Wechselwirkungen von Mikrogefüge und Plasmanitrierprozess und daraus resultierende Eigenschaften

Am Fachbereich Materialwissenschaften

an der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines Doctor rerum naturalis (Dr. rer. nat.)

eingereichte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl. Min. Jasmin Biehler

aus Ottweiler

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Günter Bräuer
Tag der Einreichung:	16.02.2016
Tag der mündlichen Prüfung:	25.04.2016

Darmstadt 2016

D17

Schriftenreihe des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe
(MPA + IfW): "Werkstofftechnologie"

Jasmin Biehler

Wechselwirkungen von Mikrogefüge und Plasmanitrierprozess und daraus resultierende Eigenschaften

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2016

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2016

Copyright Shaker Verlag 2016
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4558-1
ISSN 2363-779X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe, Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der Technischen Universität Darmstadt (IfW) und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt (MPA) im Kompetenzbereich Werkstoffanalytik in den Jahren 2011 bis 2015. An dieser Stelle möchte ich den verschiedenen Personen und Einrichtungen danken, die mich während meiner Studien unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner für die Schaffung der Voraussetzungen zur Durchführung der vorliegenden Arbeit, der damit verbundenen Möglichkeit zu meiner persönlichen wissenschaftlichen Weiterbildung und für die Möglichkeiten, meine Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen präsentieren zu können. Darüber hinaus möchte ich mich für die intensive Förderung und die mir übertragene Verantwortung bedanken. Ich danke für die Annahme des Hauptreferats der vorliegenden Arbeit sowie für die fruchtbare wissenschaftliche Diskussion und Betreuung. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Günter Bräuer der Technischen Universität Braunschweig für die Annahme des Koreferats der vorliegenden Dissertation.

Ausdrücklich danken möchte ich Herrn Dr.-Ing. Holger Hoche, Leiter des Kompetenzbereichs Werkstoffanalytik, für die langjährige, vertrauensvolle Zusammenarbeit, die fachliche Betreuung der vorliegenden Dissertation, die hilfreichen Diskussionen, meine wissenschaftliche Förderung sowie die angenehme Atmosphäre.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Günter Bräuer, Herrn Dipl.-Ing. Peter Kaestner, Frau Dipl.-Ing. Katharina Bunk, Herrn Dipl.-Wirtsch.-Ing. René Weirauch und Frau Dipl.-Phys. Antje Jung der Technischen Universität Braunschweig für die sehr gute Zusammenarbeit im Kooperationsprojekt bedanken. Ein weiterer Dank geht an Herrn Friedrich Haug des Instituts Dr. Foerster GmbH & Co. KG zur Durchführung der Messung der Sättigungsmagnetisierung sowie an Herrn Dr. Joachim Brötz und Herrn Jean-Christophe Jaud der Fachgruppe Strukturforschung, Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt zur Unterstützung bei Röntgenbeugungsexperimenten. Ich danke Frau Sylvia Naumann und Dr. rer. nat. Marc Herold der Firma Bühler PARTEC GmbH, sowie Frau Dr. Christine Jamin der Fachgruppe Dünne Schichten, Materialwissenschaften

der Technischen Universität Darmstadt zur Präparation und Bereitstellung der Ferrofluide. Ein großes Dankeschön gilt Frau Claudia Wasmund, Frau Ulrike Kunz, Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe und Herrn Dr.-Ing. Enrico Bruder der Physikalischen Metallkunde, Materialwissenschaften und Geomaterialwissenschaften, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt und Frau Monika Nellessen des Max-Planck-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf zur Unterstützung und Diskussion bei Probenpräparation, Messungen und Diskussion bezüglich elektrolytischem Ätzen, TEM und EBSD-Messungen. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Franz Josef Schuhmacher der Firma J. Becker Stahlbau GmbH zur Präparation der Proben bedanken. Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. phil. Alexander Naumann, Deutsches Institut für Internationale Pädagogische Forschung, Frankfurt und Herrn Prof. Dr. Hanno Gottschalk des Fachbereichs Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal für die Beratung statistischer Auswertemethoden. Weiterer Dank geht an Herrn Dipl.-Ing. Gerhard Tschopp zur Durchführung eines GD-OES-Vergleichsversuchs bezüglich Stickstoffmessungen an in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben und der Bereitstellung der Daten.

Dank sagen möchte ich auch allen Kolleginnen und Kollegen des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe, die mich bei meiner Arbeit fachlich unterstützt haben und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Besonders den Kollegen im Kompetenzbereich Werkstoffanalytik, Dr. rer. nat. Dominik Körber, Dr.-Ing. Casper Pusch, Dr.-Ing. Rainer Hill, Dipl.-Ing. Heiko Daum, Dipl.-Ing. Sören Trollst, Franziska Gollhardt, Heike Karpenstein, Dieter Mohr, Jutta Pleikies, Heidi Schweitzer, Petra Stehle, Meike Szabo, Thomas Weimar, Dipl.-Ing. Ingeborg Gärtner und Matthias Ringsdorf sowie den ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Rainer Landgrebe, Dr.-Ing. Andreas Fiedler und Dr.-Ing. Daniela Schwerdt möchte ich meinen Dank aussprechen. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. (FH) Andreas Delp zur Durchführung zahlreicher Korrosionstests und Herrn M. Sc. Markus König bei der Unterstützung der Härte- und Topographiemessungen. Ich möchte mich bei allen für die konstruktiven Gespräche und die Unterstützung bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei den z. T. ehemaligen Studentinnen und Studenten Annette Wegner, Jesus Gabriel Tajmani Bolognesi, Benjamin Juretzka, Olga Kerbs, Hassan Choker, Janek Zindler, Eric-Oke Hansen, Lukas Maximilian Riemer, Miro Lander, Lukas Schild, Timo Kaiser und Christina Schmied bedanken, die mich durch ihre Tätigkeiten tatkräftig

bei der vorliegenden Arbeit unterstützt haben. Ebenso danke ich den Studentinnen und Studenten Olga Kerbs, Lukas Maximilian Riemer, Maximilian Held und Tim Böttcher zur Anfertigung ihrer Bachelorarbeit in diesem Projekt, die durch ihre fleißige Arbeit und Diskussionen das Projekt bereichert haben. Weiterhin danke ich allen z. T. ehemaligen Auszubildenden Christoph Baum, Sascha Stelljes, Wladislaw Schmidt, Dennis Denisov, Stefan Daab, Sascha Krüger und Lena Deuker.

Groß-Gerau, 15.02.2016

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis IV
1 Einleitung 7
2 Stand der Forschung 10

2.1 Austenit 10
2.2 Kaltumformung und Martensitbildung 11
2.3 Nitrierprozesse 15
2.4 Nitriertemperatur und Ausscheidungskinetik 20
2.5 Ausbildung der S-Phase und Mikrostruktur 23
2.6 Resultierende Eigenschaften 36

3 Motivation und Zielsetzung 43
4 Angewandte Methoden und Durchführung 48

4.1 Probenherstellung 48
4.2 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und metallographische Präparation 49
4.3 Härtemessungen 50
4.4 Röntgenbeugung 51
4.5 Sättigungsmagnetisierung 53
4.6 Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Elektronenrückstreubeugung 54
4.7 Bestimmung der Phasengehalte 55
4.8 Transmissionselektronenmikroskopie 56
4.9 Glimmentladungsspektroskopie 57
4.10 Topographiemessungen 58
4.11 Salzsprühnebeltest 59
4.12 Potentiodynamische Polarisation 59
4.13 Korrosionsinitiierung 61
4.14 Statistische Auswertung 61

5 Ergebnisse und Auswertungen der Untersuchungen 66

5.1 Werkstoffe und Probenmatrix 66
5.2 Ergebnisse der Gefügeuntersuchung 67
5.3 Ergebnisse und Auswertung der lichtmikroskopisch bestimmten Nitriertiefe 74
5.4 Ergebnisse der Phasengehaltsbestimmung 78
5.4.1 Röntgenographische Phasenbestimmung an nicht-nitrierten Proben 78

5.4.2 Quantifizierung der Phasengehalte an nicht-nitrierten Proben 79
5.4.3 Phasenidentifizierung an plasmanitrierten Proben 84
5.4.4 Fazit der Phasenbestimmung 86
5.5 Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen 87
5.5.1 Ergebnisse und Auswertung der Mikrostruktur anhand röntgenographischer Untersuchungen an nicht-nitrierten Proben 87
5.5.2 Ergebnisse und Auswertung der Textur- und Mikrostruktur-Untersuchungen an nicht-nitrierten Proben mittels EBSD und TEM 89
5.5.3 Fazit der Textur-und Mikrostruktur-Untersuchungen an nicht-nitrierten Proben mittels EBSD und TEM 97
5.5.4 Ergebnisse und Auswertung der Mikrostruktur anhand röntgenographischer und TEM-Untersuchungen an nitrierten Proben 98
5.5.5 Fazit der röntgenographischen und TEM-Untersuchungen und Auswertungen 105
5.5.6 Ergebnisse und Auswertung der Textur-und Mikrostruktur-Untersuchungen an nitrierten Proben mittels EBSD 106
5.5.7 Fazit der Textur-und Mikrostruktur-Untersuchungen an nitrierten Proben 114
5.5.8 Ergebnisse und Auswertung der Mikrostruktur einer lösungsgeglühten-gestrahlten und plasmanitrierten Probe mittels EBSD 114
5.5.9 Verifizierung des Plasmanitriereinflusses auf die Textur mittels EBSD 117
5.5.10 Ergebnisse kombinierter Textur- und Elementanalysen an nitrierten Oberflächen 120
5.6 Ergebnisse der Stickstoffgehalte und der Oberflächenbeschaffenheit 125
5.6.1 Messung und Auswertung der Stickstoffgehalte mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie 125
5.6.2 Topographiebestimmung und Abhängigkeit des Stickstoffgehalts 131
5.7 Darstellung und Auswertung der Härtemessungen 134
5.8 Korrosion 139
5.8.1 Ergebnisse und Auswertung des Salzsprühnebeltests 140
5.8.2 Ergebnisse und Auswertung der potentio-dynamischen Polarisation in 5% NaCl-Lösung 144
5.8.3 Vergleich der beiden Korrosionsmessungen und Fazit 151
5.8.4 Ergebnis und Auswertung der Korrosionsinitiierungen 152

6 Diskusion 156

6.1 Gefügeeigenschaften und Phasenumwandlung 157
6.2 Korngrößen 161

6.3 Mikrogefüge und Textur ... 163
6.4 Stickstoffgehalte und Nitriertiefe ... 167
6.5 Resultierende Eigenschaften ... 175
6.6 Fazit ... 178

7 Zusammenfassung und Ausblick ... 180

7.1 Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit ... 180
7.2 Ausblick ... 183

8 Abbildungsverzeichnis ... 186
9 Tabellenverzeichnis ... 193
10 Literaturverzeichnis ... 195
11 Anhang ... 210
Anhang A Gefügeaufnahmen ... 210
Anhang B Bestimmung der Nitriertiefe ... 225
Anhang C Statistische Berechnung der Nitriertiefe ... 227
Anhang D Röntgendiffraktogramme und Auswertungen ... 239
Anhang E Atomradien ... 247
Anhang F Phasengehalte aus EBSD-Messungen ... 248
Anhang G Texturkarten aus EBSD-Messungen ... 253
Anhang H Mikrostruktur aus EBSD-Messungen ... 269
Anhang I Kombinierte EBSD- und EDX-Messungen ... 273
Anhang J Elementtiefenverläufe ... 274
Anhang K Topographie-Messungen ... 287
Anhang L Spotmessungen mittels EBSD ... 290
Anhang M Härtemessungen ... 291
Anhang N Statistische Berechnung der Oberflächenhärte ... 294
Anhang O Ergebnisse des Salzsprühnebeltests ... 299
Anhang P Ergebnisse der potentio-dynamischen Polarisation ... 313
Anhang Q Statistische Auswertung der potentio-dynamischen Polarisation ... 327
Anhang R Korrosionsinitiierung ... 333
Lebenslauf ... 334
Publikationsliste ... 335

Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Textabkürzungen

α	Vegard'sche Konstante
α_N	ausgedehnter Martensit
α_{PN370}	Vegard'sche Konstante berechnet für Prozess PN370
α_{PN420}	Vegard'sche Konstante berechnet für Prozess PN420
α_{ST}	Stapelfehlerdichte
γ_M	m-Phase (auch S-Phase)
γ_N	ausgedehnter Austenit (auch S-Phase)
γ_{00}	Intercept der statistischen Berechnung
γ_{0k}	Regressionsgewicht für den k-ten Bearbeitungszustand auf das Messergebnis
θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
φ	Umformgrad
a_A	Gitterparameter Austenit
$a_{A(hkl)}$	Gitterparameter Austenit für Reflex (hkl)
A_{hkl}	Anisotropie- bzw. Orientierungsfaktor
a_{hkl}	Gitterparameter für Reflex (hkl)
a_{ideal}	berechneter, idealer Gitterparameter
a_N	Gitterparameter S-Phase
A(hkl)	Austenitreflex (hkl)
a_S	Gitterparameter S-Phase
$a_{S(hkl)}$	Gitterparameter S-Phase für Reflex (hkl)
ASTM	American Society for Testing and Material
at.-%	Atomprozent
B	Halbwertsbreite
C	Kohlenstoff (Element)
c	Konzentration allgemein
$C_{max.}$	lokales Kohlenstoffmaximum der GD-OES-Messungen
c_N	Konzentration Stickstoff
Cr	Chrom (Element)
D	Diffusionskoeffizient
DC	Gleichstrom (direct current)
DIN	Deutsches Institut für Normung
d_N	Nitriertiefe
E<hkl>	E-Modul in Richtung <hkl>
E_A	Aktivierungsenergie
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (Electron BackScattered Diffraction)
E_{DBP}	Durchbruchpotential
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_{FKP}	freies Korrosionspotential
EN	Europäische Norm
-f	gefräste Oberfläche (Bearbeitungszustand)
F	Teilchenstromdichte

F^-	Fluoridionen
Fe	Eisen (Element)
FES	Funkenemissionsspektroskopie
G	scheinbare Korngröße
GBE	grain boundary engineering
GD-OES	Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)
Gew.-%	Gewichtsprozent
H<hkl>	Härteanisotropie in Richtung <hkl>
HF	Flusssäure
hkl	Miller'sche Indices
I_{Fin}	Stromdichte am Endwert bei 1200 mV_H
II	Ionenimplantation
IPAP	Intensified Plasma-Assisted Process
IPF	Inverse Polfigur
ISO	International Organization for Standardization
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k. A.	keine Angabe (Wert nicht ermittelt)
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
KSCN	Kaliumthiocyanat
L	Dicke oder Länge
L0	ursprüngliche Dicke oder Länge (vor einer Bearbeitung)
-LG	lösungsgeglüht (Bearbeitungszustand)
LM	Lichtmikroskopisch
M_6C	allgemeine Formel eines Karbids mit M = Metallatom
$M_{23}C_6$	allgemeine Formel eines Karbids mit M = Metallatom
mas.-%	Massenprozent
M(hkl)	Martensitreflex (hkl)
Mn	Mangan (Element)
Mo	Molybdän (Element)
Ni	Nickel (Element)
nPN	nicht-plasmanitriert
P	Phosphor (Element)
-p	polierte Oberfläche (Bearbeitungszustand)
PF	Polfigur
PIII/ PI^3	Plasma-Immersions-Ionenimplantation
PN	Plasmanitrieren
-PN370	plasmanitriert bei 370 °C/ 16 h (Bearbeitungszustand)
-PN420	plasmanitriert bei 420 °C/ 6 h (Bearbeitungszustand)
R	Gaskonstante
$R_{(hkl)}$	Reflexverschiebung für Reflex (hkl)
REM	Rasterelektronenmikroskop
r	Radius
r_C	Radius Kohlenstoffatom
r_L	Radius einer Oktaederlücke im Gitter

r_{LA}	Radius der Oktaederlücke im Austenit
r_{LS}	Radius der Oktaederlücke in S-Phase
r_{MK}	Atomradius Mischkristall
r_N	Radius Stickstoffatom
S	Schwefel (Element)
-s	gestrahlte Oberfläche (Bearbeitungszustand)
S(hkl)	S-Phasenreflex (hkl)
Si	Silizium (Element)
t	Zeit
T	Temperatur
TA	thermisch ausgelagert
-TA370	thermisch ausgelagert bei 370 °C/ 16 h/ Luft (Bearbeitungszustand)
-TA420	thermisch ausgelagert bei 420 °C/ 6 h/ Luft (Bearbeitungszustand)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
trz	tetragonal-raumzentriert
-% UG	Prozent Umformgrad (Bearbeitungszustand)
X0, Y0, Z0	Koordinatensystem des Rasterelektronenmikroskops
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
XPS	Röntgenphotonenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
Y_{ij}	abhängige Variable der statistischen Berechnung
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional