

Thermochemische Diffusionsbehandlung

Nitrieren

Das klassische, umgangssprachliche Nitrieren (chemisch richtig „Nitridieren“) bedeutet ein Zuführen von Stickstoffverbindungen (Nitrogenium) in ein anorganisches Material, in diesem Fall Eisen bzw. Stahl. Das Nitrieren ist eine Untergruppierung der Oberflächenhärtung, im Fachausdruck eine thermochemische Diffusionsbehandlung.

Das Härten von Stahl besitzt eine lange Geschichte. Bereits im Mittelalter wurden Erfahrungen weitergegeben, die von verbesserten Gebrauchseigenschaften der Stahlteile durch Einpacken in organisches Material, wie Bockleder, Knochenkohle, Schweinefett oder Abschrecken in Jauche berichten. Die Stahlteile wurden in diesen Packungen, umhüllt von Ton oder Lehm, im Schmiedefeuer geglüht, danach abgeschreckt und getrocknet (angelassen). Diese Überlieferungen berichten über die ersten Randschichthärtungen von Stahl und somit über die ersten thermochemischen Diffusionsbehandlungen.

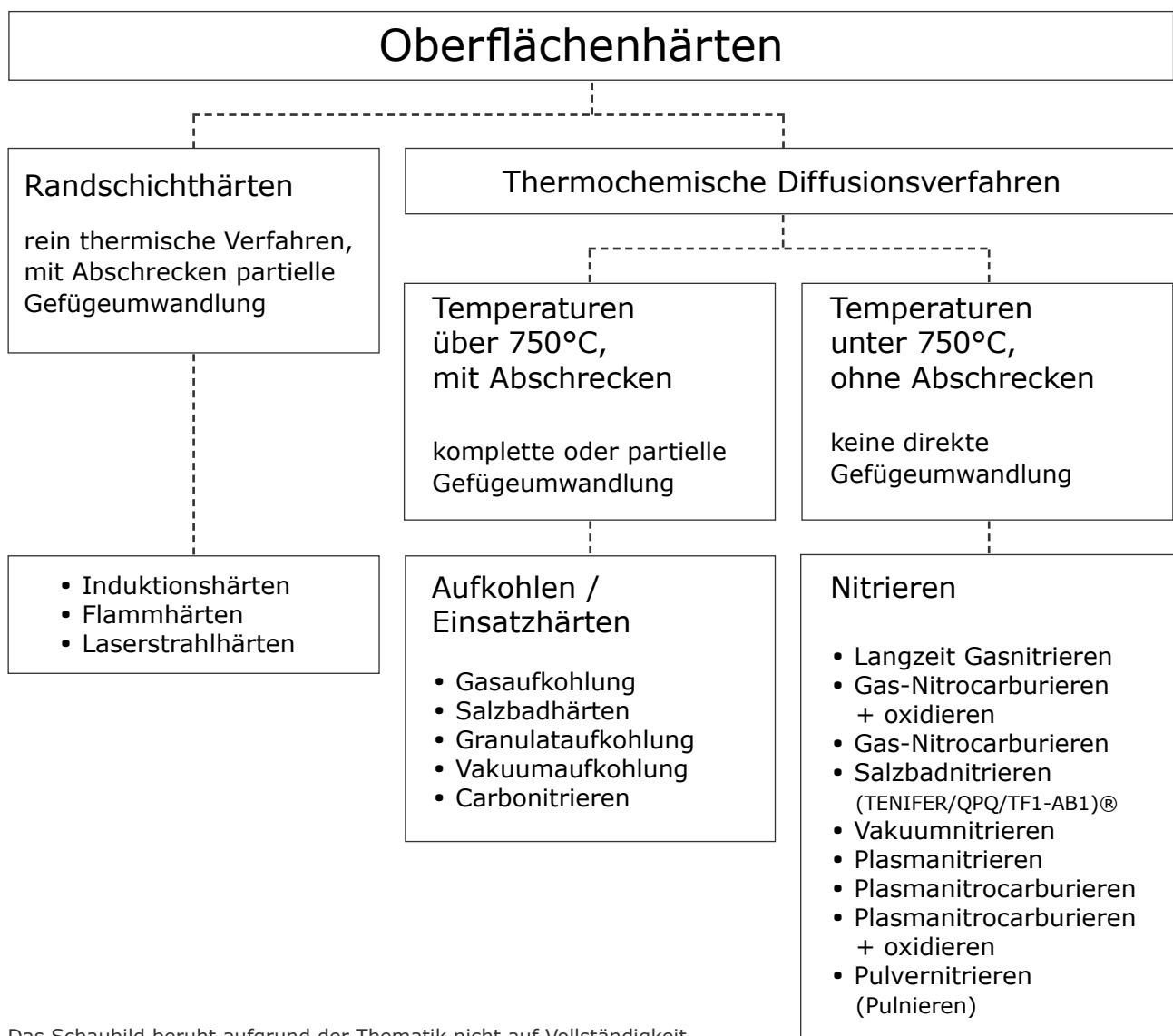
Dieser Bericht versucht, die Oberflächenhärtung durch Nitrieren zu verdeutlichen. Hier sollen keine hochwissenschaftlichen Erklärungen, Formeln oder Diffusionsdiagramme erläutert werden, sondern das allgemeine Verständnis für eine Wärmebehandlungsmethode geweckt werden, die besonders im Maschinen-, Anlagen-, Automobil- und Kraftfahrzeugbau immer mehr Anwendungsmöglichkeiten findet.

Die am höchsten belastete Partie an einem Bauteil, ist meist die Oberfläche bzw. die Bauteilrandschicht. Hier treten größtenteils wechselnde Belastungsmomente wie Biege- und Drehmomente (Dauerfestigkeitseigenschaften), Gleit- und Abrollbelastungen, Adhäsion durch Pressung (z. B. Kaltverschweißungen im Mikro- und Makrobereich), Abrasion (Schmirgeleffekt durch Partikel, Staub, Sand etc.) Korrosionsangriffe (Rost, korrosive Umwelteinflüsse, Salz, Meerwassernähe etc.) auf.

Diese Oberflächen- und Randschichtbelastungen beeinflussen, überwiegend in Wechselwirkung, die Lebensdauer einer Bauteilpaarung. Das könnte z. B. bedeuten, dass ein Korrosionsangriff Rostpartikel produziert und diese Partikel abrasiv und somit scheuernd an der Oberfläche eines Bauteiles wirken. Die Bauteilpaarung (z. B. Hydraulikzylinder und Kolbenstange) läuft ein, verändert ihre Geometrie und es kann zu Ölleckagen kommen oder die Kolbenstange klemmt sich fest.

Durch diese Wechselwirkungen der Belastungsmomente und deren Einflüsse auf die Lebenszeit eines Bauteiles bzw. einer Bauteilpaarung, ist es sinnvoll, nur die hoch beanspruchte Randschicht bzw. Oberfläche eines Bauteiles gegen diese Einflüsse zu schützen. Hier etablierten sich die Verfahren der Oberflächenhärtung, wie Einsatzhärten, Flammhärten, Induktionshärten und Nitrieren.

Das nachfolgende Schaubild soll einen Überblick der verschiedenen, meist angewendeten



Das Schaubild beruht aufgrund der Thematik nicht auf Vollständigkeit.

Vorteile des Nitrierens gegenüber anderen Oberflächenhärtungsverfahren

Die Vorteile des Nitrierens, gegenüber den anderen Methoden, bestehen in erster Linie in der Tatsache, dass beim Nitrieren die Behandlungstemperatur relativ niedrig ist (ca. 500–600 °C). Die Teile müssen nicht abgeschreckt werden, und dadurch ist der Maßverzug sehr niedrig. Das Kerngefüge des Bauteiles wird dadurch nicht verändert. Die zu behandelnden Bauteile können meist fertig bearbeitet werden oder benötigen ein verhältnismäßig geringes Schleifaufmaß. Die Härte ist warmfest, das bedeutet, dass selbst bei Temperaturen um 450 °C die Härte stabil bleibt. Beispielsweise beim Einsatzhärten oder Induktionshärten reduziert sich der Härte-wert bereits ab 150 °C. Die Teile sind nach dem Gasnitrieren absolut sauber, ohne Zunderanhaftungen oder ähnliche negative Beläge.

Bei Härtetechnik TROLL GmbH, werden die Verfahren Langzeit-Gasnitrieren, Gasnitrocarburieren, Gasnitrocarburieren + oxidieren durchgeführt. Diese Nitrierverfahren werden seit unserer Firmengründung, im Jahre 1986 praktiziert. Die Nitrierprozesse sind auf Kundenwünsche, Bauteileigenschaften, geometrische Gestaltung, Design, Werkstoff, Herstellungshistorie bzw. Prozessbedingungen zugeschnitten und basieren auf 40 Jahren Erfahrung mit den verschiedenen Nitrierprozessen und Anlagentypen. Zurzeit behandeln wir jährlich ca. 2500 Tonnen diverser Bauteile mit diesen Verfahren.

Die folgenden Bilder zeigen typische Bauteile, die langzeitgasnitriert bzw. gasnitrocarburiert und oxidiert wurden.



Langzeit-
Gasnitrieren 84h



Gas-Nitrocarburieren



Gas-Nitrocarburieren
+ Oxidieren

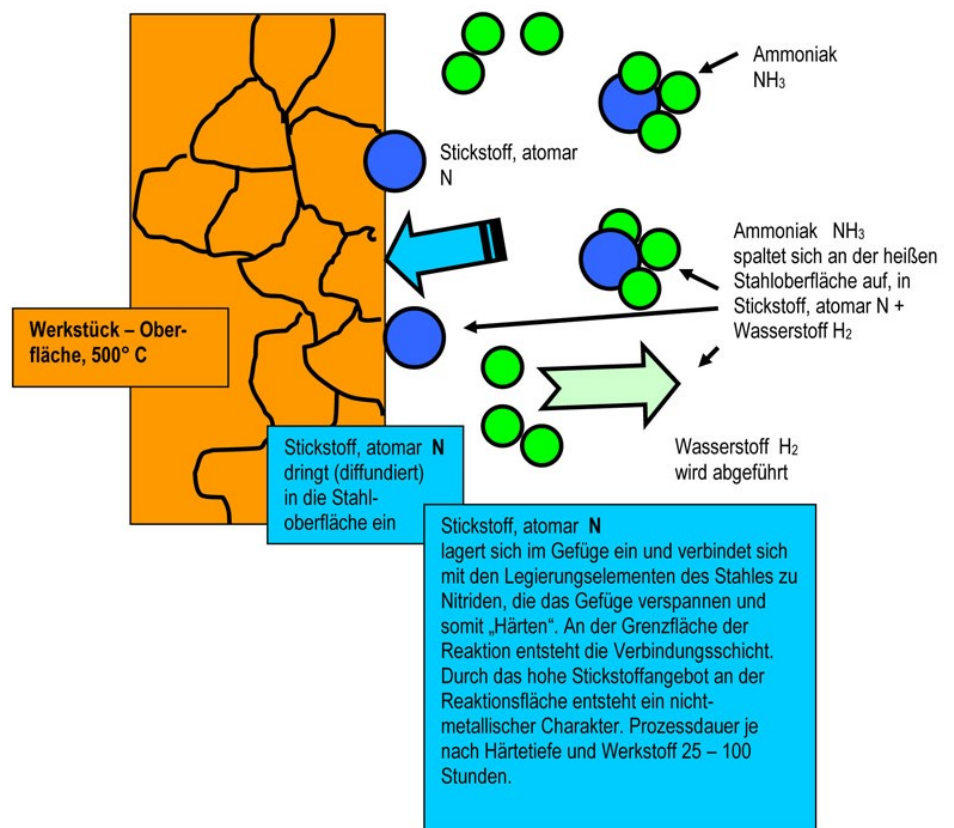
Langzeit-Gasnitrieren

Im Allgemeinen bezeichnet man das Langzeit-Gasnitrieren als klassisches Nitrieren im Ammoniakstrom. Dieses Verfahren wurde bereits um 1910 – 1920 entwickelt und praktiziert. Eine Prozesssicherheit bzw. Reproduzierbarkeit, konnte allerdings erst mit dem Einzug moderner Anlagen- bzw. Ofentechnik realisiert werden. Die Prozesstemperatur beträgt 500°-520 °C, die Prozessdauer variiert zwischen 23h, 60h und 84h. Je länger die Teile im Ofen sind, umso tiefer also die Härteschicht (Nht = Nitrierhärteschicht).

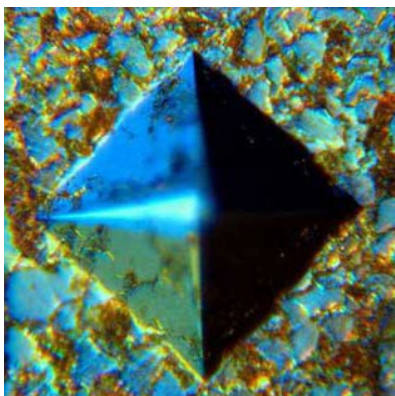
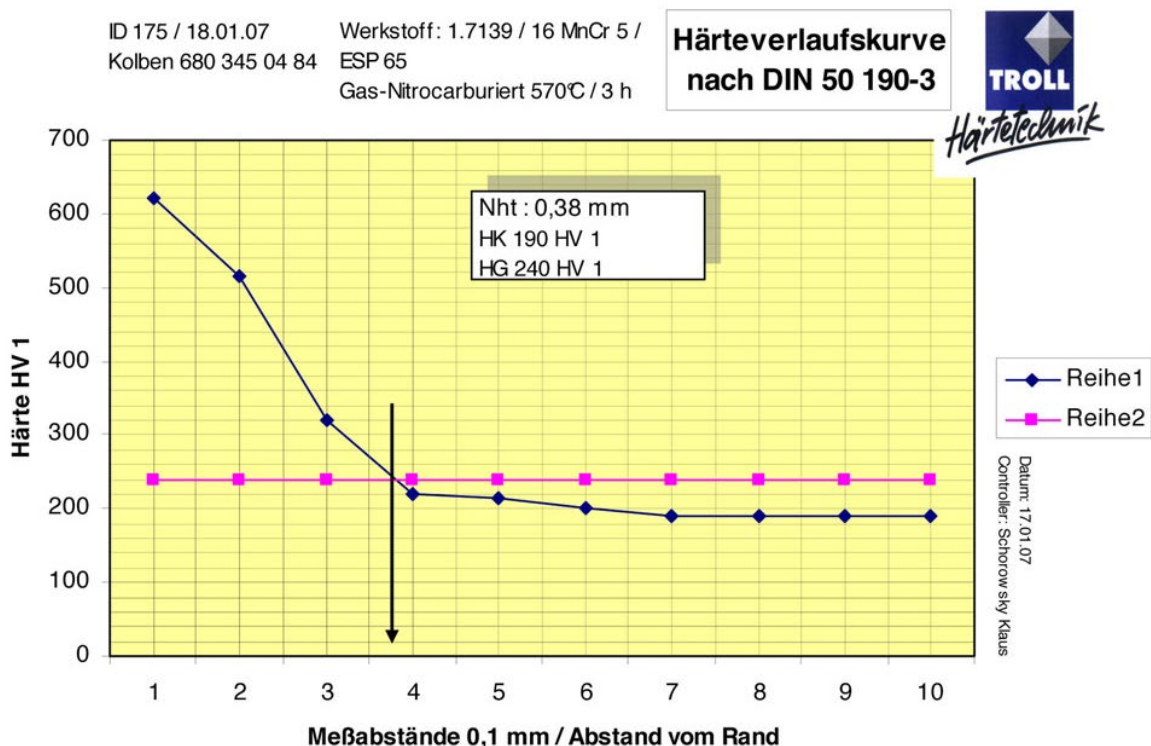
Die zu erreichende Härte ist vom Werkstoff abhängig, insbesondere die Legierungselemente und die Kernfestigkeit beeinflussen das Härteergebnis. Für diese Anwendungen wurden nun spezielle Nitrierstähle konzipiert, die die entsprechenden Legierungselemente wie Chrom (Cr), Aluminium (Al), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Molybdän (Mo) besitzen und im vergüteten Zustand eine Kernfestigkeit von ca. 1000 MPa (N/mm²) aufweisen. Mit diesen Stählen ist eine Härte von über 1000 HV (Härte nach Vickers) zu erreichen, bei einer Härtetiefe bis max. 0,7mm.

Beim Gasnitrieren wird die Werkstückoberfläche mit Stickstoff angereichert. Der Stickstoffspender ist Ammoniak. Bei einer Behandlungstemperatur von ca. 500 °C wird das Ammoniak teilweise aufgespalten und es entsteht u. a. atomarer Stickstoff, der in die Werkstückrandzone eindiffundiert und mit den vorhandenen Legierungselementen, Verbindungen eingeht. Diese Stickstoffverbindungen bzw. Nitridausscheidungen bewirken eine beträchtliche Härtesteigerung. Nach dem Nitrierprozess, der mehrere Tage dauern kann, werden die Werkstücke langsam abgekühlt.

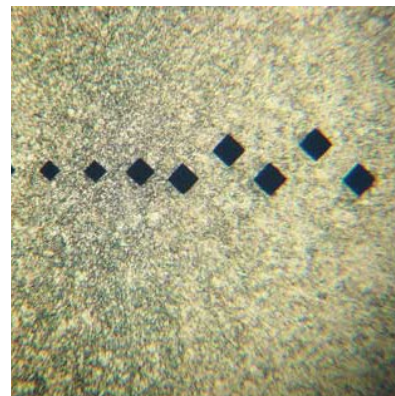
Ein Abschrecken ist nicht erforderlich. Aufgrund der relativ niedrigen Behandlungstemperatur, und durch das abschreckungsfreie Abkühlen, zeichnet sich das Verfahren durch seine sehr geringen Maßverzüge aus.



Wie an dem Diagramm der Härteverlaufskurve zu erkennen ist, ist die Härte, über die Härtetiefe gesehen, nicht gleich, sondern sinkt zum Kern hin ab. Das bedeutet, dass die höchste Härte direkt an der Oberfläche zu finden ist. Somit ist ein kontinuierlicher Spannungsabfall gegeben. Da die Spannungen Druckspannungen sind, wird die Dauerfestigkeit eines Bauteiles beträchtlich verbessert. Im Gegensatz zum Verchromen, denn hier entstehen Zugspannungen, die in der gesamten Schicht gleich sind (kein Härteabfall), einen abrupten Spannungsunterschied zum Grundmaterial aufweisen und somit die Dauerfestigkeitseigenschaften (Biege-wechselfestigkeit) eines Bauteiles reduzieren.



Härte nach Vickers / HV Diamant-
pyramide
kleiner Abdruck = hohe Härte
großer Abdruck = geringe Härte



Härtetiefe / Nitrierhärtetiefe Nht
Härteverlauf mit HV 1 Meßabstände
0,1mm im Querschliff



Gasnitrocarburieren (+oxidieren)

Beim Nitrieren entstehen generell zwei Schichten, direkt an der Reaktionsfläche des Bauteiles entsteht die sogenannte Verbindungsschicht (ca. 10–25 µm), darunter folgt die Diffusionsschicht. Das Langzeit-Gasnitrieren soll eine definierte *Diffusionsschicht* (Härteschicht Nht) erzielen, das Gasnitrocarburieren soll eine definierte *Verbindungsschicht* (VS) aufweisen. Hier hat die Diffusionsschicht eine gewisse Stützwirkung, damit der Spannungsunterschied (wie beim Verchromen) nicht zu extrem ist. Ansonsten könnten hier evtl. Abplatzungen oder ähnliche Effekte entstehen.

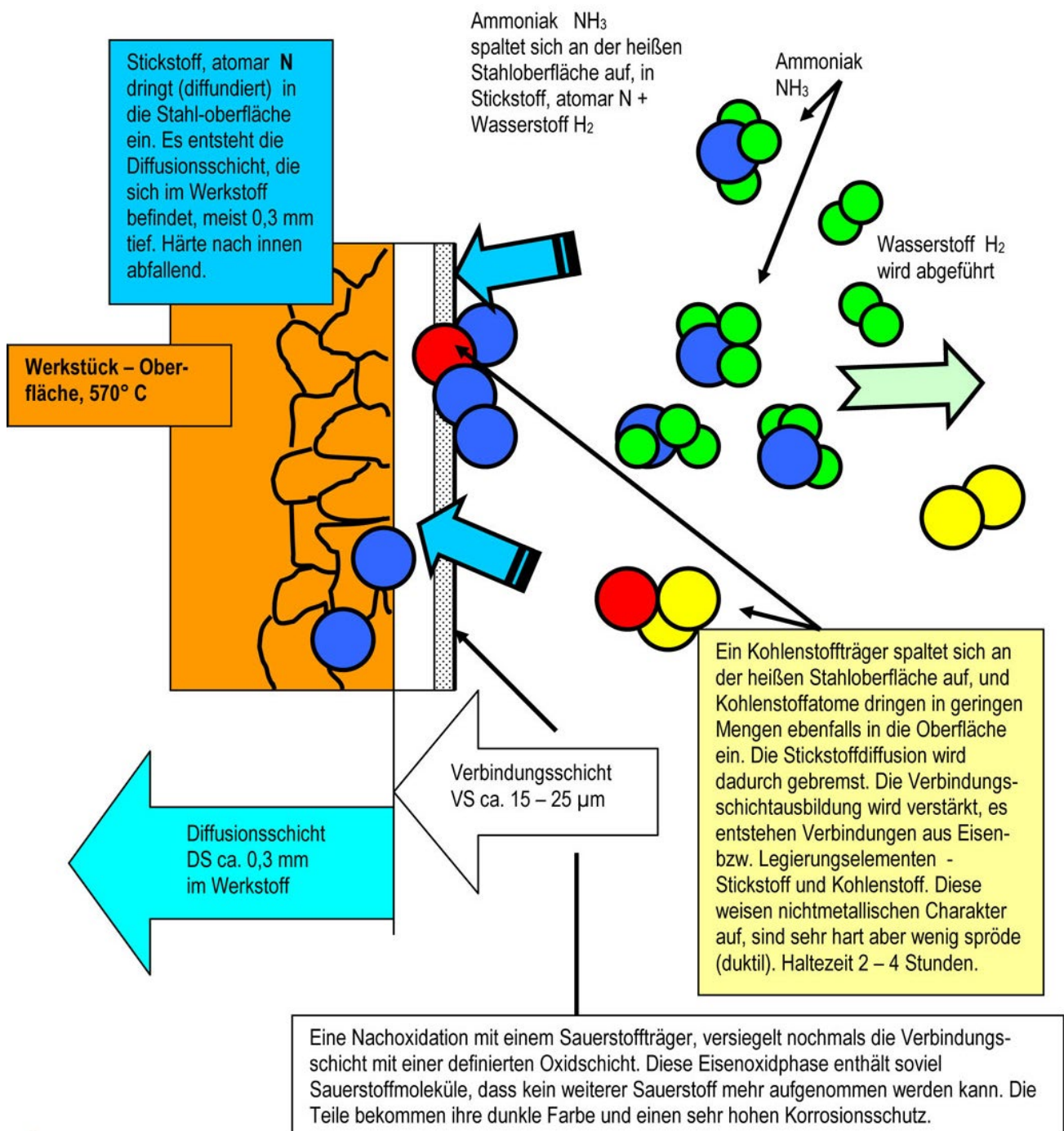
Nitrocarburieren + Oxidieren ist eine thermochemische Diffusionsbehandlung und ist als Verschleiß - und als Korrosionsschutz einer Bauteiloberfläche zu verstehen, insbesondere wenn diese mit tribologischen Verschleißmechanismen beansprucht wird (Adhäsion – Abrasion – Korrosion).

Das Nitrocarburieren + Oxidieren erzeugt, je nach Stahlqualität (auch GG, GGG / kein VA), eine anthrazitschwarze Oberfläche. Die Optik ist mit brünierten Oberflächen zu vergleichen. Die Oberflächenhärte steht in Abhängigkeit mit dem Werkstoff. Es können bis zu 1200 HV erreicht werden, obwohl die Schicht eine gute Duktilität aufweist (Abplatzverhalten). Der Korrosionsschutz kann mit ca. Faktor 3 x besser als Hartchrom definiert werden (Salzsprühtest ca. 160 – 240 h). Mit N+OX – Behandlung von mind. 250h bis zu 1000h. Verbessert werden außerdem die Dauerfestigkeit, die Gleiteigenschaften, adhäsive Verschleißfestigkeit (Neigung zu Kaltverschweißungen), Notlaufeigenschaften, Beständig gegen große Temperaturschwankungen auch im tief kalten Bereich. Die Schicht wächst aus dem Material und ist somit kein aufgetragener, zusätzlicher Werkstoff.

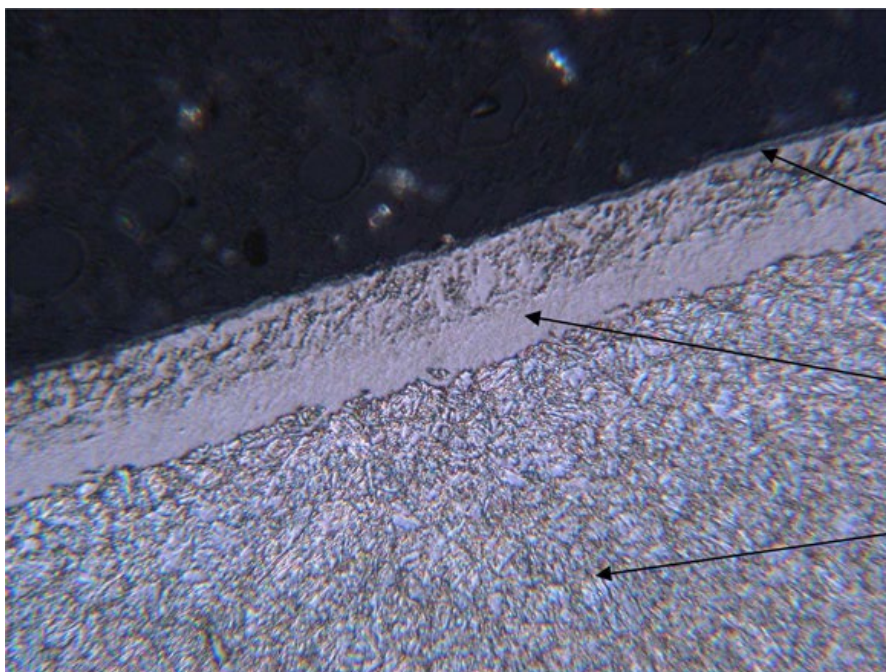
Durchführung des Prozesses

Das Nitrocarburieren + Oxidieren wird in Retortenöfen durchgeführt. Die Behandlungstemperatur beträgt ca. 570 °C. Es wird durch Ammoniakaufspaltung und Zuführung von Kohlenstoffatomen, ein Gasgemisch erzeugt, das in die Bauteiloberfläche eindiffundiert und dort chemische Verbindungen mit dem Grundmaterial bzw. mit vorhandenen Legierungselementen eingeht. Die entstehende Verbindungsschicht besteht somit aus Nitriden bzw. Carbonitriden (Stickstoff + Stickstoffkohlenstoff + Eisen + Legierungselemente). Diese Verbindungen weisen eine nichtmetallische Charakteristik auf. Die Dicke der Verbindungsschicht (VS) beträgt ca. 15–25 µm. Unter der VS entsteht die Diffusionsschicht, die Dicke beträgt ca. 0,3–0,4 mm.

Nach dem Nitrocarburierprozess, wird durch ein sauerstoffabgebendes Medium, die Verbindungsschicht, mit Eisenoxid versiegelt. Diese Eisenoxidphase ist mit so vielen Sauerstoffatomen angereichert, dass eine spätere Sauerstoffaufnahme durch reaktive Medien nicht mehr möglich ist. Nach der langsamen Abkühlung der Bauteile werden diese zusätzlich mit einem organischen Konservierungsmittel behandelt.



Da die Behandlung in der Gasphase erfolgt, ist die Schichtbildung sehr gleichmäßig, auch bei geometrisch schwierigen Partien, wie Sacklöchern, Gewindebohrungen, Spalten, usw. Das Verfahren wird seit 1986 in unserem Hause praktiziert und mit Erfolg als Alternativbehandlung für galvanische Schichten, Phosphatieren, Lackieren usw. eingesetzt. Das bedeutet eine echte Alternative für Stoffe, die gemäß der Altfahrzeugverordnung nicht mehr zulässig sind (Schwermetalle wie Zink, Chrom-VI, Blei, Cadmium). Die Reproduzierbarkeit ist durch den Einsatz von modernen Ofenanlagen und durch die jahrzehntelange Erfahrung mit diesem Verfahren äußerst kontinuierlich.



Gefügeaufnahme
Schliffbild
600 : 1 / 3% alk. HNO₃

Oxidschicht 2-3 µm

Verbindungsschicht VS
ca. 20 µm

Diffusionsschicht
Kernwerkstoff

Hier im Bild wurde ein Querschliff, einer nitrocarburierten und oxidierten Probe vorgenommen. Deutlich sind die Verbindungsschicht (VS) und die Oxidschicht zu erkennen. Die VS hat, durch ihren hohen Gehalt an Stickstoffverbindungen einen eher nichtmetallischen, fast schon einen keramischen Charakter. Aufgrund dieser Eigenschaften können Adhäsionskräfte (Kaltverschweißen) stark vermindert werden. Die Oxidschicht besteht aus hochgesättigten Eisenoxidverbindungen, der Sättigungsgrad ist so hoch, dass keine weiteren Sauerstoffmoleküle mehr aufgenommen werden können. Diese beiden Schichten verleihen den Bauteilen unter anderem einen extremen Korrosionsschutz. Die Härte in der VS beträgt bis ca. 1200 HV. Dieses Schichtsystem wird insbesondere für Bauteile eingesetzt, die einem tribologischen Mischverschleißmechanismus ausgesetzt sind (Adhäsion – Kaltverschweißungen, Abrasion – Schmirgeleffekt, Korrosion – Rostgefahr).



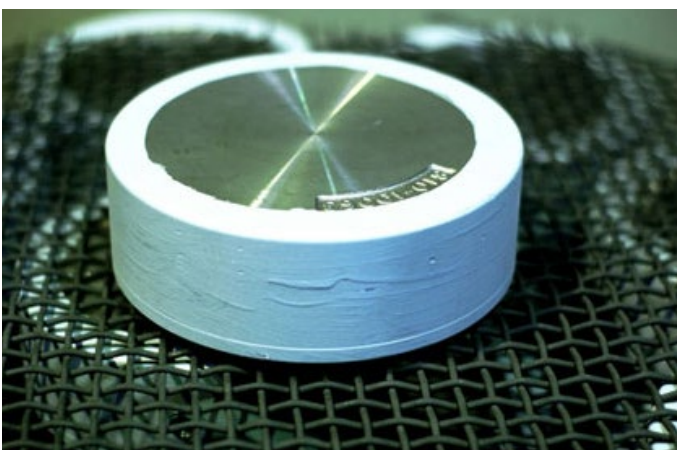
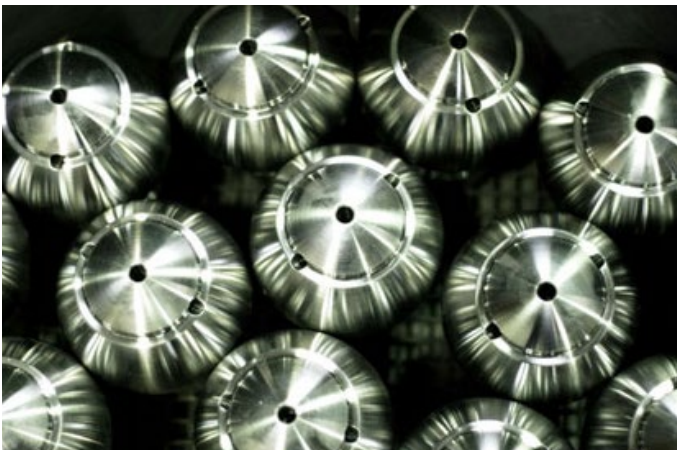
Diese Bilder zeigen den Freibewitterungsversuch einer Kolbenstange. Behandelt mit Gasnitrocarburieren (+oxidieren), mit N+OX Behandlung. Das Bauteil lag 5 Jahre in einer Wiese auf vermodertem Holz. Es sind keinerlei Anzeichen von Korrosion zu erkennen.

Fertigungsprozess, Nitrieranlagen und Besonderheiten

Das Langzeit-Gasnitrieren und das Nitrocarburieren (+oxidieren) wird in modernen, elektrisch beheizten Retorten-Schachtofenanlagen durchgeführt. Um eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können, sind die Ofenanlagen mit verschiedenen Thermo- und Gassensoren ausgestattet. Die Ofenanlagen sind alle prozessorgesteuert und geregelt.

Vor dem eigentlichen Nitrieren, müssen die Bauteile intensiv gereinigt werden, da der Prozess eine aktive Stahloberfläche der Bauteile benötigt. Dieses geschieht in Spritzreinigungsanlagen, die speziell für solche Einsatzfälle konzipiert wurden. Als Waschmittel werden neutrale, wasserbasierende Reiniger verwendet, die keine ökologisch kritischen Inhaltsstoffe aufweisen. Eine evtl. Passivierung der Oberfläche mit speziellen Konservierungsmitteln, sollte unterlassen werden. Eine Passivierung kann auch durch die spanende Fertigung entstehen, durch schlechte Kühlschmiermittel, durch eine schlechte Oberflächengüte (Schmieren des Werkstoffes) oder durch Verdichtungen der Oberfläche.

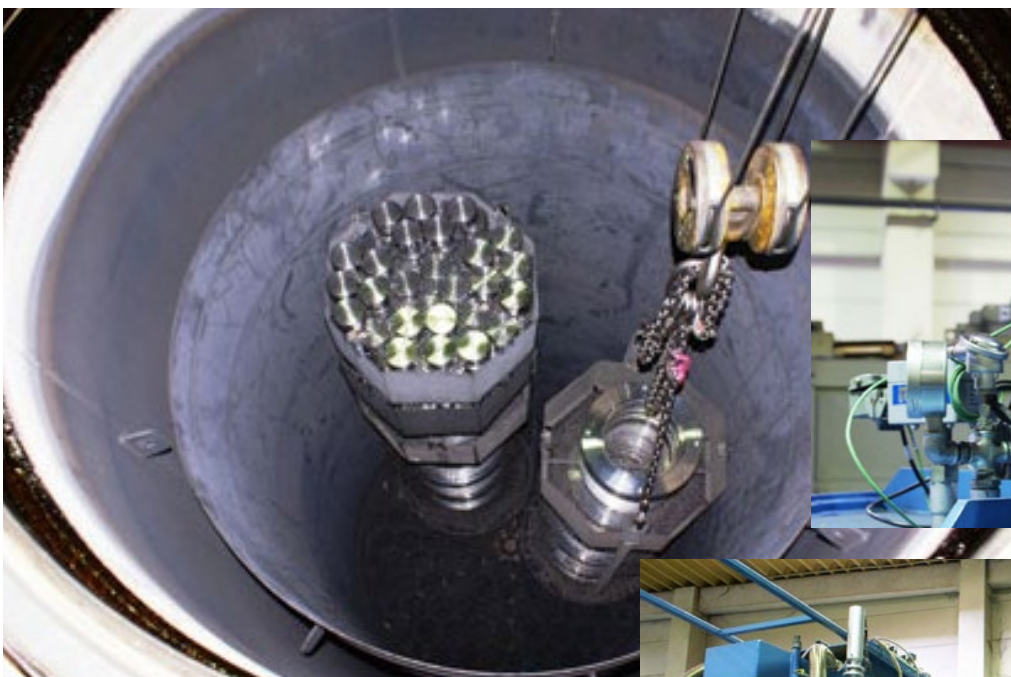
Durch den Einsatz von Nitrierschutzpasten, können auch relevante Partien an Bauteilen abgedeckt werden. Dieses ist z. B. bei Feingewinden, Schweißflächen oder Ähnlichem sinnvoll.



Chargierung, Intensiv-Reinigung, Abdecken von Partien



Prozessablauf für
Gasnitrocarburieren
+oxidieren, ca. 15h

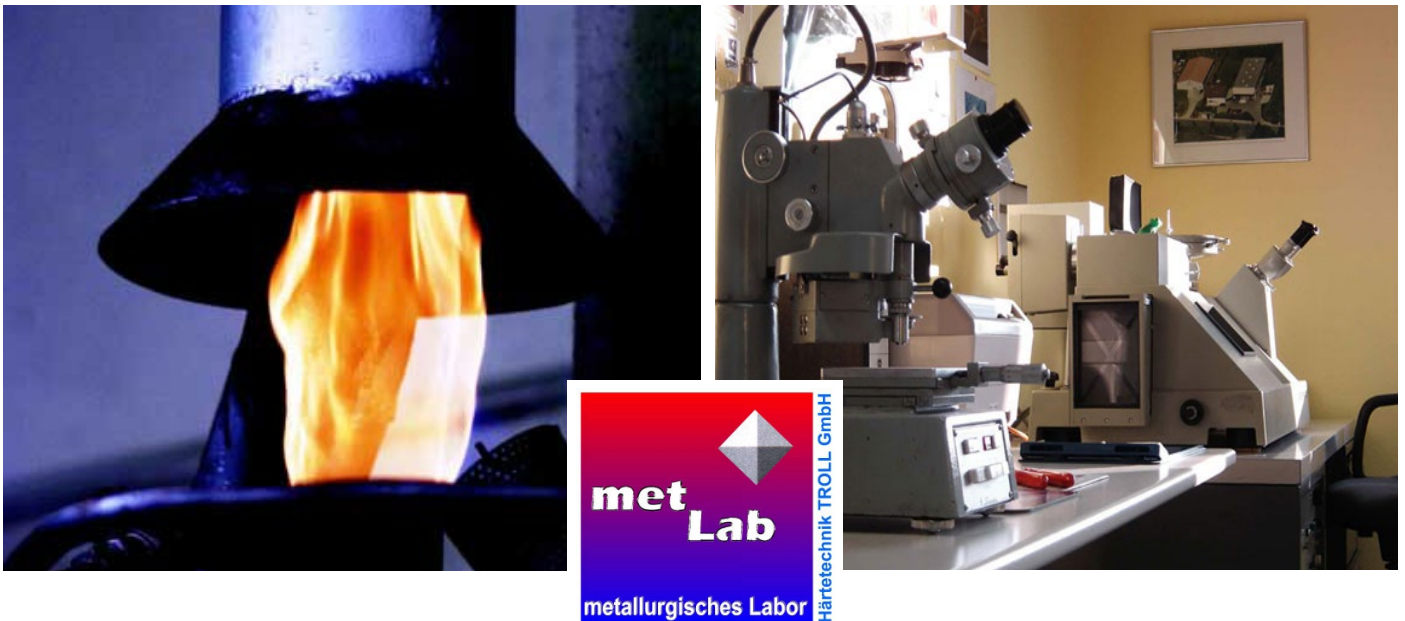


Einfahren in die Anlage und Ofenent-
nahme der Charge



Zurzeit behandeln wir ca. 30 Tonnen/Woche diverser Bauteile mit diesem Verfahren. Das Verfahren wird eingesetzt für Bauteile der Mobilhydraulik, Fahrzeugbau, PKW, NKW, Baumaschinen, Maschinenbau, Druckmaschinen, Anlagenbau, etc.

Weiterhin ist zu bemerken, dass beim Nitrieren im Gas, keine ökologisch bedenklichen Mittel (Salze, Cyanat, Cyanit, Abwässer, Dämpfe, Schlämme, Öle) eingesetzt werden müssen. Es entstehen keine Neutralisierungsabwässer und Altlasten. Es werden keine Ressourcen im eigentlichen Sinne angetastet. Das restliche Ammoniak wird zusammen mit den entstehenden Wasserstoffanteilen rückstandsfrei verbrannt.



Die Qualitätsüberwachung wird in einem eigenen metallurgischen Labor durchgeführt. In diesem Labor können metallografische Schliffe hergestellt werden, die an einem Auflichtmikroskop untersucht und dokumentiert werden. Weiterhin können Spektralanalysen, GDOES-Tiefenprofilanalysen, diverse Härtemessmethoden und Härteverlaufskurven zur Qualitätssicherung beitragen. Außerdem stehen wir unseren Kunden mit unserem Fachwissen und unserem metallurgischen Labor zur Verfügung. Hier werden diverse Schadensuntersuchungen, Reklamationen und Problemstellungen untersucht und dokumentiert.

In Verbindung mit Labor und Produktion werden Versuche durchgeführt, um unsere Nitriervarianten ständig zu verbessern und Kundenanforderungen zu optimieren. Wir sind beratend tätig und werden oftmals bereits in der Konstruktionsphase eines Bauteiles oder einer Baugruppe mit eingebunden. Wir sind nach der DIN EN ISO 9001-2015 zertifiziert (DEKRA) und mehrfach nach ISO TS 16949 auditiert.

Härtetechnik Troll GmbH

Am Heerbach 11
63857 Waldaschaff
Deutschland



+49 (0) 6095 99050 0 (Festnetz)
+49 (0) 6095 99050 25 (Fax)

info@troll-haertetechnik.de
www.haertetechnik-troll.de

Bei jeglichen wärmebehandlungs- und werkstofftechnischen Fragen oder Herausforderungen können Sie uns jederzeit kontaktieren und wir werden Ihnen Lösungsansätze unterbreiten.

Waldaschaff, 2025

Klaus Schorowsky
Technische Geschäftsführung

+49 (0) 6095 99050 13
info@troll-haertetechnik.de



Arbeitsgemeinschaft
Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e.V.

