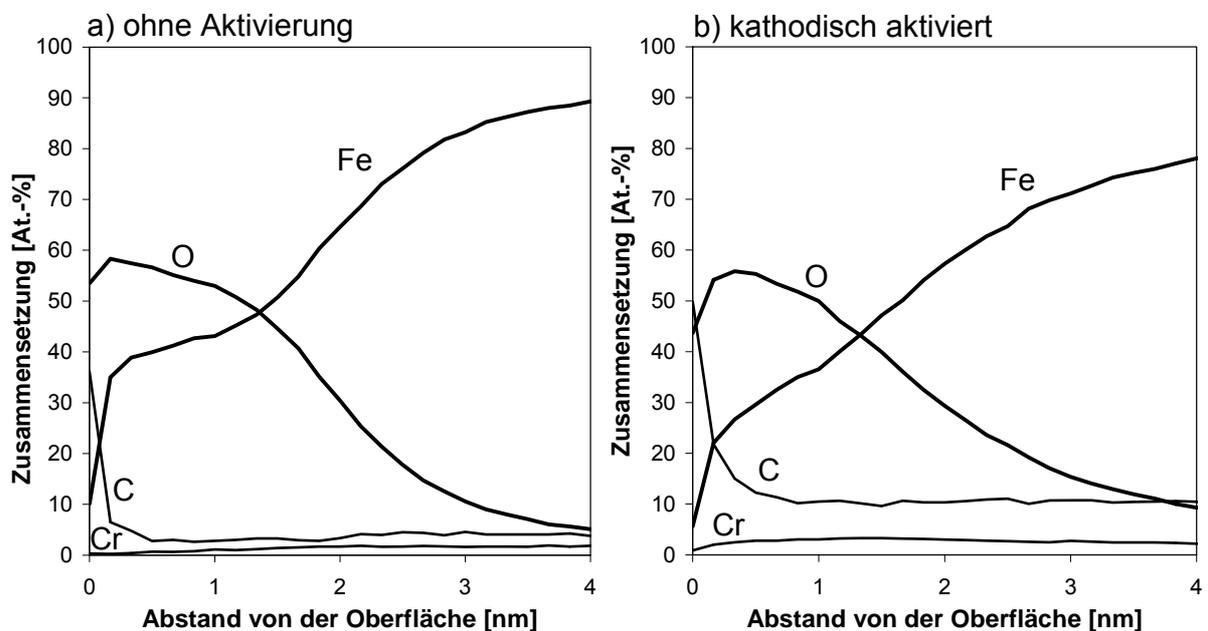


Bild 42 XPS - Elementtiefenverteilungen der polierten, gelagerten Proben aus 42CrMo4 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung

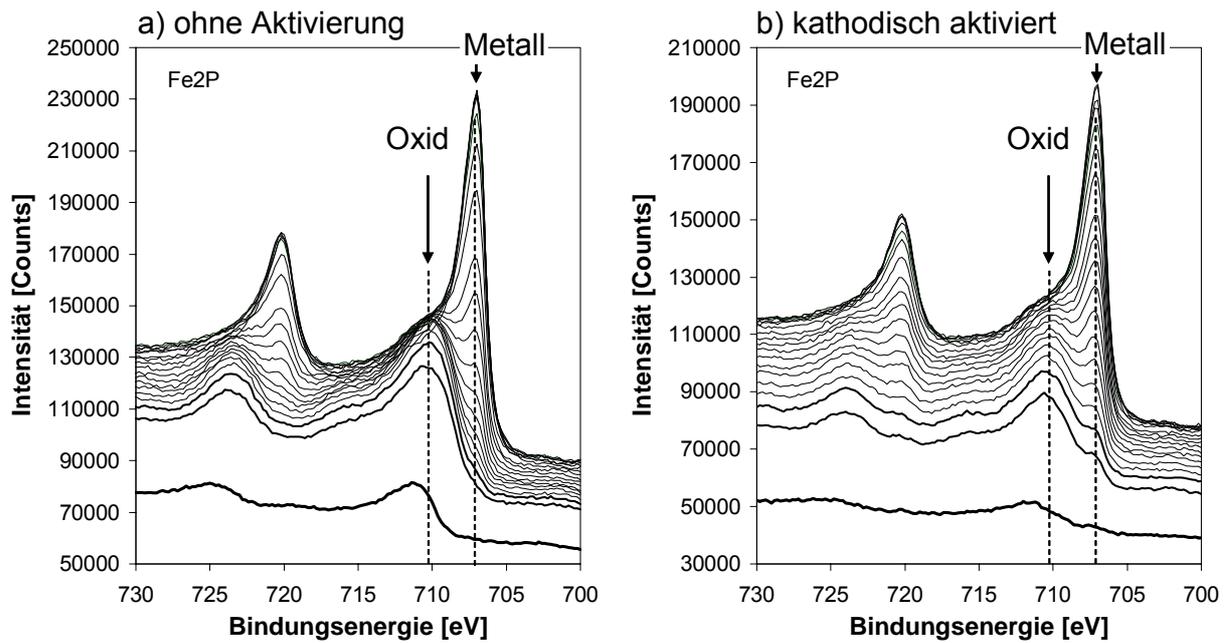


Bild 43 XPS – Fe-Spektren der polierten, gelagerten Proben aus 42CrMo4 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

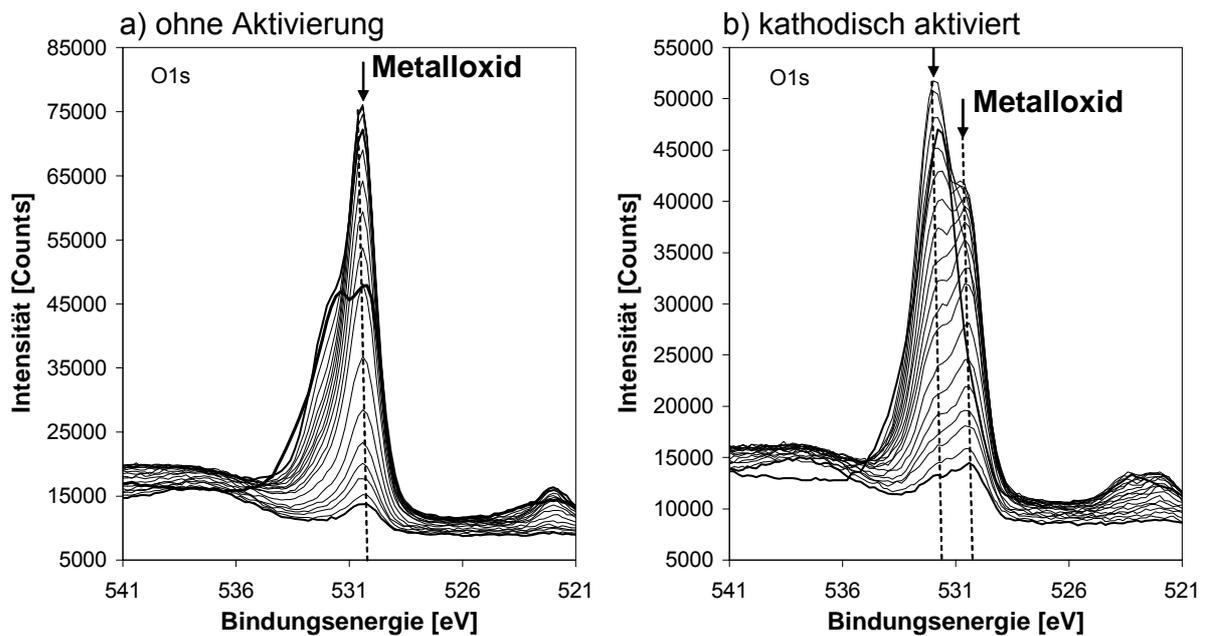


Bild 44 XPS – O-Spektren der polierten, gelagerten Proben aus 42CrMo4 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

Beim hochchromhaltigen Stahl X46Cr13 im Zustand "poliert, gelagert" wurde ebenfalls den Einfluss der elektrochemischen Aktivierung auf den Oberflächenzustand des Stahls analysiert. Bild 45 bis Bild 48 zeigen die Elementtiefenverteilungen, die Fe-, O- und Cr-Spektren der Proben ohne und mit elektrochemischer Aktivierung. Aus Bild 45 kann man entnehmen:

- 1) Der höhere Sauerstoffgehalt an der unmittelbaren Oberfläche in Bild 45a deutet auf die Oxidschicht hin. Die Oxidschicht ist etwas dünner als bei dem gelagerten 42CrMo4 (Bild 42a).
- 2) Die elektrochemische Behandlung hat zur geringfügigen Reduktion der gesamten Menge des Sauerstoffs und zur geringfügigen Anreicherung von Chrom an der Oberfläche geführt.

Wie beim 42CrMo4 hat die elektrochemische Aktivierung die Fe-Spektren in Bild 46 dazu geführt, dass der Oxidanteil verringert und der metallische Anteil erhöht ist. In den O-Spektren in Bild 47 tritt eine Schulter bei höherer Bindungsenergie auf. Das weist auf weitere Bindungszustände hin, z.B. eine Überlagerung mit einem Peak bei 531,8 eV für den in Citrat gebundenen Sauerstoff. Eisencitrat ist also in der Randschicht vorhanden.

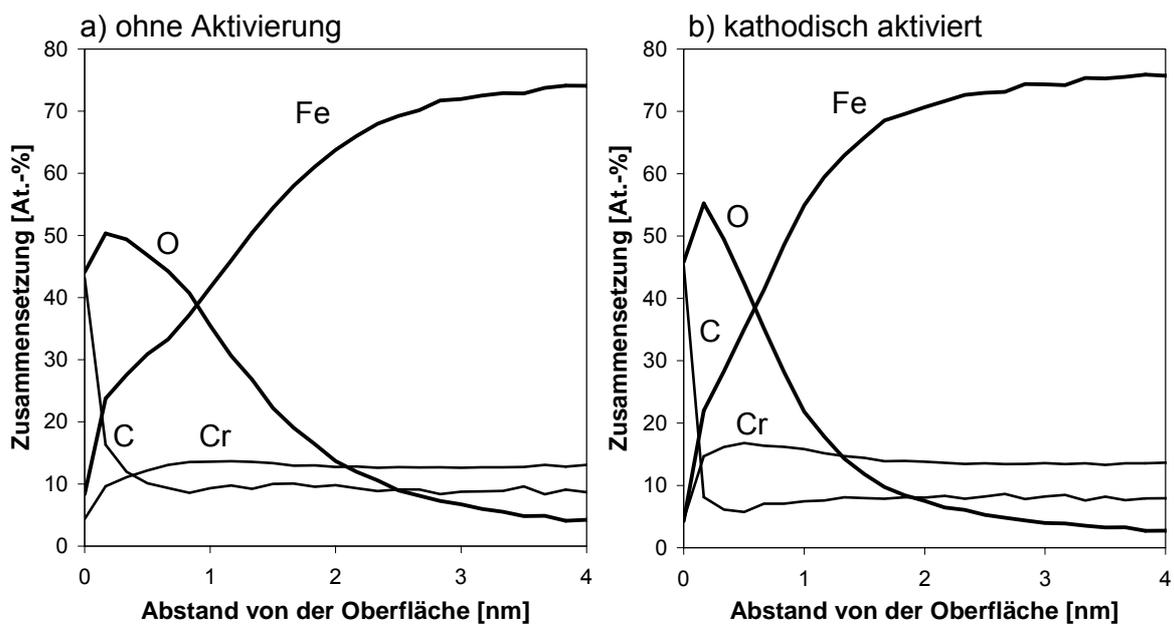


Bild 45 XPS - Elementtiefenverteilungen der polierten, gelagerten Proben aus X46Cr13 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung

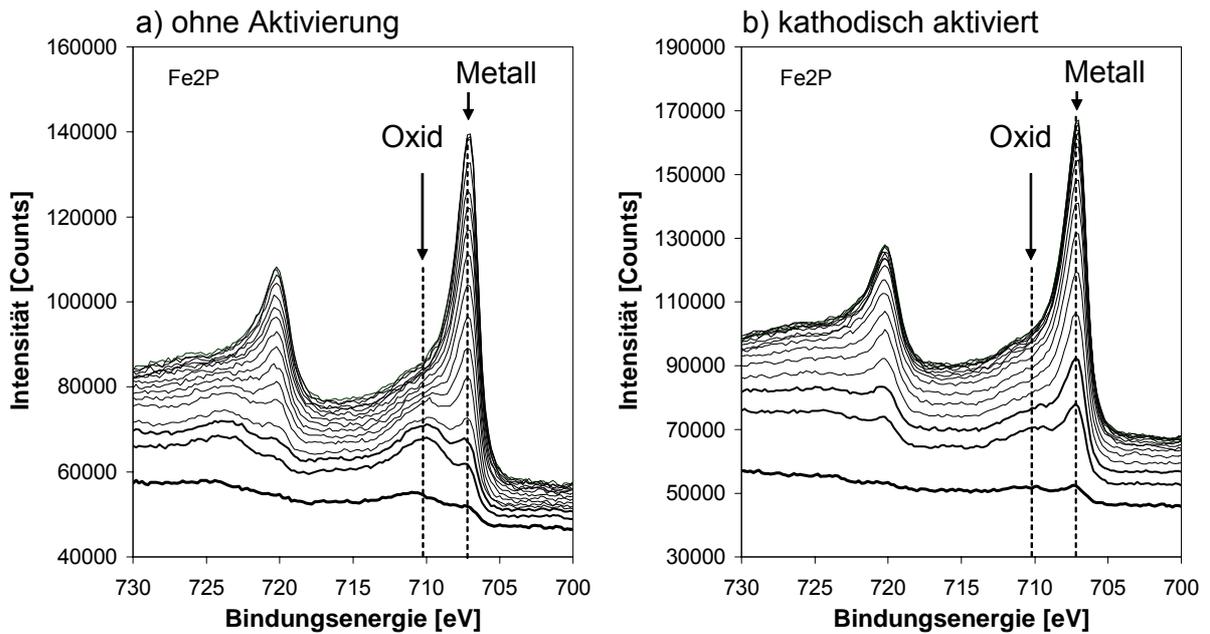


Bild 46 XPS – Fe - Spektren der polierten, gelagerten Proben aus X46Cr13 a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

In Cr-Spektren (Bild 48) der beiden Proben ohne und mit der Aktivierung befindet sich Chrom als metallisches Chrom im Substrat bei 574,4 eV und als Chromoxid an der Oberfläche bei 576,8 eV. Die Elementpeaks der nichtaktivierten und der aktivierten Oberfläche sind sehr ähnlich. Während der Eisenoxidanteil sich aufgrund der Aktivierung verringerte (Bild 46), gilt dies für das oxidisch gebundene Chrom nicht.. Das deutet darauf hin, dass sich Chromoxid bei der kathodischen Aktivierung nicht reduzieren. Die Gründe dafür sind: Chromoxid ist thermodynamisch stabiler als Eisenoxid, und der Chromgehalt der Oxidschicht ist auch noch kleiner als der Eisengehalt. Die Chrom-Anreicherung in der Randschicht ist ungünstig für das anschließende Nitrieren. Folglich ist die kathodische Aktivierung nicht für hochchromhaltige Stähle geeignet und auf Stähle mit Cr-Gehalten < 13% beschränkt.

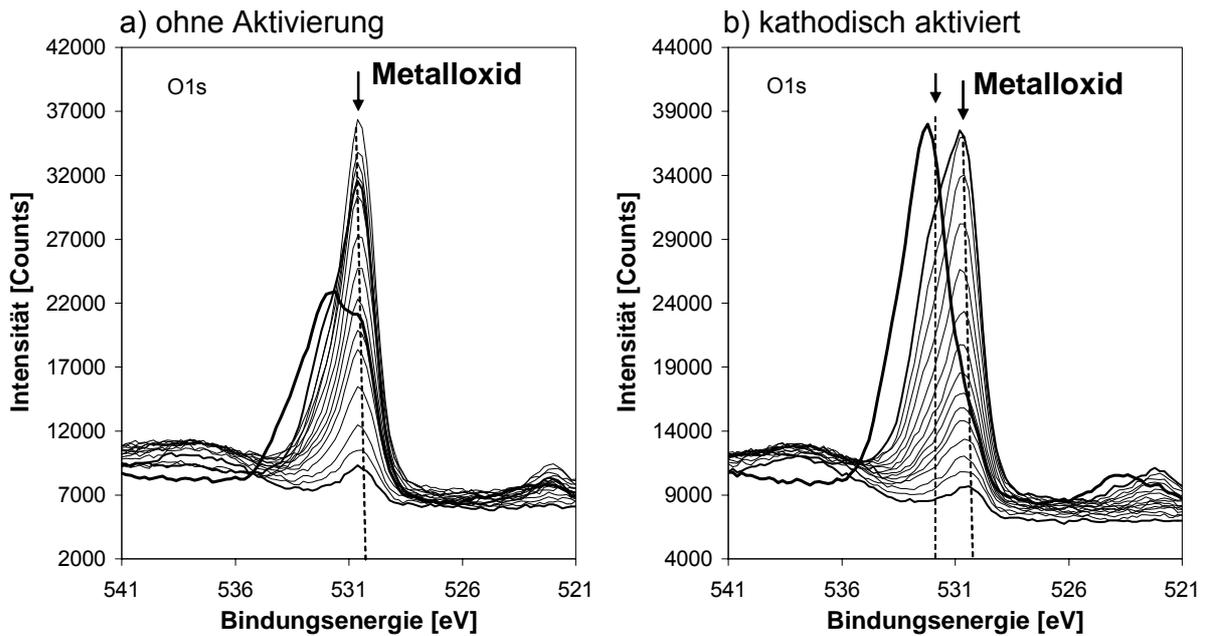


Bild 47 XPS – O-Spektren von X46Cr13 "poliert, gelagert" a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

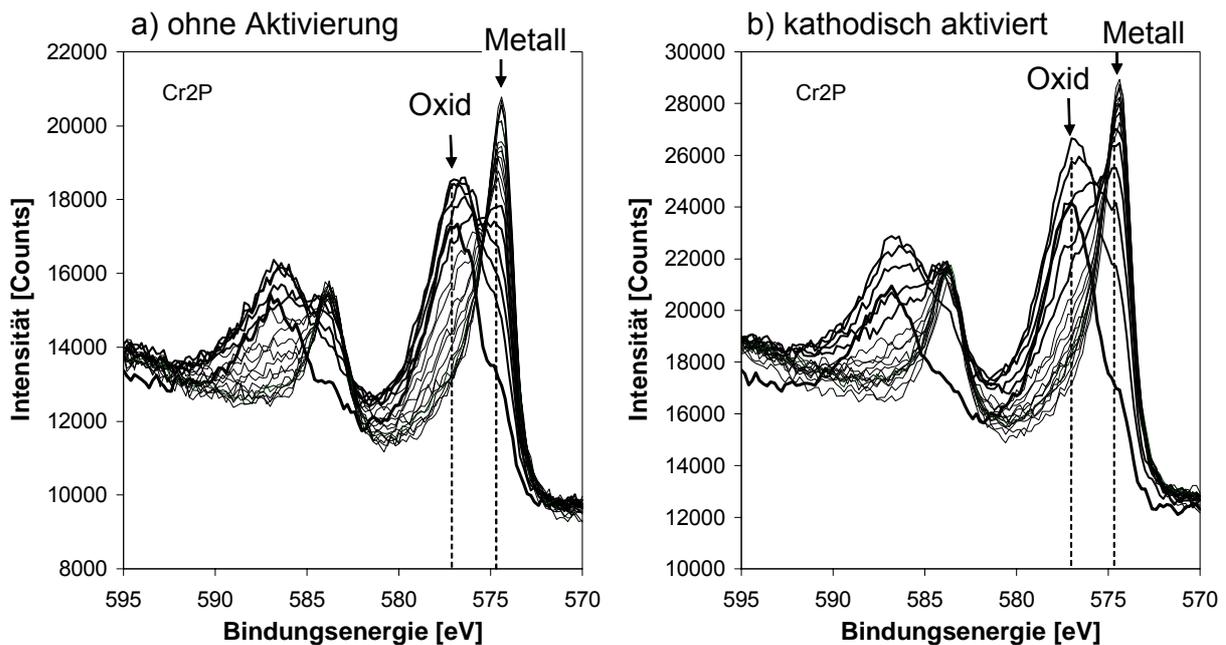


Bild 48 XPS–Cr-Spektren von X46Cr13 "poliert, gelagert" a) ohne, b) mit kathodischer Aktivierung.

Aus den XPS Untersuchungen erkennt man eindeutig die Veränderungen der Randschicht durch die kathodische Behandlung in 1M Natriumcitrat Lösung bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Bindungszustände von Eisen. Beide Parameter, sowohl die Ladungsübertragung bei kathodischem Strom als auch die komplexbildenden Eigenschaften des Elektrolyten tragen zur Modifikation der Randschicht bei.

Der kathodische Strom führt zur Bildung von „naszierendem Wasserstoff“ an der Grenzfläche zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyt und erzeugt dort reduzierende Bedingungen. Eisenoxid in natürlichem Oxidfilm kann dadurch teilweise reduziert werden, aber Chromoxid im Oxidfilm wird nicht reduziert und bleibt in der Randschicht zurück. Die niedrig-chromhaltigen Stähle lassen sich somit depassivieren. Die Depassivierung ist begrenzt auf Chromgehalte < 13 Gew.-%.

Der Komplexbildner Citrat im Elektrolyt reagiert mit dem metallischen Eisen an der Grenzfläche zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten unter Komplexbildung, wobei das metallische Eisen aus dem Oxidfilm (nach Reduktion durch naszierenden Wasserstoff) oder aus dem Grundwerkstoff unterhalb des Oxidfilms stammen kann. Damit bildet sich ein Oberflächenfilm, der thermisch/-chemisch so stabil ist, dass die Stahloberfläche bei Temperaturen zwischen Umgebungs- und Nitriertemperatur vor Korrosion und Reoxidation geschützt ist.

Bei Nitriertemperatur zersetzt sich der Eisencitrat-Komplex. Die Zersetzung führt vermutlich zu einer porösen Randschicht, die die Eindiffusion des Stickstoffs begünstigt und die Keimbildung von Nitriden fördert.

Auf diesen drei Effekten, der kathodischen Reduktion bei kleinen Stromdichten, der Komplexierung von metallischem Eisen und dem Zerfall des Eisenkomplexes bei Nitriertemperatur beruht die aktivierende Auswirkung der kathodischen Behandlung. Derselbe Mechanismus wirkt bei den Aktivierungsverfahren C1 und C2 in Tabelle 5. Er ermöglicht oder beschleunigt die Aufstickung der Randschicht von Stählen mit Chromgehalten $\leq 13\%$. Eine Randbedingung für die Wirksamkeit ist das Aufheizen in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre ($N_2 + NH_3$), um die Repassivierung der Oberfläche vor der Eindiffusion von Stickstoff zu vermeiden.

3.2.1.3 Impedanzmessung elektrochemisch behandelter Stahloberflächen

Die Randschicht des Vergütungsstahls 42CrMo4 lassen lässt sich durch die kathodische Behandlung in der Natriumcitratlösung für das anschließende Nitrieren aktivieren. Es sollte überprüft werden, ob sich dieser aktive Oberflächenzustand durch die Impedanzmessung erfassen lässt. Um die Frage zu antworten, wurden zwei Proben aus 42CrMo4 und eine Probe aus X4CrNi18-10 mit dem Verfahren B-1 (Tabelle 5) in der Natriumcitratlösung kathodisch aktiviert und mittels PEIS gemessen. Die Impedanzspektren der aktivierten Proben wurden mit den Impedanzspektren der entsprechenden Proben ohne Aktivierung verglichen (Tabelle 16).

Proben	Zustand	Präparation	Ruhepotential mV
42CrMo4_FP	FP	frisch poliert	-683
42CrMo4_FP_ak	FP-ak	frisch poliert, mit B-1 elektrochemisch aktiviert	-680
42CrMo4_P_al	P_al	poliert, durch Lagerung gealtert	-670
42CrMo4_P_al_ak	P_al_ak	poliert, gelagert, mit B-1 elektrochemisch aktiviert	-684
X4CrNi18-10_FP	FP	frisch poliert	-530
X4CrNi18-10_FP_ak	FP-ak	frisch poliert, mit B-1 elektrochemisch aktiviert	-450
X4CrNi18-10_P_al	P_al	poliert, durch Lagerung gealtert	0

Tabelle 16 Präparation und Ruhepotential der Proben

Aus den Spektren der Proben des 42CrMo4 in Bild 49 kann man erkennen, dass die elektrochemische Behandlung zu einer Zunahme der Impedanz geführt hat, und zwar auf den Wert der Oberfläche im Zustand "gealtert". Die Aktivierungsbehandlung ändert die Impedanz der Oberfläche im Zustand "poliert gealtert" nicht weiter. Dies lässt sich mit der Wirkung des Eisencitratfilms an der Oberfläche erklären. Dieser behindert die elektrochemischen Prozesse während der Impedanzmessung und erhöht deshalb den kapazitiven und den Ladungsübertragungswiderstand (Bild 51). Unter den Bedingungen der Impedanzmessung verhält sich der Eisencitratfilm

ähnlich wie der natürlich gewachsene Oxidfilm; beide Filme sind durch die Impedanzmessung nicht unterscheidbar.

Bild 50 zeigt die Ergebnisse der Impedanzmessungen für den nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10. Die Impedanz nimmt zu in der Reihenfolge der Zustände "frisch geschliffen", "aktiviert" und "gealtert". Zwischen denjenigen der frischen und der gealterten Oberfläche liegen. Die elektrochemische Behandlung der frisch polierten Oberfläche hat zur Erhöhung des Impedanzwertes geführt. Obwohl dieser Wert niedriger liegt als der des Zustands "gealtert", ist die elektrochemisch behandelte Oberfläche eher passiver, weil in der Randschicht eine Anreicherung von Chrom stattgefunden hat. Diese Chromanreicherung wurde im Fall des Stahls X46Cr13 durch XPS-Analyse nachgewiesen, und ist vermutlich beim nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10 mit höherem Chromgehalt im Substrat stärker ausgeprägt. Chrom liegt aufgrund der hohen Affinität zum Sauerstoff als Chromoxid (Bild 48) vor. Die Sorptionsschicht und die Chromoxidschicht behindern die elektrochemischen Reaktionen während der Impedanzmessung und erhöhen den kapazitiven und den Ladungsübertragungswiderstand; beide lassen sich mittels Analyse mit den ESB quantifizieren (Bild 51).

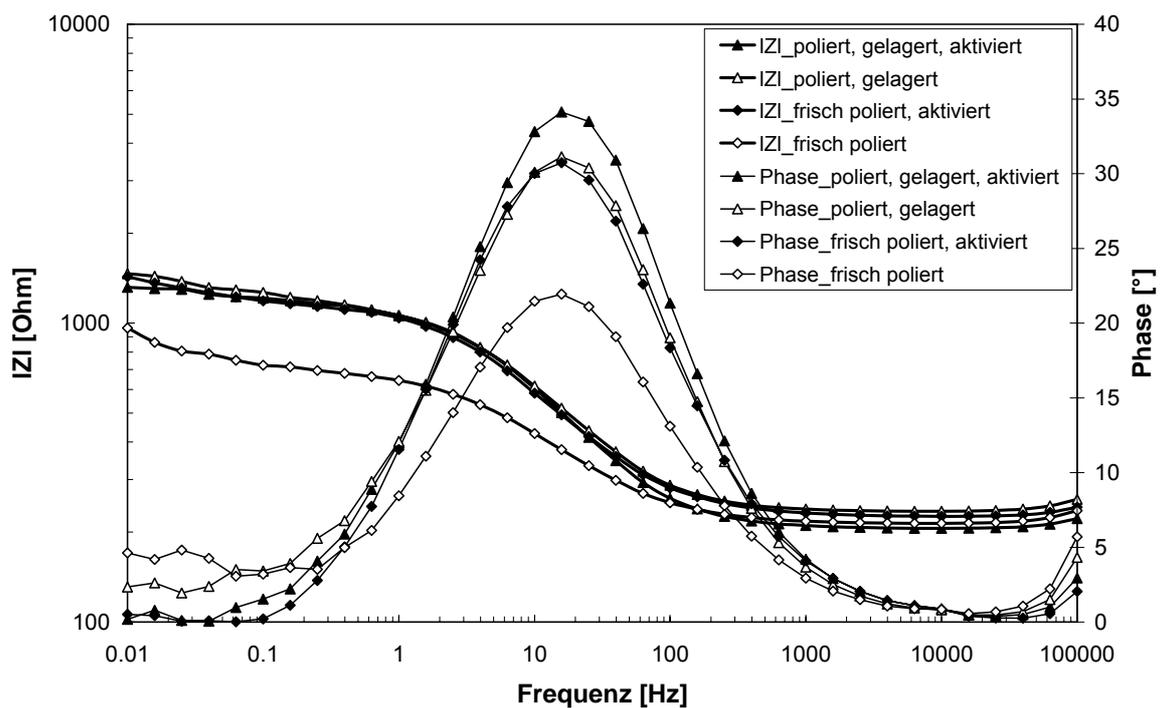
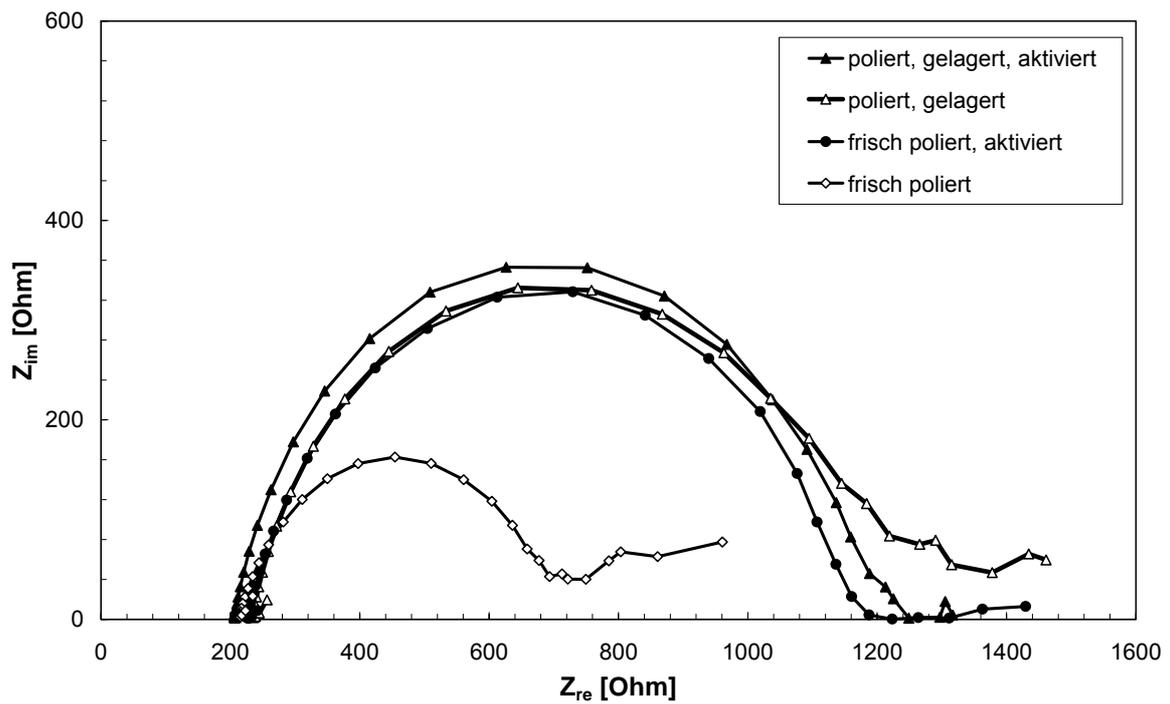


Bild 49 Nyquist- und Bode-Diagramme von 42CrMo4 im Zustand "frisch poliert" und "gealtert", ohne und mit kathodischer Aktivierung. PEIS Messungen beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV

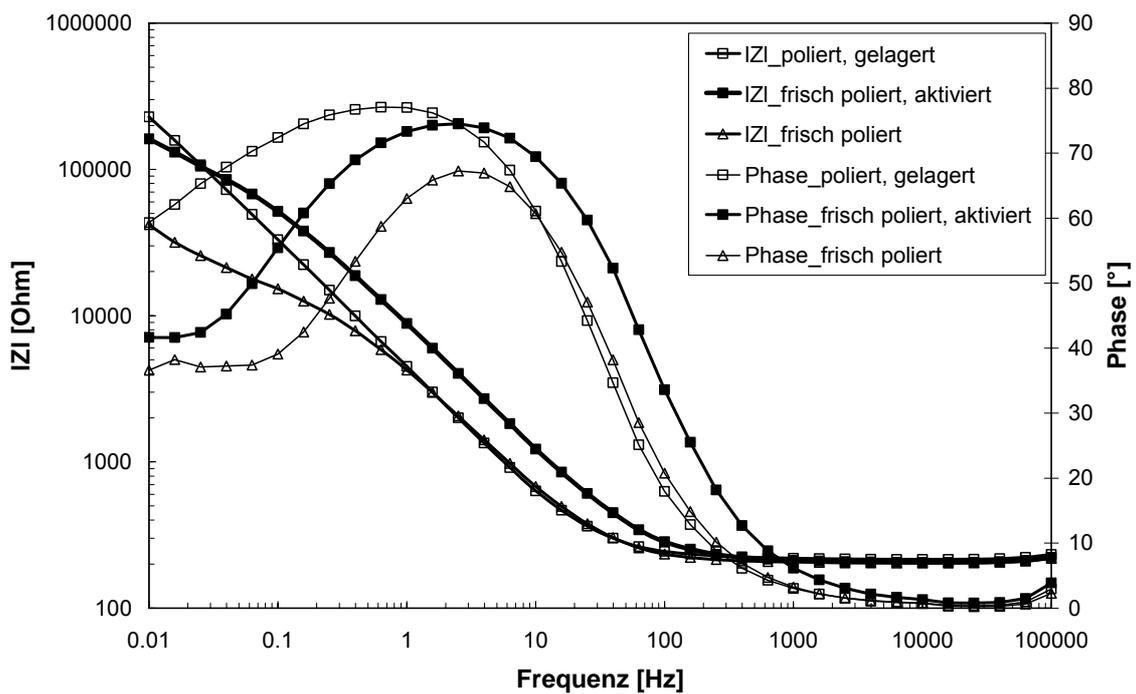
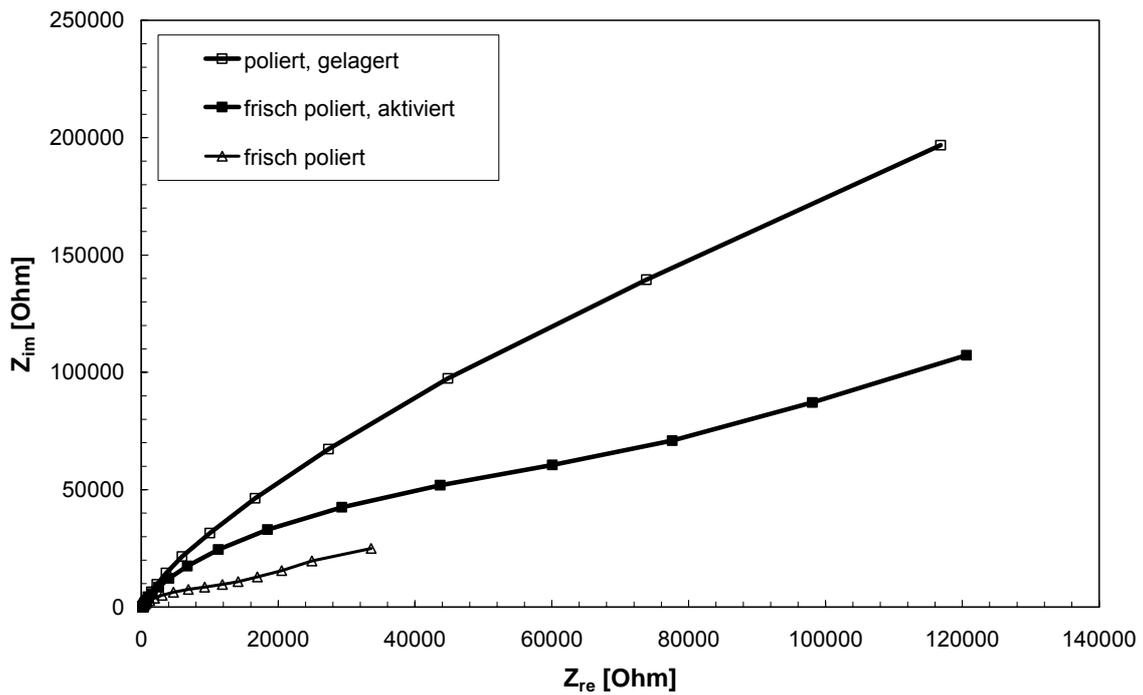


Bild 50 Nyquist- und Bode-Diagramme von X4CrNi18-10 im Zustand "frisch poliert" und "gealtert" ohne und mit kathodischer Aktivierung. PEIS Messungen beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV

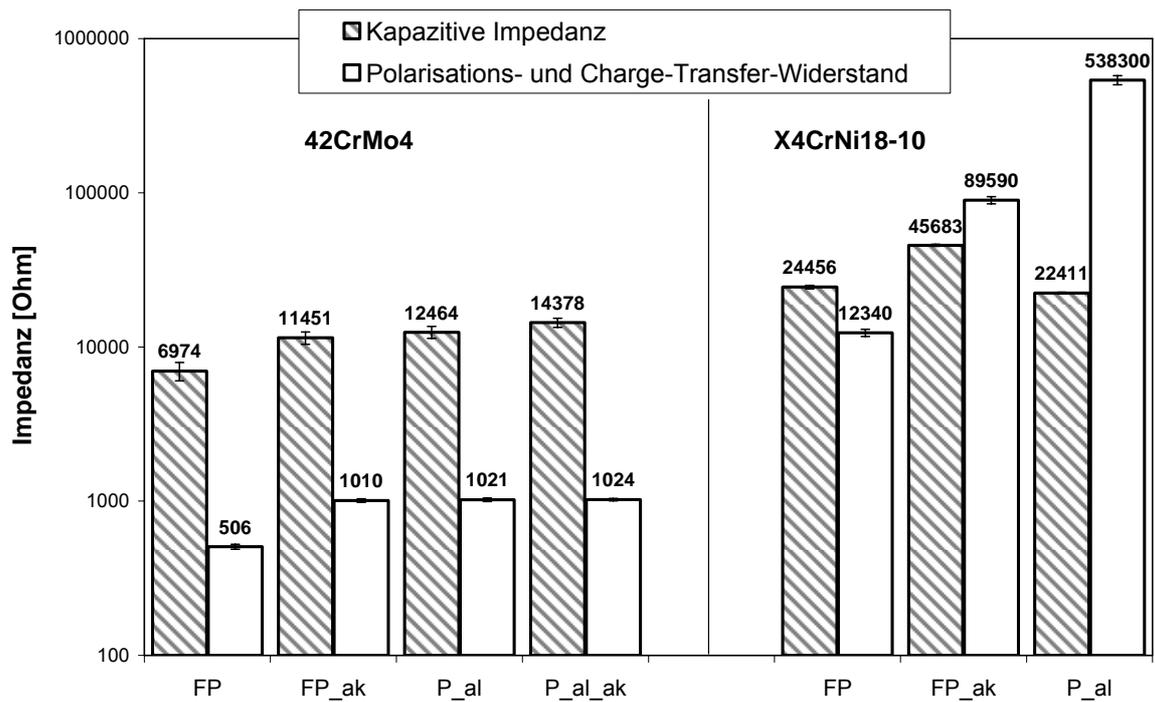


Bild 51 Vergleich der kapazitiven Impedanz und des Polarisations- bzw. Charge-Transfer-Widerstands von 42CrMo4 und X4CrNi18-10 für verschiedene Oberflächenzustände ohne und mit elektrochemischer Behandlung

3.2.2 Aktivierung in der Gasphase im Ofen

Beim konventionellen Gasnitrieren werden die Stahlbauteile in Stickstoff auf Nitriertemperatur erwärmt und in NH_3 -haltiger Atmosphäre nitriert. Für das Gasnitrieren von schwer nitrierbaren Stählen kann das Oxinitrieren mit Zusatz von Luft zur Aktivierung unmittelbar vor dem eigentlichen Nitriervorgang eingesetzt werden. In der industriellen Praxis wird wegen Sicherheitsbedenken der Zusatz von Wasser dem Zusatz von Sauerstoff vorgezogen. Es sollte geprüft werden, ob Wasser tatsächlich als alternativer Zusatz zur Nitrieratmosphäre für die Aktivierung verwendet werden kann. Als Referenzprozesse wurden das konventionelle Nitrieren und das Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von Luft (Oxinitrieren) herangezogen.

3.2.2.1 Nitrieren unter Zusatz von Wasserdampf

Die Härtewerte der Proben nach dem konventionellen Nitrieren sind in Bild 52 dargestellt. Es verdeutlicht, dass sich eine Nitrierschicht an der Oberfläche von Proben aus 42CrMo4, X40CrVMo5-1 und X155CrVMo12-1 gebildet hat. Die Proben aus X46Cr13 wurden dagegen nur mangelhaft nitriert. Bei dem Proben aus dem nichtrostenden Stahl X4CrNi18-10 war keine Nitrierschichtbildung zu erwarten. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Nitrierbarkeit von Stählen beim konventionellen Gasnitrieren mit zunehmendem Cr-Gehalt im Stahl abnimmt. Der Grund dafür ist, dass sich eine dichte, passiv wirkende Oxidschicht während der Erwärmung auf Nitriertemperatur in Stickstoff gebildet hat.

Die Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren mit Luft sind in Bild 53 dargestellt. Im Gegensatz zu Bild 52 zeigen die Proben in Bild 53 eine große Härtezunahme, was auf die Anwesenheit der Nitrierschicht hindeutet. Eine Ausnahme stellt die lange gelagerte Probe aus dem nicht rostenden Stahl X4CrNi18-10 dar. Aufgrund der langen Lagerung entstand an der Oberfläche eine chromoxidreiche, passive Deckschicht, die die Eindiffusion des Stickstoffs in die Randschicht blockiert. Bild 54 zeigt die Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren unter Wasserdampfzusatz. Die Härtewerte der Proben nehmen mit steigendem Wasservolumenanteil eindeutig ab. Beim Wasseranteil von 15,7% weisen alle Proben die geringste Härte auf, wobei die Härtewerte den Substrathärten entsprechen. Das weist daraufhin, dass keine Nitrierschicht gebildet worden war. Der hohe Wasserdampfanteil bewirkte, dass, unabhängig von der Legierungszusammen-

setzung, die Diffusion von Stickstoff in die Randschicht fast vollständig unterdrückt wurde.

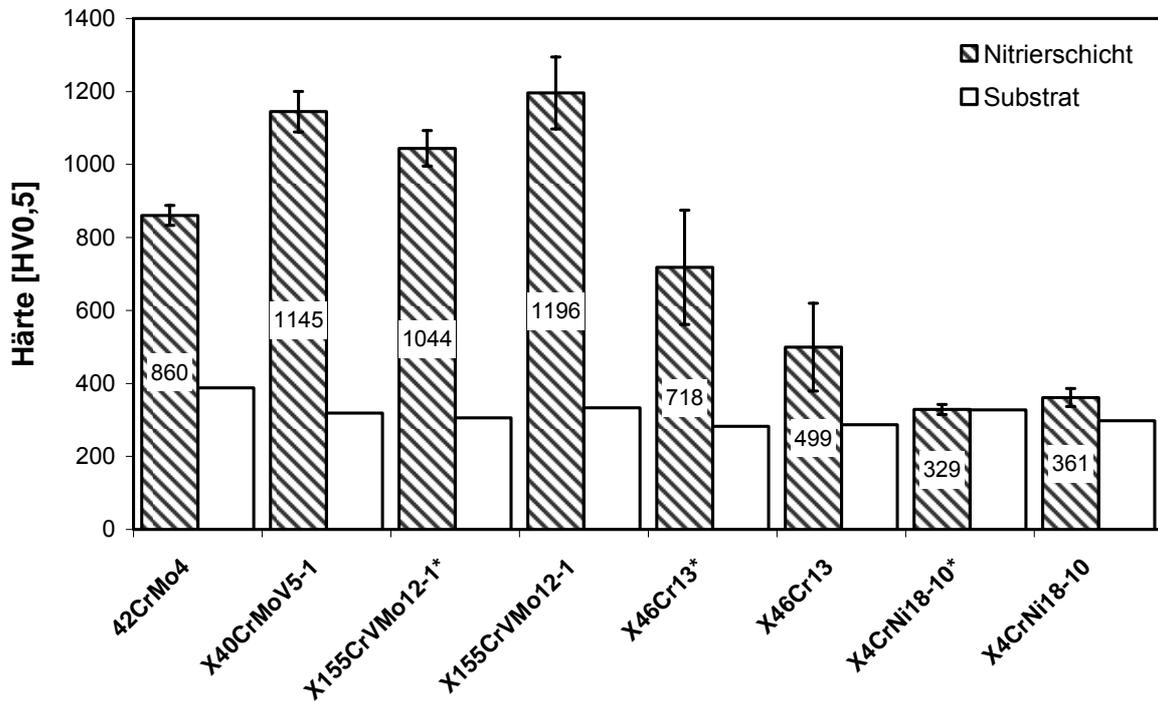


Bild 52 Härtewerte der Proben nach dem konventionellen Nitrieren

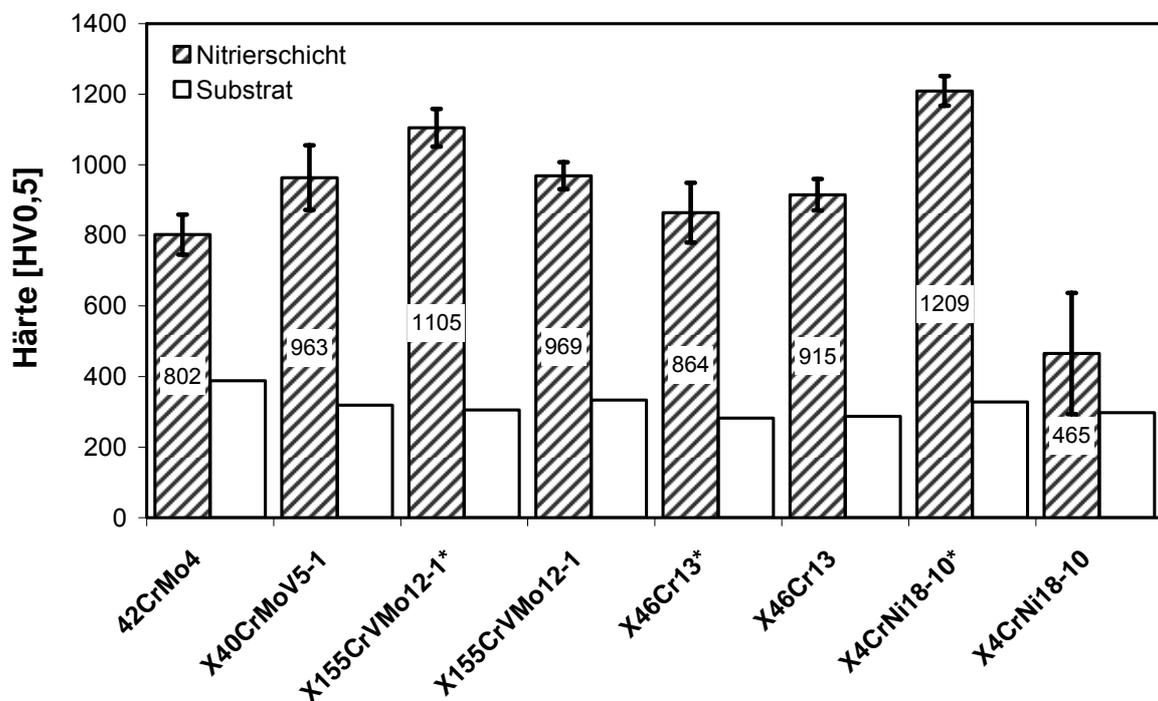


Bild 53 Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von Luft

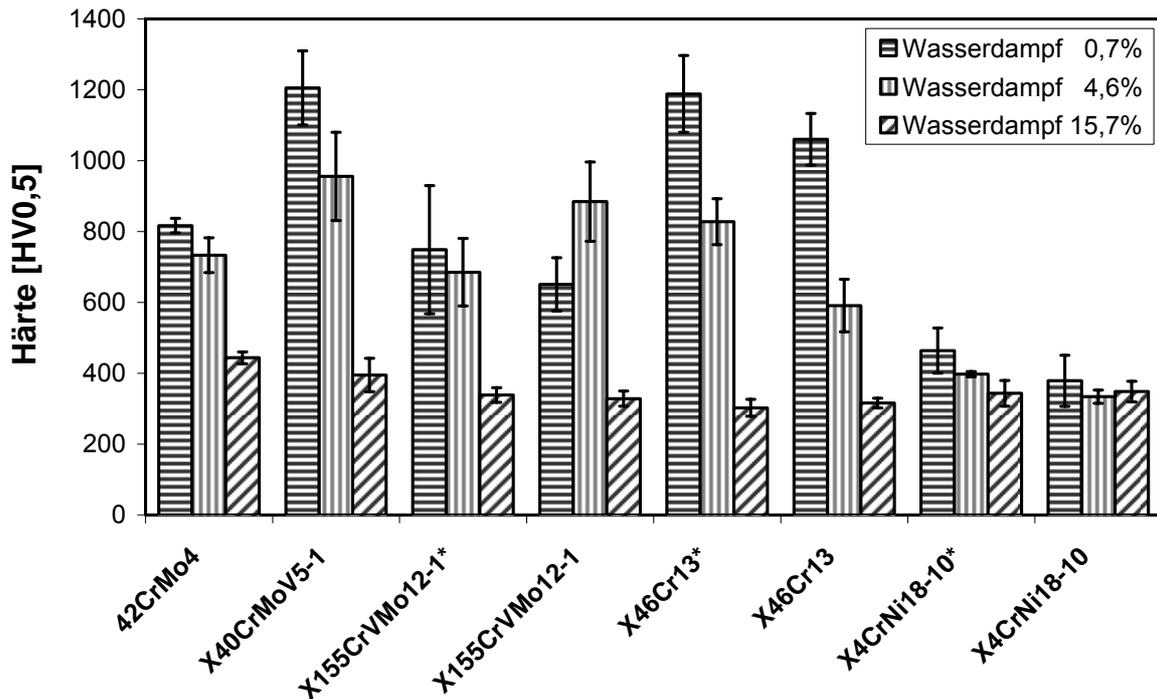


Bild 54 Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von H₂O

Die metallographischen Untersuchungen der Randschichten von 42CrMo4 und X46Cr13 nach den unterschiedlichen Nitrierbehandlungen in Bild 55 verdeutlichen, dass die Nitrierschicht auf dem Stahl X46Cr13 nach konventionellem Nitrieren mangelhaft war, während das Nitrieren unter Zusatz von Luft erfolgreich war. Nach dem Nitrieren unter Zusatz von 15,7% Wasserdampf befand sich weder eine Nitrierschicht auf der Oberfläche des Stahls X46Cr13, noch auf dem niedriglegierten Stahl 42CrMo4.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, dass die aktivierende Wirkung von Wasser nicht mit der von Luft bzw. Sauerstoff zu vergleichen ist. Nach Aktivierung mit Sauerstoff lassen sich sogar nichtrostende Stähle nitrieren. Im Vergleich zum konventionellen Nitrieren ohne Aktivierung wirkt der Zusatz von Wasser deutlich passivierend. Die passivierende Auswirkung nimmt mit steigendem Volumenanteil des Wasserdampfs zu. Beim Volumenanteil 15,7% wurde der Nitriervorgang vollständig blockiert; selbst niedrig legierte Stähle bildeten keine harte Nitrierschicht aus.

Dagegen ist zu erwarten, dass der Wasserzusatz für die passivierende Nachoxidation nach dem Gasnitrieren besser geeignet ist.

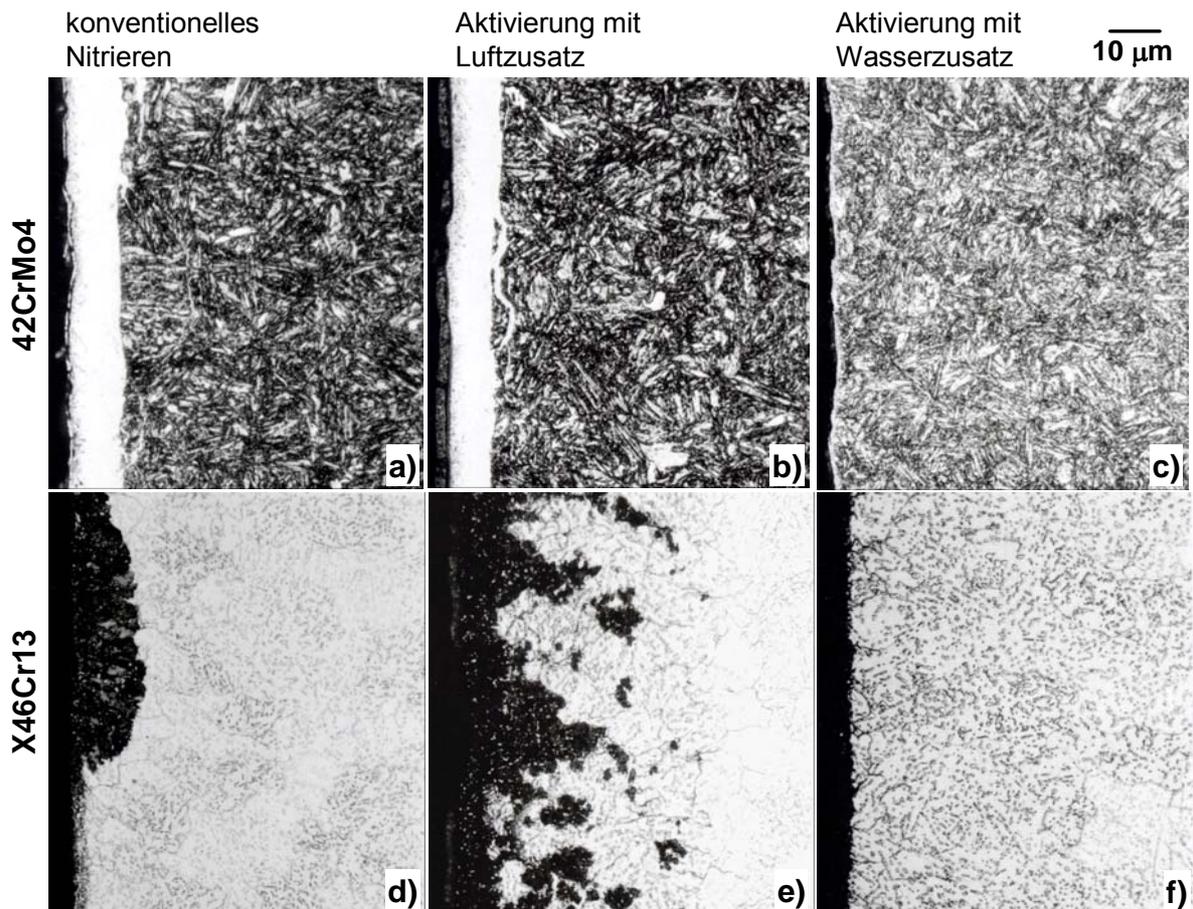


Bild 55 Gefüge von 42CrMo4 und X46Cr13 nach a) und d) konventionellem Nitrieren, b) und e) Aktivierung mit Luftzusatz und c) und f) Aktivierung unter Zusatz von 15,7% Wasserdampf

3.2.2.2 Nitrieren unter Zusatz von Dampf wässriger Lösung

Alternativ zum Wasserdampf wurde die Einsatzmöglichkeit des Dampfes verschiedener wässriger Säurelösungen (Tabelle 7) untersucht. Bild 56 zeigt die Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von Dampf aus verschiedenen wässrigen Lösungen mit 15,7% Volumenanteil zur Nitrieratmosphäre. Die Proben weisen nur geringe Härte auf. Das deutet auf die fehlende Nitrierschicht hin. Außer einzelnen Fällen, z.B. beim Stahl X155CrVMo12-1 bzw. bei der Aktivierung mit 1 M Salzsäurelösung wurde die Aufstickung der Randschicht der Stähle fast vollständig unterdrückt, auch bei dem niedrig legierten Stahl 42CrMo4. Die Anwesenheit von Säuredampf in der Ofenatmosphäre wurde mittels Kondensation des Abgases und die Titration des Kondensats nachgewiesen. Die Einleitung von verdünnten Säuren behindert damit die Stickstoffaufnahme genauso wie das Einleiten von Wasser. Eine Förderung der Stickstoffaufnahme war nicht nachzuweisen.

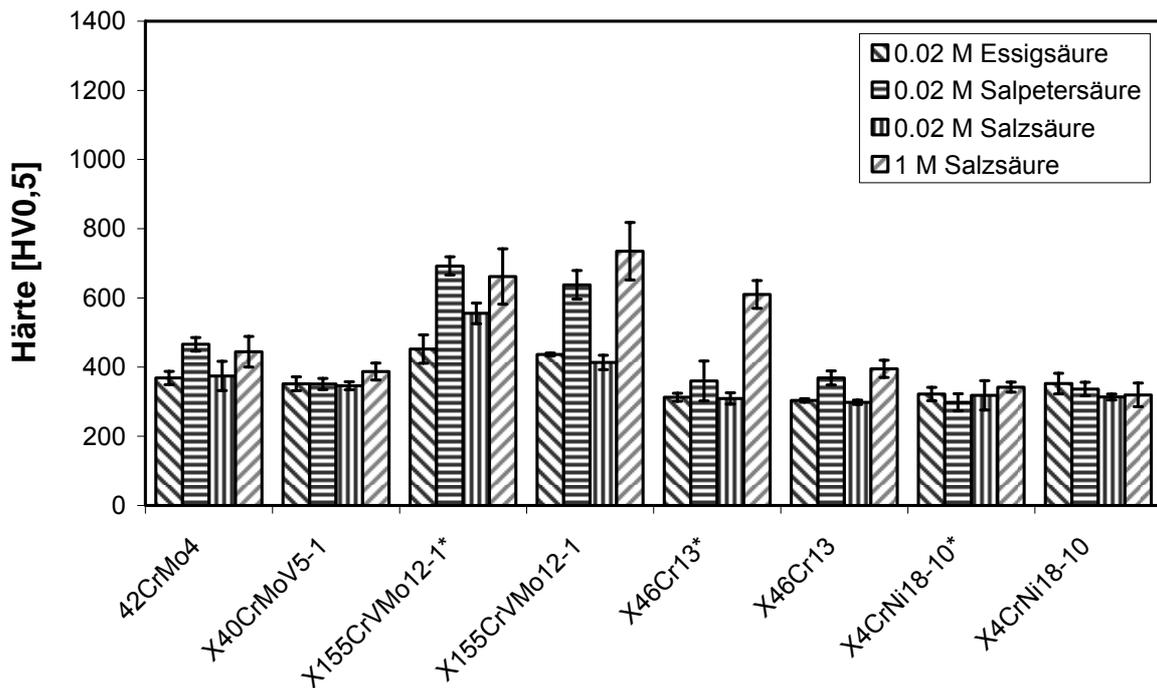


Bild 56 Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von Dampf wässriger Lösung

3.2.2.3 Nitrieren unter Zusatz von Essigsäuredampf

Essigsäuredampf (Essigsäure 100 % = Eisessig) wurde anstelle wässriger, verdünnter Lösungen zugesetzt, und die Wirksamkeit wurde durch die Härteprüfung der Stahlproben nach der Behandlung beurteilt. Das Ergebnis der Härteprüfung in Bild 57 veranschaulicht, dass die Härte der Randschicht keiner der Proben nach der Behandlung zugenommen hat. Folglich behindert auch die Anwesenheit von wasserfreiem Essigsäuredampf in der Nitrieratmosphäre die Aufstickung der Randschicht der Stähle.

Eine Veränderung der Oberflächen durch die Zusätze zur Nitrieratmosphäre war allerdings sichtbar. Die Oberflächen der Stähle mit Chromgehalten > 13% zeigten verschiedene Anlauffarben von Gelb bis zu Blau. Auf den Oberflächen der Stähle mit den kleineren Chromgehalten < 13% befand sich ein schwarzer Film, darauf ein schwarzes, pulverförmiges Reaktionsprodukt. Diese dunkle Randschicht war vermutlich eine poröse Eisenoxidschicht und konnte durch einen weiteren Nitriervorgang ohne Zusatzgas reduziert werden. Dieses Ergebnis ließ sich in einem weiteren, zweistufigen Nitrierversuch bestätigen.

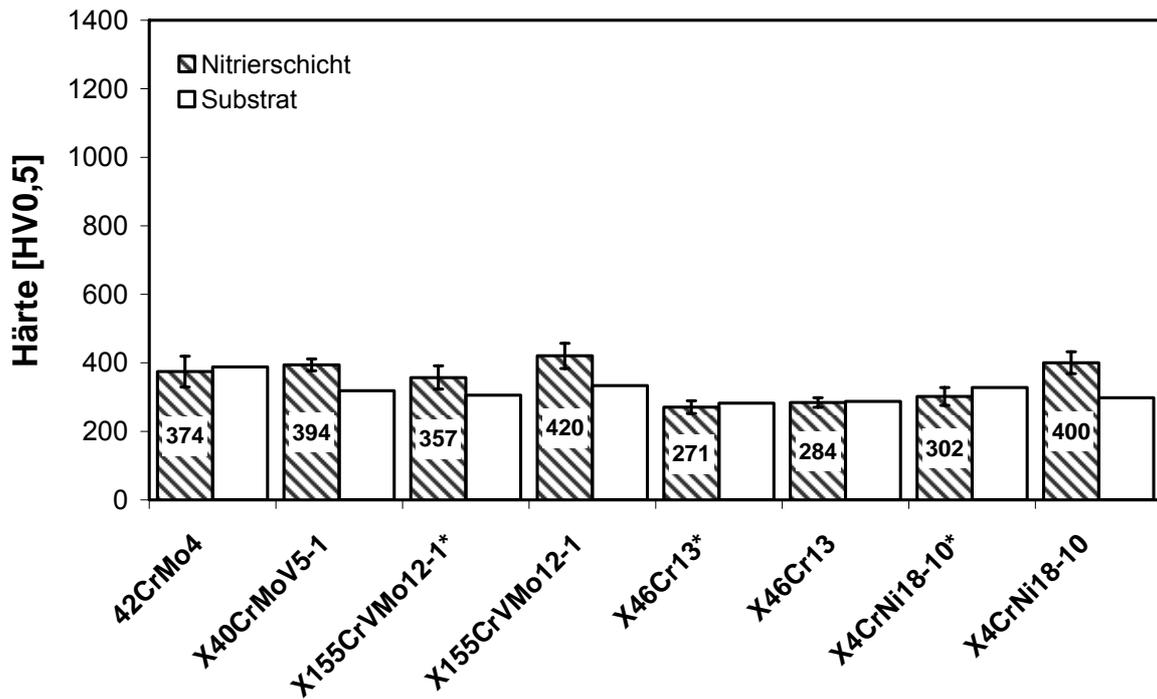


Bild 57 Härtewerte der Proben nach dem Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von 5,7% Essigsäuredampf (Eisessig)

3.2.2.4 Zweistufiger Nitrierprozess

Drei Versuche wurden mit einem zweistufigem Prozess (Tabelle 7) durchgeführt. In der ersten Stufe erfolgte das Aktivieren/Nitrieren unter Zusatz von 2,4% Essigsäuredampf bzw. 15,7% Wasserdampf und in der zweiten Stufe das eigentliche Nitrieren ohne Zusatz. Die Ergebnisse der zweistufigen Nitrierprozesse sind in Bild 58 dargestellt. Alle drei Prozesse haben bei den Stählen mit Chromgehalten < 13% zu eindeutigen Härtezunahmen geführt. Bei dem Prozess mit zweistündiger Dauer bildete sich eine harte Nitrierschicht sogar auf dem Stahl X46Cr13 im Zustand "gealtert" und auf X4CrNi18-10 im Zustand "frisch geschliffen". Die metallographischen Schlibfbilder (Bild 59) geben die Nitrierschichten auf 42CrMo4, X46Cr13 und X4CrNi18-10 wider. Unmittelbar auf der Oberfläche von 42CrMo4 erkennt man eine poröse Schicht, vermutlich Eisennitrid, darunter eine dünne, dunkle und vermutlich oxidreiche Schicht; diese geht in die dichte Verbindungs- bzw. Ausscheidungsschicht über. Die beiden äußeren Schichten sind porös und waren - je nach ihrer Dicke - verantwortlich für im Vergleich zur darunter liegenden Verbindungs- bzw. Ausscheidungsschicht verringerte Oberflächenhärten.

Der Schichtaufbau in Bild 59 beruhte auf der relativ starken Oxidation der Randschicht in der ersten Prozessstufe und auf der teilweisen Reduktion der Oxidschicht

in der zweiten Prozessstufe. Die Oxidschicht aus der ersten Stufe ist offensichtlich Stickstoff-durchlässig und verhindert die Eindiffusion des Stickstoffs nicht.

Wasserdampf ist bei Nitriertemperatur im Gegensatz zu weitaus höheren Temperaturen noch thermodynamisch stabil; der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht ist verschwindend klein. Wenn die Dissoziation überhaupt stattfindet, findet sie an der Probenoberfläche statt. Der in Spuren an der Oberfläche gebildete und adsorbierte Sauerstoff ist nicht stabil; mögliche Reaktionspartner sind Metallatome und Ammoniak bzw. ebenfalls adsorbierter, atomarer Stickstoff. So findet möglicherweise neben der Verstärkung der Oxidschicht noch die Bildung von Stickoxiden statt; folglich stünde zu wenig Stickstoff für die Diffusion zur Verfügung. Die gebildete Oxidschicht scheint aber porös zu sein, so dass dann in der zweiten Prozessstufe, in Ammoniak ohne Zusatz, Stickstoff eindiffundieren kann.

Aus den Untersuchungen der Aktivierung in der Gasphase bei erhöhten Temperatur im Ofen ergibt sich, dass die Anwesenheit von Wasserdampf bzw. Essigsäuredampf zur Ammoniakatmosphäre die Stickstoffaufnahme der Randschicht verhindert, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs. Gleiches gilt für Zusätze von wässrigen Säurelösungen, wie Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure. Die Randschicht wird je nach chemischer Zusammensetzung der Stähle und Parameter der Behandlung mehr oder weniger stark oxidiert. Die Oxidschicht ist porös und durchlässig für Stickstoffatome. Wenn sich an die Behandlung mit Wasserdampfzusatz ein zweiter Prozessschritt in Ammoniak ohne oxidierenden Zusatz anschließt, bildet sich eine Nitrierschicht auf Stählen mit Chromgehalten $\leq 13\%$. Damit weist die Behandlung mit Wasserdampfzusatz eine aktivierende Wirkung auf, die allerdings geringer ist als bei der Behandlung mit Luftzusatz. Im letzten Fall bilden sich sehr schnell die Verbindungsschicht, Diffusionszone bzw. Ausscheidungsschicht.

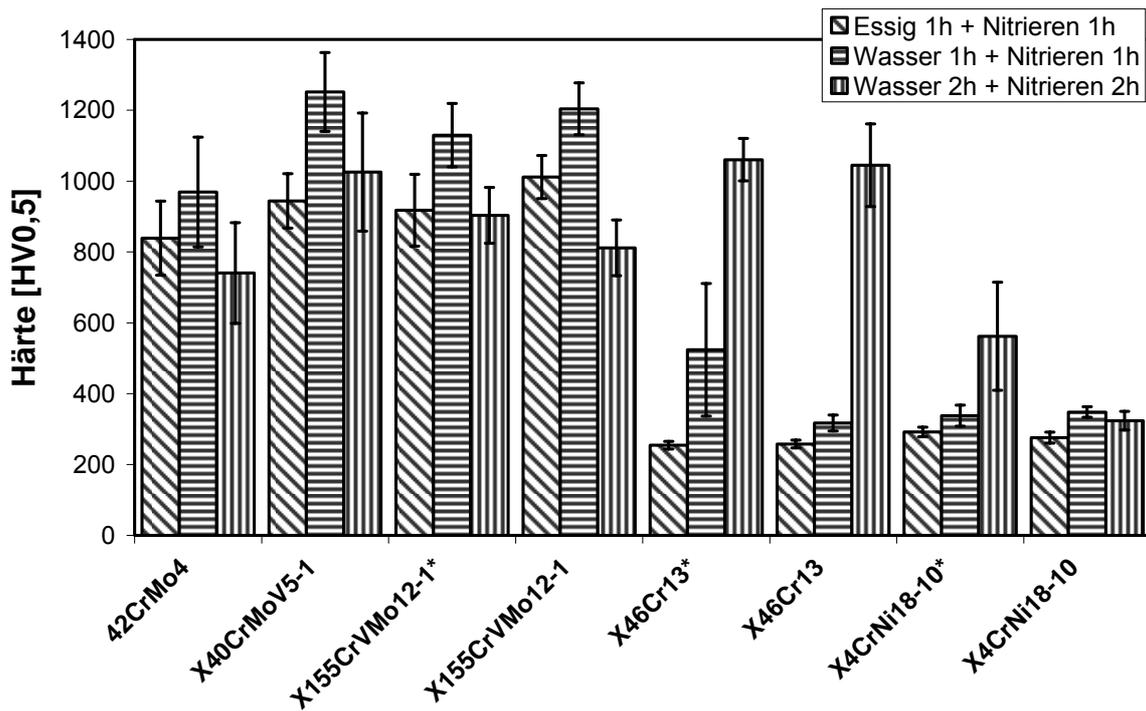


Bild 58 Härtewerte der Proben nach zweistufigem Aktivieren/Nitrieren + Nitrieren mit der Dauer jeweils von 1 h bzw. 2 h, unter Zusatz jeweils von Essigsäure- bzw. Wasserdampf in der ersten Stufe (Tabelle 7)

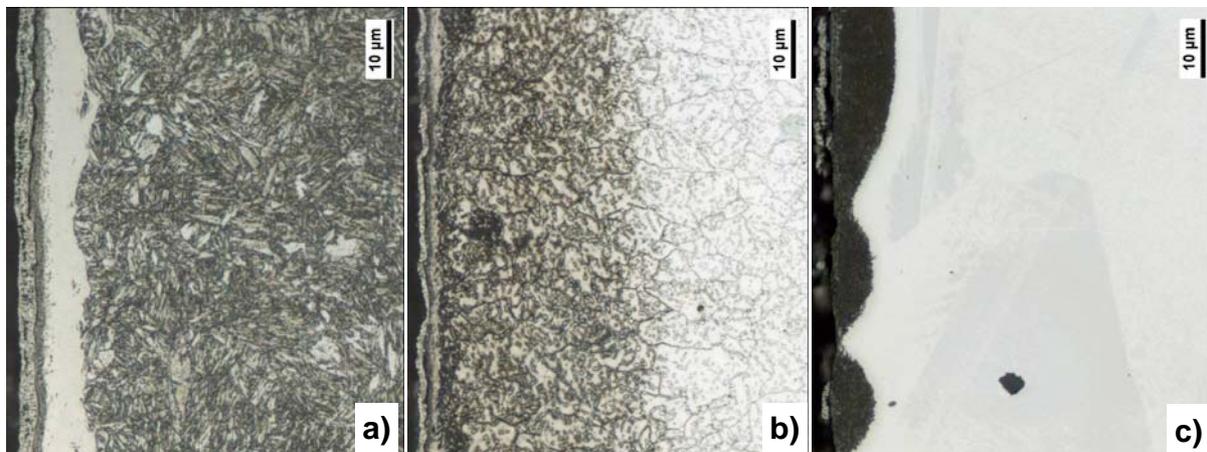


Bild 59 Gefüge von a) 42CrMo4, b) X46Cr13 und c) X4CrNi18-10 nach zweistufigem Aktivieren/Nitrieren + Nitrieren mit der Dauer jeweils von 2 h, unter Zusatz von 15,7% Wasserdampf in der ersten Stufe

3.3 Korrosionsbeständigkeit der nitrierten Randschichten

3.3.1 Elektrochemische Untersuchung

Die Strom-Potentialkurven der vier Stähle in Bild 60 bis Bild 63 zeigen, dass die nicht nitrierten Stähle, mit der Ausnahme von 42CrMo4, die höchsten Transpassivpotentiale, die größten Passivbereiche, die geringsten Passivströme (Tabelle 17) und damit die höchsten Korrosionsbeständigkeiten aufweisen. Das Ruhepotential von X46Cr13 und X40CrMoV5-1 im nicht nitrierten Oberflächenzustand ist höher als im nitrierten Oberflächenzustand. Die Korrosionsbeständigkeit bzw. die Passivität der gelagerten Stähle steigt, wie schon bekannt, mit zunehmendem Chromgehalt im Stahl. Aufgrund des geringen Chromgehalts (ca. 1%) im Stahl 42CrMo4 ist der nicht nitrierte Oberflächenzustand weniger korrosionsbeständig als die bei 350°C nitrierten (ONT) bzw. die oxinitrierten (ON) Oberflächenzustände. Bei den nitrierten Randschichten hat das Verfahren (ONT) des Nitrierens bei tiefer Temperatur (350°C) die Nitrierschicht mit der höchsten Korrosionsbeständigkeit erzeugt. Die Ausnahme bildet die Nitrierschicht von X4CrNi18-10: Aufgrund der Rissbildung der Verbindungsschicht weniger ist sie weniger korrosionsbeständig als die durch Oxinitrieren (ON) erzeugte Schicht. Die Stähle im Oberflächenzustand "gelagert" sind nach dem Nitrieren (N) ohne aktivierende Vorbehandlung weniger korrosionsbeständig. Dafür ist mangelhafte Nitrierschicht bzw. fehlende Verbindungsschicht verantwortlich. Beim X46Cr13 bildete sich in meisten Fällen nur eine Ausscheidungsschicht, eventuell mit einer dünnen, unvollständigen Verbindungsschicht. Solche nitrierten Randschichten sind korrosionsanfällig. Beim 42CrMo4 ist die Bildung der Verbindungsschicht weniger schwierig, so dass die vollständige, geschlossene Verbindungsschicht zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit führt. Die Nitrierbarkeit des Stahls X40CrMoV5-1 liegt zwischen 42CrMo4 und X46Cr13, folglich zeigt die Korrosionsbeständigkeit des Stahls X40CrMoV5-1 eine große Abhängigkeit vom Aufbau der Nitrierschicht, und dies ist wiederum abhängig von eingesetzten Nitrierverfahren bestimmt. Wenn X40CrMoV5-1 im Zustand "gelagert" ohne Aktivierung nitriert wurde (Bild 62), führte das zu einer mangelhaften Nitrierschicht mit mangelhafter Korrosionsbeständigkeit.

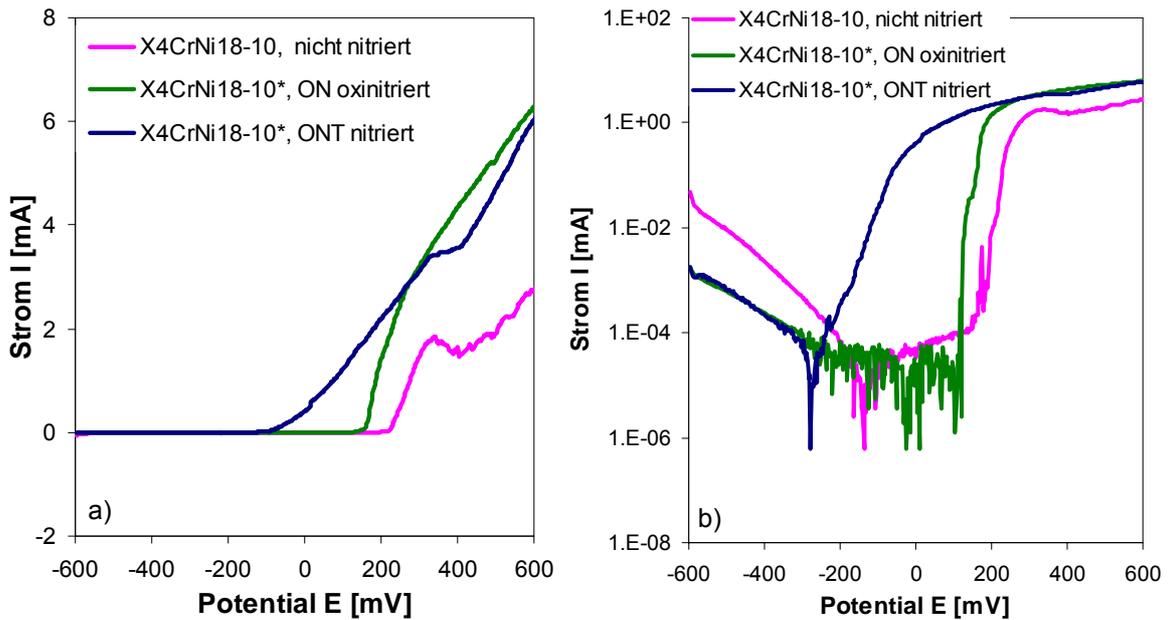


Bild 60 Strom-Potential-Kurven von X4CrNi18-10 nach dem Nitrieren im Vergleich mit dem nicht nitrierten Zustand; a) lineare und b) logarithmische Darstellung; *frisch geschliffener Oberflächenzustand vor dem Nitrieren.

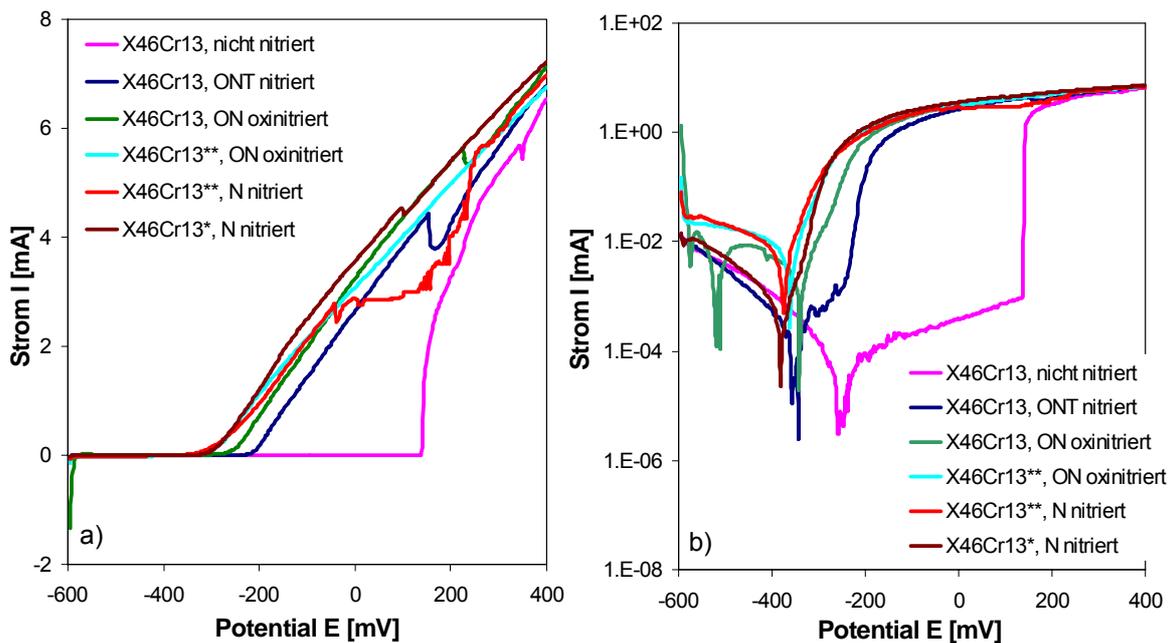


Bild 61 Strom-Potential-Kurven von X46Cr13 nach dem Nitrieren im Vergleich mit dem nicht nitrierten Zustand; a) lineare und b) logarithmische Darstellung; *frisch geschliffener, **elektrochemisch aktivierter Oberflächenzustand vor dem Nitrieren.

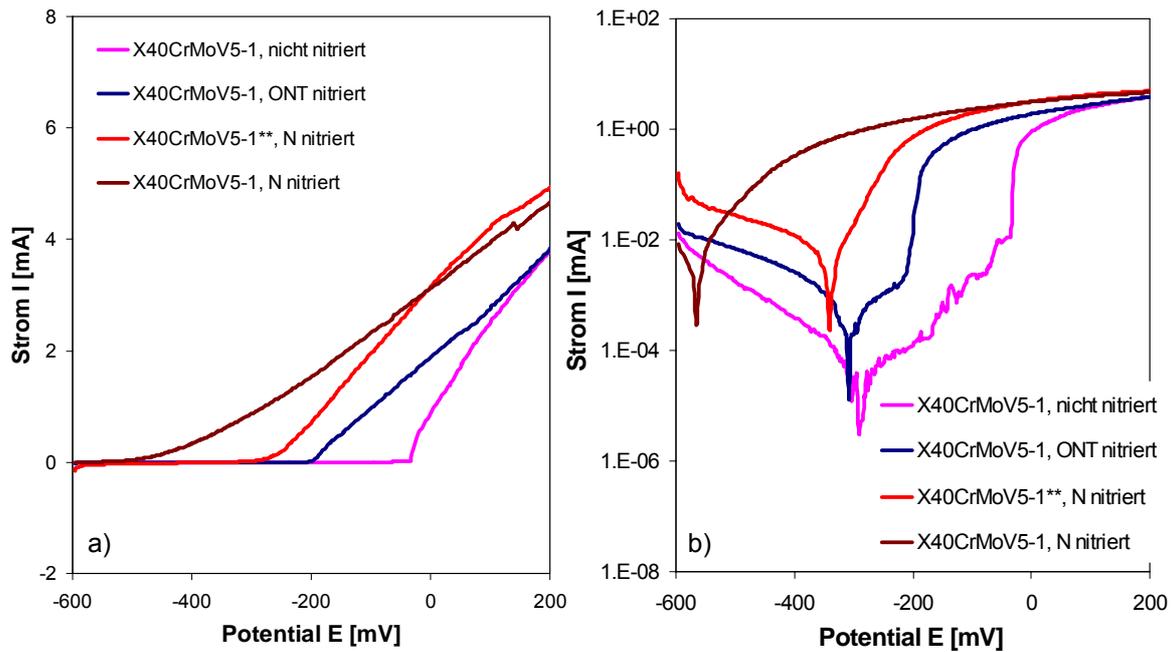


Bild 62 Strom-Potential-Kurven von X40CrMoV5-1 nach dem Nitrieren im Vergleich mit dem nicht nitrierten Zustand; a) lineare und b) logarithmische Darstellung; **elektrochemisch aktivierter Oberflächenzustand vor dem Nitrieren.

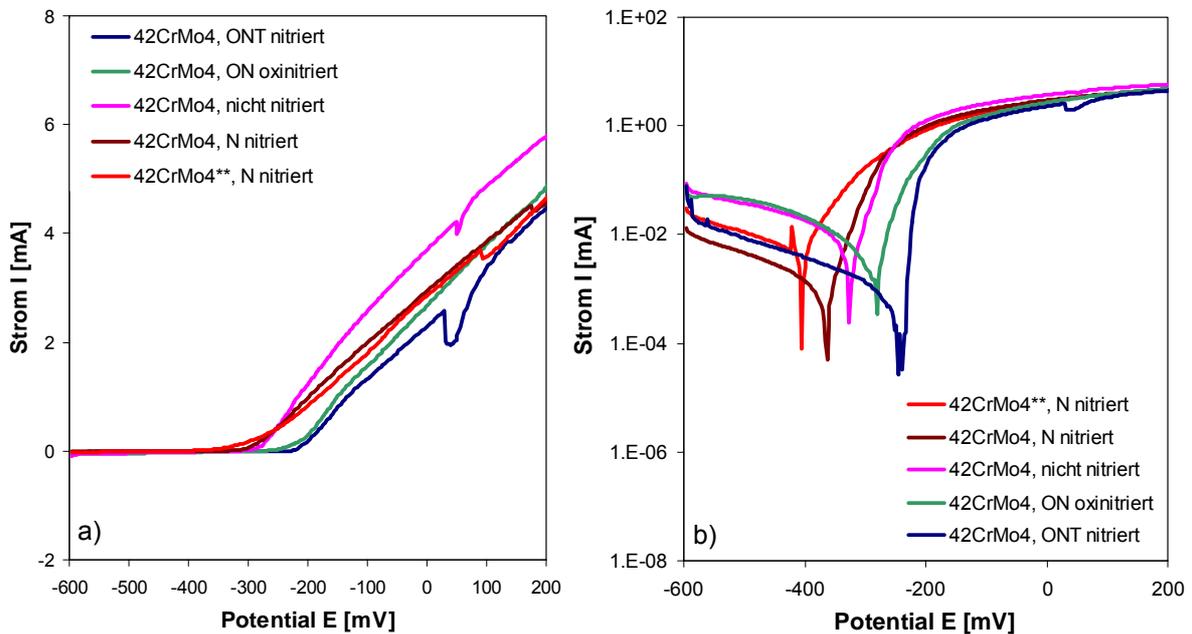


Bild 63 Strom-Potential-Kurven von 42CrMo4 nach dem Nitrieren im Vergleich mit dem nicht nitrierten Zustand; a) lineare und b) logarithmische Darstellung; **elektrochemisch aktivierter Oberflächenzustand vor dem Nitrieren.

Versuch	Werkstoff	Potential und Strom			
		E_{OCP} mV	E_{TRANS} mV	E_{PASS} mV	I_{PASS} mA
nicht nitriert	42CrMo4	-327	-269	58	2,3E-04
	X40CrMoV5-1	-291	-32	259	3,1E-06
	X46Cr13	-259	141	400	3,1E-06
	X4CrNi18-10	-137	234	371	6,1E-07
N nitriert: Nitrieren mit Erwärmen in NH ₃	42CrMo4	-363	-276	87	4,9E-05
	X40CrMoV5-1	-566	-432	134	2,8E-04
	X46Cr13*	-381	-281	100	2,3E-05
	42CrMo4**	-405	-293	112	7,9E-05
	X40CrMoV5-1**	-339	-249	90	2,3E-04
	X46Cr13**	-373	-288	85	4,9E-05
ON oxinitriert: Oxinitrieren mit Luft	42CrMo4	-281	-210	71	3,5E-04
	X40CrMoV5-1	-361	-281	80	2,6E-04
	X46Cr13	-342	-242	100	2,0E-05
	X4CrNi18-10*	-25	166	191	6,1E-07
	X46Cr13**	-361	-281	80	2,6E-04
ONT nitriert: Oxinitrieren/Nitrieren bei tiefer Temperatur	42CrMo4	-246	-198	48	2,7E-05
	X40CrMoV5-1	-308	-181	127	1,3E-05
	X46Cr13	-344	-198	146	2,4E-06
	X4CrNi18-10*	-278	-42	236	6,1E-07

Tabelle 17 Ruhepotential (E_{OCP}), Transpassivpotential (E_{TRANS}), Passivbereich (E_{PASS}), und Passivstrom (I_{PASS}) der elektrochemischen Untersuchung; Oberflächenzustand der Stähle vor dem Nitrieren: *frisch geschliffen, **elektrochemisch aktiviert.

3.3.2 Salzsprühnebeltest

Die optischen Aufnahmen der Stähle im nitrierten Zustand gegenüber dem nicht nitrierten Zustand nach dem Salzsprühnebeltest mit einer Dauer von 336 h in Bild 64 bis Bild 67 zeigen, dass die hochchromhaltigen, nichtrostenden Stähle X4CrNi18-10 und X46Cr13 in nicht nitrierten Zustand korrosionsbeständiger sind als im nitrierten Zustand. Dagegen waren die niedrig legierten Stähle X40CrMoV5-1 und 42CrMo4 im nicht nitrierten Zustand stärker korrodiert als im nitrierten Zustand; Voraussetzung war eine geschlossene Verbindungsschicht (Bild 65, ON oxinitriert). Der niedrig-chromhaltige Stahl 42CrMo4 war im nicht nitrierten Zustand am stärksten korrosionsanfällig gegenüber aller nitrierten Zuständen (Bild 64). Die dünne natürlich gewachsene Eisenoxidschicht auf der Oberfläche des nicht nitrierten Stahls hielt

unter den Bedingungen des Salzsprühnebeltests mit der langen Testdauer von 336 h nicht stand, und das Substrat aus Ferrit und feinen Carbiden im Vergütungsgefüge wurde angegriffen. Im Gegensatz dazu kann sogar eine unvollständige Verbindungsschicht das Substrat lokal schützen.

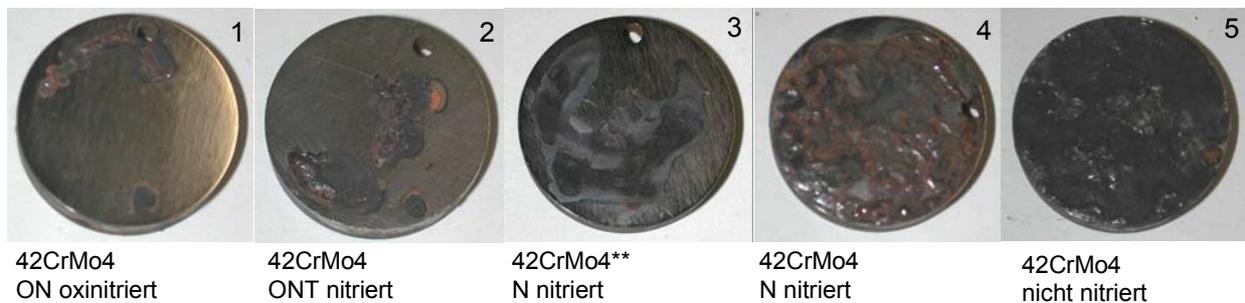


Bild 64 Oberflächen von nitriertem und nicht nitriertem 42CrMo4 nach 336 h Salzsprühnebeltest; **elektrochemisch aktivierter Oberflächenzustand vor dem Nitrieren



Bild 65 Oberflächen von nitriertem und nicht nitriertem X40CrMoV5-1 nach 336 h Salzsprühnebeltest; **elektrochemisch aktivierter Oberflächenzustand vor dem Nitrieren

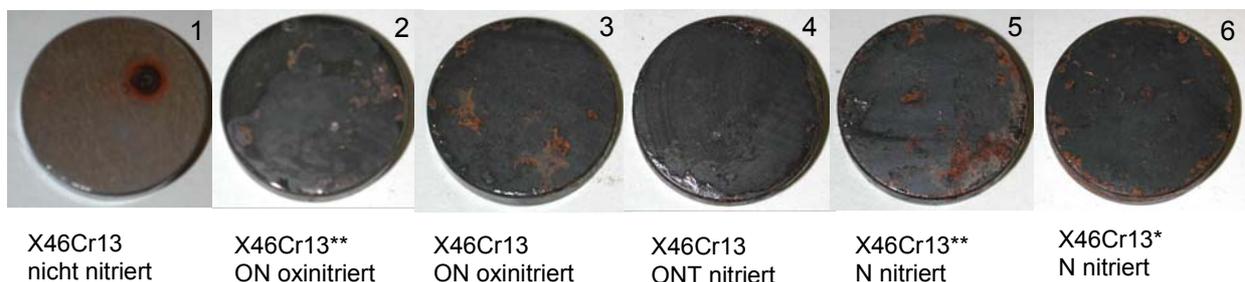


Bild 66 Oberflächen von nitriertem und nicht nitriertem X46Cr13 nach 336 h Salzsprühnebeltest; *frisch geschliffener, **elektrochemisch aktivierter Oberflächenzustand vor dem Nitrieren

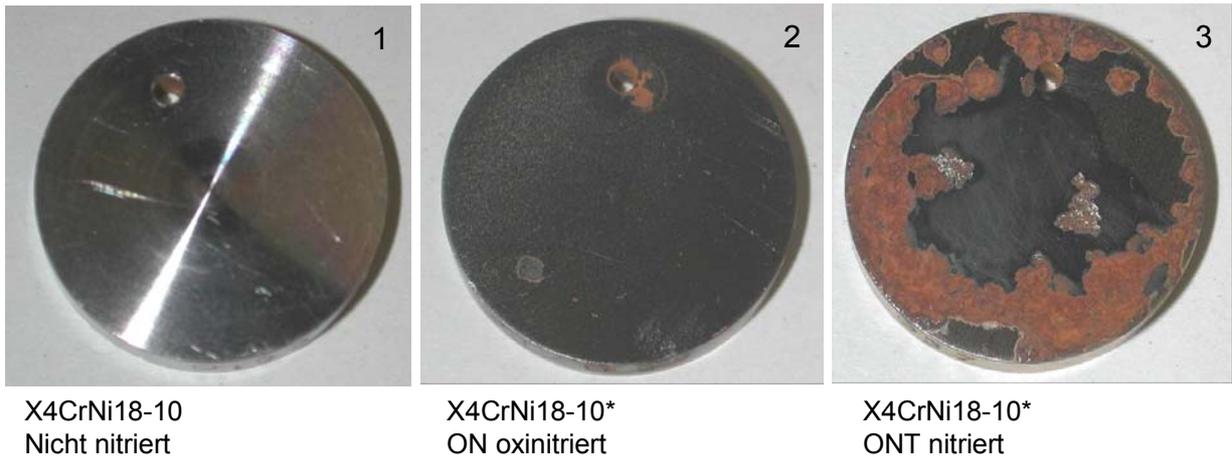


Bild 67 Oberflächen von nitriertem und nicht nitriertem X4CrNi18-10 nach 336 h Salzsprühnebeltest; **frisch geschliffener Oberflächenzustand vor dem Nitrieren

Die unterschiedlichen Nitrierverfahren beeinflussen die Bildung einer fehlerfreien Verbindungsschicht und damit die Korrosionsbeständigkeit der Nitrierschicht. Das aktivierende Oxinitrieren unter Zusatz von Luft wirkt sich positiv auf die Bildung einer gleichmäßigen Verbindungsschicht aus. Die elektrochemische Behandlung hat einen geringeren positiven Einfluss als das Oxinitrieren. Das Nitrieren von gelagerten Stählen ohne vorherige Aktivierung führt zur Bildung einer mangelhaften, unvollständigen Nitrierschicht und vermindert dadurch die Korrosionsbeständigkeit.

3.3.3 Metallographische Schlibfbilder

Nach dem Salzprühtest wurden einige der Proben metallographisch untersucht, um das Korrosionsverhalten der unterschiedlich nitrierten Stähle besser zu verstehen. Einige der Proben hatten Rostflecken an den Oberflächen; i.a. waren die Proben unter dem Gesichtspunkt ausgesucht worden, dass ihre Oberflächen möglichst rostfrei waren.

Das Nitrieren (N) von 42CrMo4 "gelagert" hatte zu einer unvollständigen Verbindungsschicht geführt, große Bereiche der Oberfläche waren verbindungs-schichtfrei (Bild 68). Das mangelhafte Nitrierergebnis beruhte auf der Passivität der gelagerten Oberfläche, die verbindungs-schichtfreien Bereiche waren genauso korrosionsanfällig wie der nicht nitrierte Zustand (Bild 64). Insbesondere die Stelle, an der der elektrochemische Test vorgenommen war, zeigte starke Korrosion (Bild 68c, Bild 68d). Die elektrochemische Aktivierung förderte die Bildung der Verbindungsschicht (Bild 69), erwies sich jedoch als nicht ausreichend für die Bildung

einer fehlerfreien, dichten Verbindungsschicht. Korrosion kann an den Fehlerstellen auftreten.

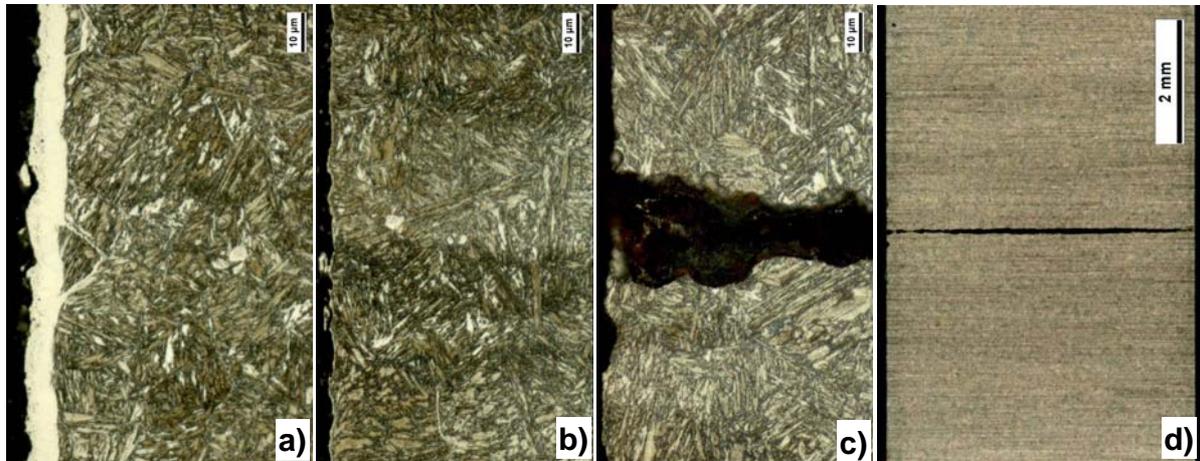


Bild 68 Metallographische Bilder von 42CrMo4 nach dem Nitrieren (N) und dem elektrochemischen Korrosionstest; a) Verbindungsschicht lokal, b) lokal fehlende Verbindungsschicht, c) Korrosion an elektrochemisch getesteter Stelle und d) Korrosionsriss durch die Dicke der Probe

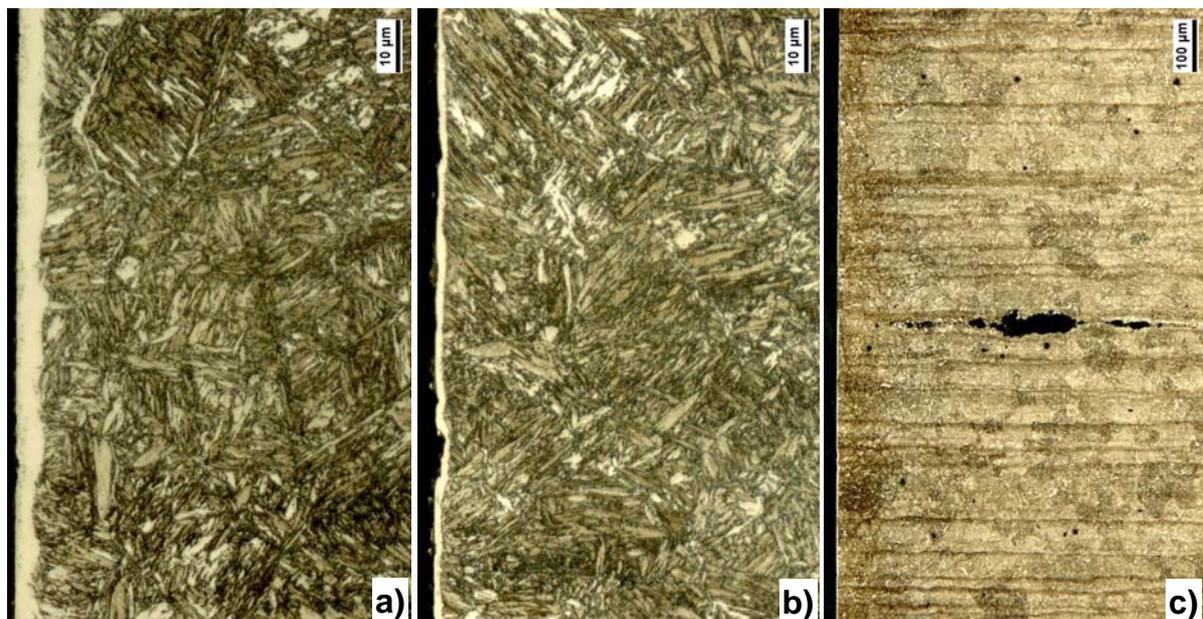


Bild 69 Metallographische Bilder von elektrochemisch aktiviertem 42CrMo4** nach dem Nitrieren (N) und dem elektrochemischen Korrosionstest; a) dickere Verbindungsschicht, b) dünne Verbindungsschicht, c) Korrosion an elektrochemisch getesteter Stelle infolge lokal fehlender Verbindungsschicht

Ähnlich wie beim 42CrMo4 hatte das Nitrieren (N) von gelagertem X40CrMoV5-1 nur eine dünne Ausscheidungsschicht, aber keine Verbindungsschicht erzeugt (Bild 70a). In Bild 70b erkennt man Korrosionslöcher an der Stelle des elektrochemischen Tests. Die verbindungs-schichtfreie Ausscheidungsschicht ist für das am meisten

kathodische Korrosionspotential nach den Strom-Potentialkurven und für die extrem starke Korrosion (Bild 65) beim Salzsprühnebeltest verantwortlich.

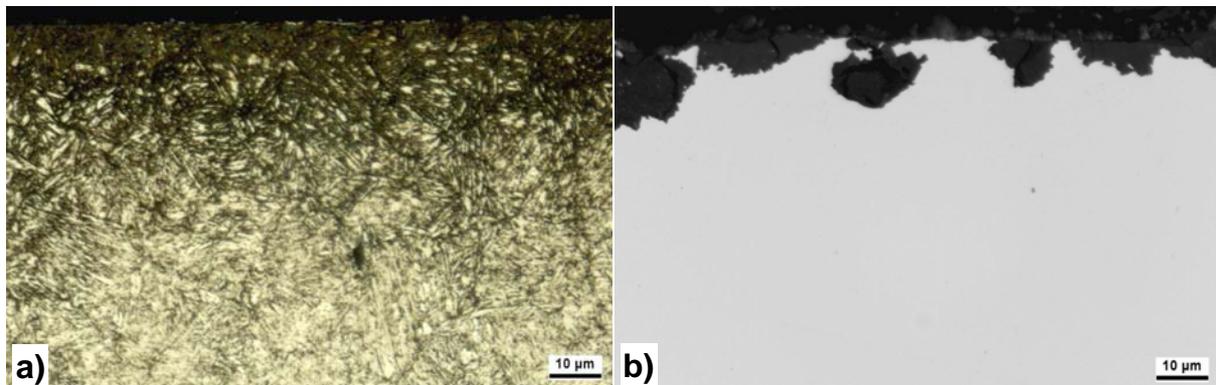


Bild 70 Metallographische Bilder von X40CrMoV5-1 nach dem Nitrieren (N) und dem elektrochemischen Korrosionstest; a) dünne Ausscheidungsschicht, b) Korrosion an elektrochemisch getesteter Stelle (ohne Ätzung)

Die elektrochemische Aktivierung begünstigt die Eindiffusion des Stickstoffs und die Bildung der Nitrierschicht (Bild 71a), die aus einer dickeren Ausscheidungsschicht und einer dünnen Verbindungsschicht besteht. Aufgrund der schnellen Eindiffusion der Stickstoffatome ist die Verbindungsschicht zu dünn, um die Randschicht vor Korrosion zu schützen.

Für den hochchromhaltigen Stahl X46Cr13 ist das normale Nitrierverfahren (N) kritisch für die Erzeugung einer reproduzierbaren Nitrierschicht. Im Zustand "frisch geschliffen" bildete sich nur eine dünne ungleichmäßige Ausscheidungsschicht (Bild 72a). Demgegenüber erkennt man kaum noch eine Ausscheidungsschicht auf der elektrochemisch aktivierten Probe (Bild 72b). In diesem Fall übte die elektrochemische Behandlung eher einen negativen Einfluss auf die Nitrierschichtbildung aus. Das Aufheizen in N_2 verursacht eine Repassivierung der Oberflächen. Dabei kann sich der Eisen-Citrat-Komplex an der elektrochemisch behandelten Oberfläche wieder in Eisenoxid umwandeln. Die nitrierten Randschichten bestehen aus Nitriden, Carbiden und dem chromarmen Ferritsubstrat, sind deshalb wenig korrosionsbeständig. Folglich weisen die beiden Proben die am stärksten korrodierten Oberflächen in Bild 66 auf.

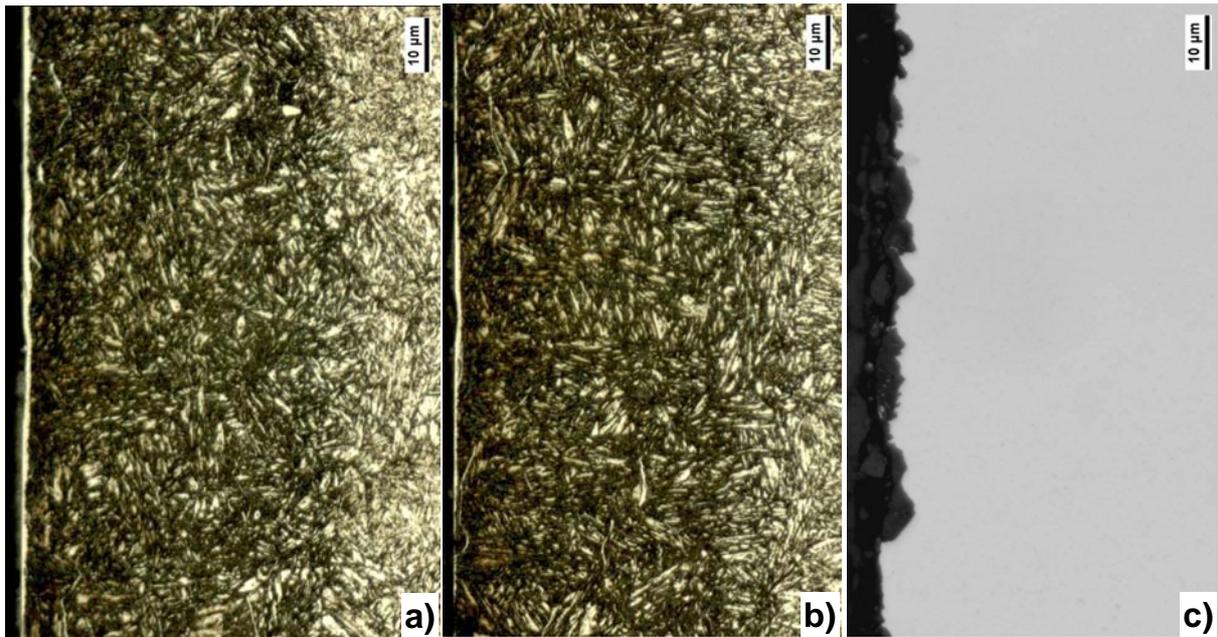


Bild 71 Metallographische Bilder von elektrochemisch aktiviertem X40CrMoV5-1 nach dem Nitrieren (N) und dem elektrochemischen Korrosionstest; a) dünne Verbindungsschicht, b) lokal fehlende Verbindungsschicht, c) Korrosion an elektrochemisch getesteter Stelle (ohne Ätzung)

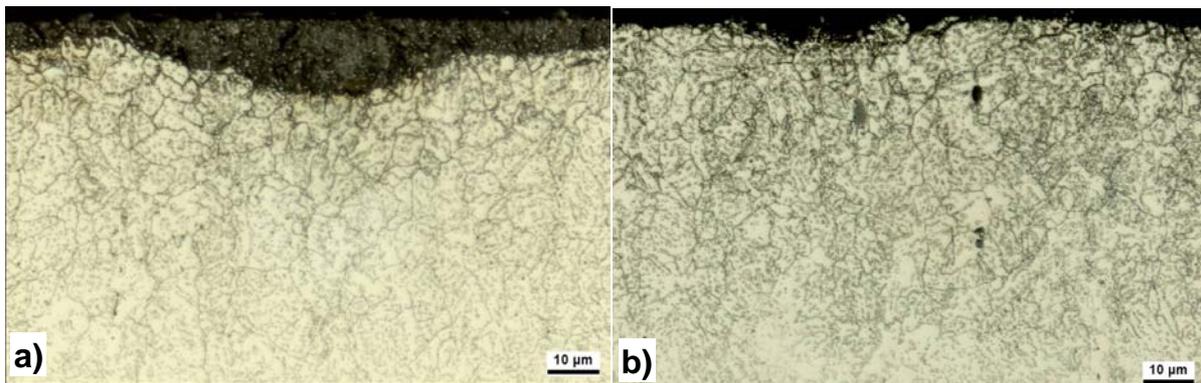


Bild 72 Metallographische Bilder von a) frisch geschliffenem und b) elektrochemisch aktiviertem X46Cr13 nach dem Nitrieren (N) und dem elektrochemischen Korrosionstest

Die mit Oxinitrieren unter Zusatz von Luft erzeugten Nitrierschichten zeigten die höchste Korrosionsbeständigkeit, was auf die Bildung einer dicken, gleichmäßigen Verbindungsschicht zurückzuführen ist. Beim X46Cr13 lässt sich auch die gelagerte Probe gut nitrieren; denn man erkennt eine dicke Ausscheidungsschicht und darauf eine dünne Verbindungsschicht (Bild 73a). Demgegenüber befindet sich nur eine Ausscheidungsschicht an der vorher elektrochemisch aktivierten Probe (Bild 73b). Die stark aktivierende Auswirkung des Oxinitrierens wurde durch die elektrochemische Vorbehandlung vermindert, was plausibel ist, denn die kathodische Behandlung verringert die Oxidierbarkeit der Oberfläche. Folglich zeigt die oxinitrierte

Probe in Bild 73a ein anodischeres Korrosionspotential als die vorher elektrochemisch behandelte Probe (Bild 61). Allerdings widersprechen dem die Ergebnisse des Salzsprühtests in Bild 66: die korrodierte Fläche auf der kathodisch aktivierten Probe ist kleiner als die auf der nicht elektrochemisch behandelten Probe. Das kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass auf dieser aktivierten Probe doch eine Verbindungsschicht vorlag.

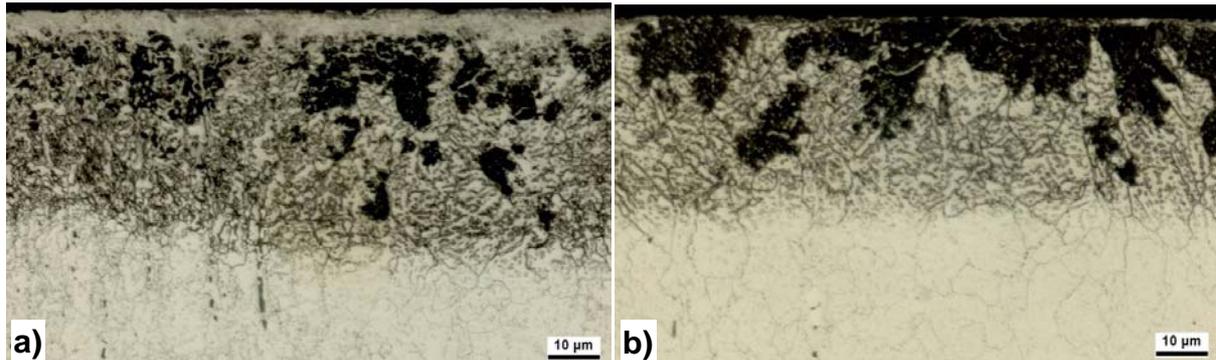


Bild 73 Metallographische Bilder von a) gelagertem und b) elektrochemisch aktiviertem X46Cr13 nach dem Oxinitrieren (ON) und dem elektrochemischen Korrosionstest

Das Oxinitrieren (ON) führte zur Bildung von fehlerfreien Verbindungsschichten auf den gelagerten Proben von X40CrMoV5-1 und 42CrMo4 und den frisch geschliffenen Proben von X4CrNi18-10 (Bild 74). Diese Verbindungsschichten waren verantwortlich für die höhere Korrosionsbeständigkeit der oxinitrierten Stähle nach sowohl dem elektrochemischen Test als auch nach dem Salzsprühnebeltest.

Der zweistufige Prozess (ONT), das aktivierende Oxinitrieren in der ersten Stufe und das Nitrieren bei 350°C in der zweiten Stufe (Prozess 5 in Tabelle 2), erzeugte keine korrosionsbeständigere Verbindungsschicht (Bild 75). Beim Vergütungsstahl 42CrMo4 sind die Verbindungsschichten in Bild 74a (ON) und Bild 75a (ONT) vergleichbar. Bei den Proben aus X40CrMoV5-1 ist die Verbindungsschicht in Bild 74b mit ca. 5 µm Dicke gleichmäßig, aber der Prozess ONT führte nicht zur Verbindungsschichtbildung, s. Bild 75b. Bild 73a und Bild 75c zeigen die vergleichbar dünnen Verbindungsschichten auf X46Cr13. Die weiße Verbindungsschicht in Bild 75d von X4CrNi18-10 ist dicker, hat aber mehr Risse als die in Bild 74c, und die letztere ist praktisch rissfrei. Der zweistufige Prozess ONT hat keine korrosionsbeständigere Nitrierschichten geliefert als das Oxinitrieren ON. In Abhängigkeit vom Schichtaufbau verhalten sich die nitrierten Stähle unterschiedlich

korrosionsbeständig. Für hohe Korrosionsbeständigkeit sollte der Nitrierprozess gezielt zur Erzeugung einer mit erster Priorität fehlerfreien, dann vielleicht auch dickeren Verbindungsschicht optimiert werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen legen nahe, dass der dafür am besten geeignete Prozess das einstufige Oxinitrieren ist.

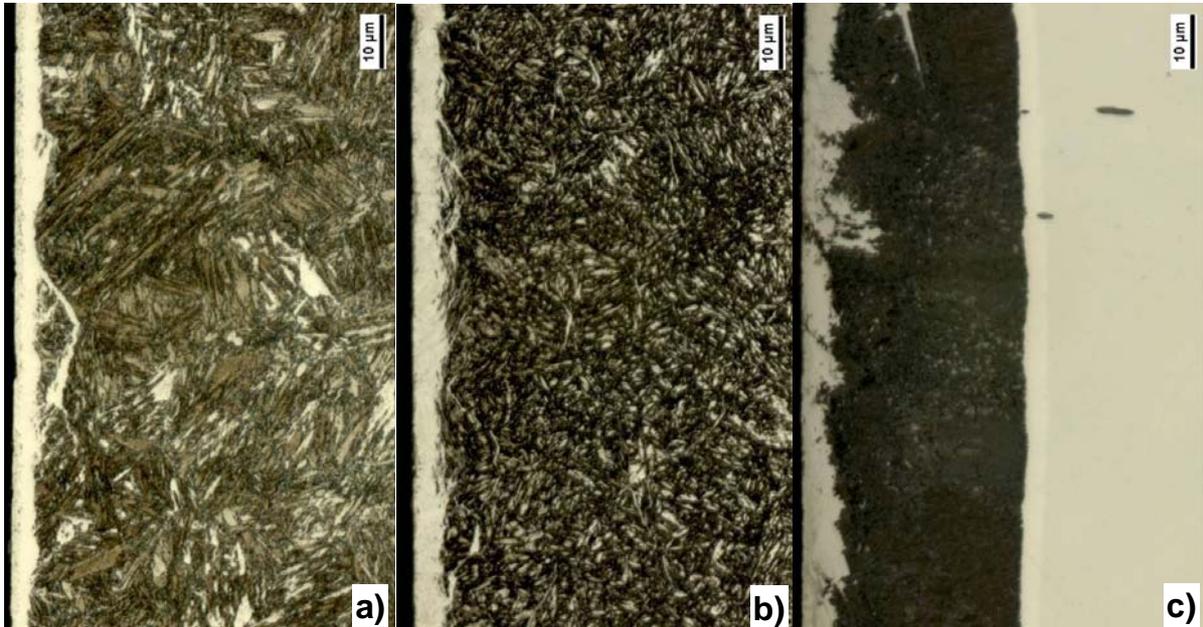


Bild 74 Metallographische Bilder von gelagertem a) 42CrMo4 und b) X40CrMoV5-1, c) frisch geschliffenem X4CrNi18-10 nach dem Oxinitrieren (ON) und dem Salzsprühnebeltest

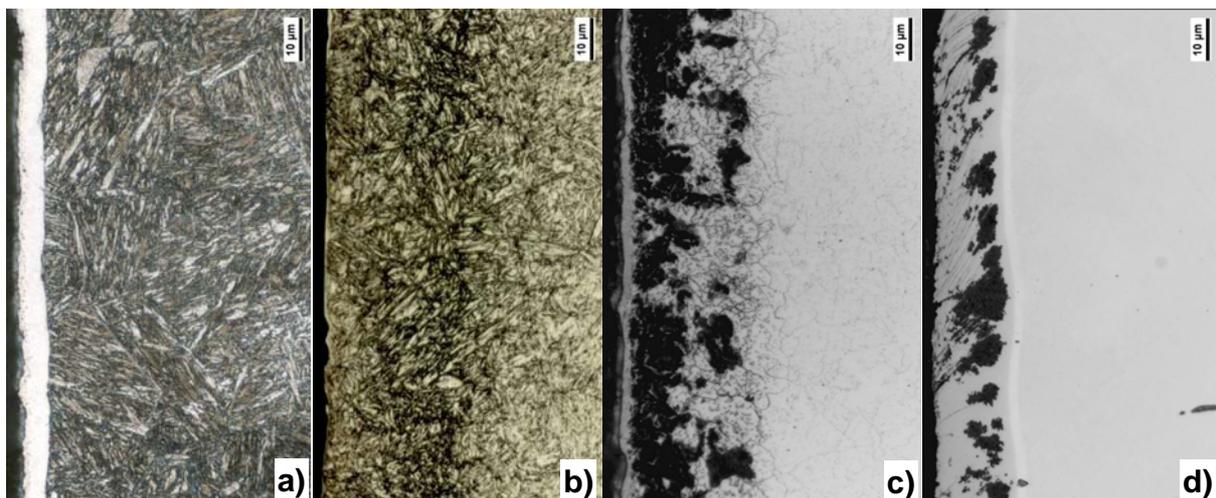
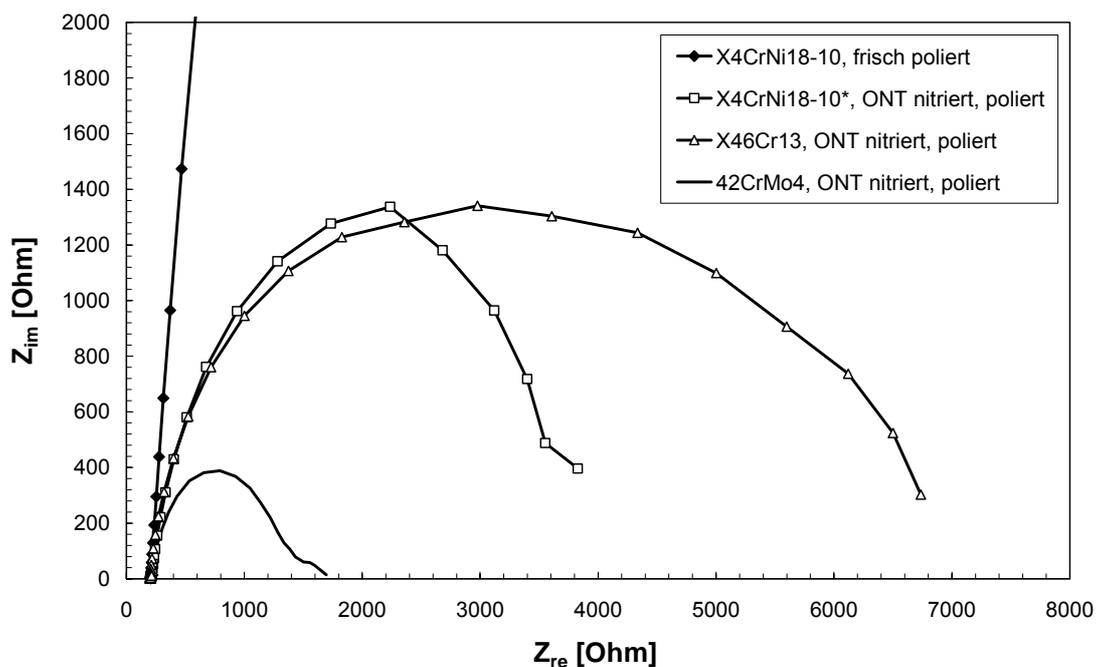


Bild 75 Metallographische Bilder von den gelagerten a) 42CrMo4, b) X40CrMoV5-1, c) X46Cr13 und von frisch geschliffenem X4CrNi18-10 nach der zweistufigen Nitrierprozess (ONT); b) nach dem elektrochemischen Test

3.3.4 Impedanzmessungen der nitrierten Randschichten

Das Korrosionsverhalten der drei nitrierten Stähle, 42CrMo4, X46Cr13 und X4CrNi18-10 (Verfahren ONT, S. Bild 75), wurde zusätzlich durch Impedanzmessungen mit dem in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Messsystem charakterisiert. Auf den nitrierten Proben wurde eine oxidfreie saubere Oberfläche durch Schleifen mit Schleifpapier der Körnung 1000 und Reinigen mit Aceton präpariert. Als Referenz diente eine nicht nitrierte, frisch polierte Probe aus X4CrNi18-10. Die Ruhepotentiale der nitrierten Proben wurden durch galvanostatische Messungen bei jeweils einem anodischen Strom von + 1nA und einem kathodischen Strom von -1 nA bestimmt (-665 mV für 42CrMo4, -670 mV für X46Cr13 und X4CrNi18-10). Der nicht nitrierte, frisch polierte X4CrNi18-10 hat ein anodischeres Ruhepotential (-460 mV) als die drei nitrierten Proben. Das kathodischere Ruhepotential von nitriertem X4CrNi18-10 deutet bereits auf einen niedrigeren Korrosionswiderstand hin. Die Impedanzspektren in Bild 76 veranschaulichen die durch das Nitrieren erfolgte drastische Abnahme der Impedanzwerte bei den Stähle X46Cr13 und X4CrNi18-10, aber die erhöhten Impedanzwerte von nitriertem 42CrMo4 gegenüber nicht-nitriertem, frisch poliertem 42CrMo4 (Bild 10).



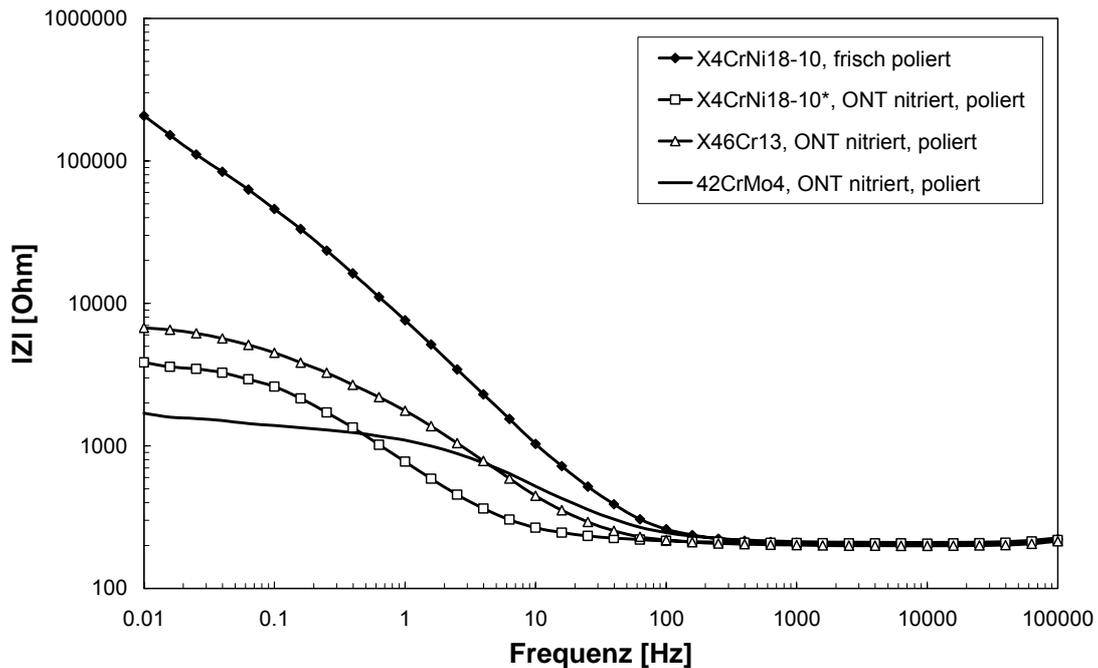


Bild 76 Nyquist- und Bode-Diagramme nitrierter Stähle gegenüber eines nicht nitrierten Stahls X4CrNi18-10. PEIS Messungen beim Ruhepotential mit einer Amplitude von 50 mV

4 Schlussfolgerung

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein Verfahren für die Untersuchung des elektrischen Verhaltens von dünnen Schichten. Das Verfahren wurde im Bereich der Festkörperelektrochemie entwickelt und wird in Korrosionsuntersuchungen, in FuE bei Batterien, Brennstoffzellen sowie Halbleitern angewendet. Die Anwendung basiert auf der Tatsache, dass der Oberflächenzustand eines metallischen Werkstoffs, der sich als Arbeitselektrode in einer entsprechenden elektrochemischen Zelle befindet, die Elektrodenkinetik und damit die Impedanz des Zellsystems beeinflusst. Hier wurde die Einsatzmöglichkeit der elektrochemischen Impedanzmessung zur Charakterisierung der Oberflächenzustände von Stählen eingesetzt. Die vorliegenden umfangreichen Untersuchungen belegen, dass EIS eine erfolgversprechende Messmethode zur Detektion der Oberflächenzustände metallischer Werkstoffe ist. Die folgenden Kenntnisse wurden dabei gewonnen:

1. Die Potentiostatische Impedanzmessung (PEIS) beim Ruhepotential mit einer kleinen Amplitude von 20 mV bis 50 mV hat drei wesentliche Vorteile gegenüber der galvanostatischen Messung (GEIS) mit einer kleinen Amplitude von 50 μ A, nämlich die sehr geringere Streuung der Messdaten,

die höhere Empfindlichkeit für die Oberflächenzustände, und die bessere Reproduzierbarkeit der Spektren.

2. Die Impedanz steigt mit abnehmender Amplitude des Anregungssignals sowohl bei den PEIS- als auch bei den GEIS Messungen. Dabei soll die Amplitude möglichst klein eingestellt werden, um die Abweichung des Systems von der Linearität klein zu halten. Beim Systemen mit sehr hoher Impedanz (>10000 Ohm) kann die Amplitude entsprechend erhöht werden, um die Streuung der Messdaten zu verringern. Es ist jedoch zu bemerken, dass sich nur Messdaten gleicher Messbedingungen vergleichen lassen.
3. Zur Stabilisierung des Zellsystems und Verringerung der Messdatenstreuung ist eine "Verzugszeit" von ca. 180 s nach dem Aufsetzen des Messfühlers (der Minizelle) auf die Oberfläche der Probe vor dem Start der Messung notwendig.
4. Die Impedanzwerte steigen mit zunehmendem Chromgehalt des Stahls im Oberflächenzustand "frisch poliert, sauber".
5. Es gibt zwei Typen von charakteristischen Impedanzspektren, einen Typ, wie beim frisch geschliffenen 42CrMo4, für den aktiven Oberflächenzustand, und einen anderen Typ, wie beim frisch geschliffenen X4CrNi18-10, für den relativ passiven Oberflächenzustand.
6. Beim gleichen Werkstoff sind die Impedanzwerte vom Oberflächenzustand bzw. der Art der Oxidschicht abhängig. Sie sind am kleinsten für den Zustand "frisch poliert, sauber", nehmen zu wegen dem durch die Lagerung in Luft bei Raumtemperatur erzeugten Oxidfilm und weiter durch die verstärkte Oxidschicht aufgrund weiterer Oxidation bei erhöhter Temperatur.
7. In Abhängigkeit von der Belegungsdichte führt eine ölige Verschmutzung auf der Oberfläche der Stähle zur Erhöhung der Impedanzwerte, insbesondere des kapazitiven Anteils der Impedanz.
8. Eine Ursache für die Streuung von ist die Heterogenität des Oberflächenzustands von Stahlbauteilen aufgrund der Fertigung. Solche Heterogenitäten lassen sich mittels EIS mit Hilfe eines geeigneten Messfühlers detektieren.
9. Durch die Aufnahme von Impedanzwerten bei einer bestimmten Frequenz, wie z.B. bei 0,01 Hz, aus dem Bode-Diagramm oder die Messung der

Impedanz bei einer vorher bestimmten Frequenz (z.B. 0,01 Hz) kann die Methode in der Fertigungslinie zur Qualitätskontrolle verwendet werden.

10. Durch Simulation der Spektren mit Ersatzschaltbildern lassen sich Einzelbeiträge zum Gesamtwiderstand der Metalloberfläche ermitteln. Damit kann man den langsamsten und geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt identifizieren.
11. Speziell ermöglicht die EIS-Messung eine Aussage über die Nitrierbarkeit eines Stahls. Gegenüber dem frischen sauberen Oberflächenzustand lässt sich einen Grenzwert der Impedanz für ein vorgegebenes Nitrierverfahren festlegen. Bei Messwerten oberhalb des Grenzwerts sind keine zufriedenstellenden Nitrierergebnisse zu erwarten.
12. Um die Ursache der Passivität von Bauteiloberflächen zu ermitteln, ist EIS allein nicht ausreichend. Dafür benötigt man die Informationen über die Werkstoffe und die durchgeführten Fertigungsschritte; gegebenenfalls müssen Verfahren der Oberflächenanalytik hinzugezogen werden, die Aussagen über die chemische Zusammensetzung erlauben.

Passive Oberflächenzustände können auch bei sauber gereinigten Werkstücken auftreten, wenn die Oberfläche mit einer passiv wirkenden Reaktionsschicht belegt ist. Es ist dann sinnvoll, eine aktivierende Behandlung vor dem Gasnitrieren durchzuführen. Als Aktivierungsverfahren können eine mechanisches Schleif- oder Strahlbehandlung, ein chemisches Beizverfahren, eine elektrochemische Behandlung oder eine Hochtemperaturbehandlung in reaktiven Gasen eingesetzt werden. Kein Verfahren ist universell einsetzbar, jedes Verfahren hat seine Grenze der Wirksamkeit sowie seine eigenen Vor- und Nachteile.

In der vorliegenden Arbeit wurde angestrebt, elektrochemische Aktivierungsverfahren zu entwickeln und das Oxinitrieren mit Wasserdampfzusatz zu erproben. Aus den Untersuchungen ergibt sich, dass elektrochemische Aktivierung bei einer kleinen kathodischen Stromdichte von ca. $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in einem Elektrolyten, wie z.B. 1M Natriumcitrat, 1M Gluconsäure bzw. 1M Weinsäure, die Nitrierbarkeit der gelagerten Stählen mit einem Cr-Gehalt $\leq 13\%$ eindeutig verbessern kann.

Die XPS Analyse belegt, dass sich die Randschicht von Stählen durch die kathodische Behandlung in 1M Natriumcitratlösung verändert hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, des Bindungszustands und der Struktur der Randschicht. Die Veränderung beruht auf der Ladungsübertragung durch den

kathodischen Strom und den komplexbildenden Eigenschaften des Elektrolyten. Die aktivierende Wirkung der kathodischen Behandlung beruht auf den drei Effekten, der reduzierenden Wirkung des kleinen kathodischen Stroms, der Entstehung und dem Zerfall des Eisen-Komplexes bei Nitriertemperatur. Sie beschleunigt die Aufstickung der Randschicht von Stählen mit Chromgehalten $\leq 13\%$. Bedingung für die Wirksamkeit ist das Aufheizen in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre ($N_2 + NH_3$), um die Repassivierung der Oberfläche durch Sauerstoffspuren vor der Eindiffusion vom Stickstoff zu vermeiden.

Die Anwesenheit von Wasserdampf bzw. Essigsäuredampf in der Ammoniakatmosphäre verhindert die Stickstoffaufnahme der Randschicht, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs. Gleiches gilt für Zusätze von wässrigen Säurelösungen, wie Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure. Die Randschicht wird je nach chemischer Zusammensetzung der Stähle und Prozessparametern mehr oder weniger stark oxidiert. Die Oxidschicht ist porös und durchlässig für Stickstoffatome, wenn sich an die Behandlung mit Wasserdampfzusatz o.ä. ein zweiter Prozessschritt in Ammoniak ohne oxidierenden Zusatz anschließt. Dann bildet sich eine Nitrierschicht auf Stählen mit Chromgehalten $\leq 13\%$. Damit weist die Behandlung mit Wasserdampfzusatz eine aktivierende Wirkung auf, die allerdings geringer ist als bei der Behandlung mit Luftzusatz. Im letzten Fall bilden sich sehr schnell die Verbindungsschicht, Diffusionszone bzw. Ausscheidungsschicht, auch bereits bei Anwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff.

Die Korrosionsbeständigkeit der nitrierten Stähle ist von der Geschlossenheit der Verbindungsschicht abhängig und wird durch das Nitrierverfahren bestimmt. Das aktivierende Oxinitrieren unter Zusatz von Luft begünstigt die Bildung einer fehlerfreien, ausreichend dicken Verbindungsschicht. Die elektrochemische Behandlung hat einen weniger positiven Einfluss auf die Bildung der Verbindungsschicht als das Oxinitrieren. Dabei kann eine Verlängerung der Nitrierdauer die Bildung einer geschlossenen dickeren Verbindungsschicht begünstigen. Das Nitrieren von gelagerten Stählen ohne vorherige Aktivierung führt häufig zur Bildung einer mangelhaften, nicht geschlossenen Nitrierschicht, was die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie mit einem geeigneten Messfühler lässt sich erfolgreich zur Charakterisierung des Oberflächenzustands und der Nitrierbarkeit von Stählen verwenden. Ist der Oberflächenzustand eines Bauteils aus einem Stahl

mit einem Chromgehalt $< 13\%$ für die Nitrierbehandlung trotz Reinigung nicht ausreichend aktiv, kann durch eine kathodische Behandlung oder Oxinitrieren mit Wasserzusatz leicht aktiviert werden. Eine stärkere Aktivierungswirkung, z. B. für höher-chromhaltige Stähle hat das Oxinitrieren mit Sauerstoffzusatz. Die Korrosionsbeständigkeit von nitrierten Stählen ist von der Geschlossenheit der Verbindungsschicht abhängig, die durch die Aktivierung der Oberflächen vorm Nitrieren und durch geeignete Nitrierparameter eingestellt werden kann. Damit wurden die im Antrag beschriebenen Ziele erreicht. Die Methode der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie EIS sollte für weitere Anwendungen, auch bei anderen metallischen Werkstoffen, untersucht und angepasst werden.

Danksagung

Die Arbeiten wurden aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF 14078) gefördert, wofür an dieser Stelle ausdrücklich gedankt sei.

Literatur

- [1] Haase B., Dong J., Heinlein J.: Detektion von passiven Schichten beim Gasnitrieren. In HTM 57 (2002) 6, S. 389-395
- [2] Spies H.-J., Vogt F.: Gasoxinitrieren hochlegierter Stähle. In HTM 52 (1997) 6, S. 342-349
- [3] Dong J., Haase B., Bauckhage K.: Aktivierung von Stahloberflächen durch Oxinitrieren. In HTM 57 (2002) 6, S. 383-388
- [4] Barsoukov E., Macdonald J. R.: Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications. ISBN: 0-471-64749-7, John Wiley & Sons, New Jersey. 2005
- [5] Macdonald J. R.: Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York, 1987
- [6] Gamry Instruments, Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer
- [7] Dong J., Haase B., Stiles M., Irretier O., Klümper-Westkamp H., Bauckhage K.: Auswirkung von Reaktionsschichten an Stahloberflächen beim kurzzeitigen Gasnitrieren. In HTM 52 (1997) 6, S. 356-364
- [8] Thannberger F. S.: Zur Eignung der Impedanzspektroskopie für die Charakterisierung von polymeren Langmuir-Blodgett-Schichten. Dissertation, Institut für Technische Chemie, Lehrstuhl I der Technischen Universität Münden, 2002
- [9] Mansfeld F.: Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys. Technical Report 26, Schlumberger Technologies, 1993
- [10] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. ISBN: 0-9627026-2-5, Perkin-Elmer Corporation 1992
- [11] Briggs D.: Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS. ISBN-13: 9780521017534, Cambridge University Press, 1998