

Stefan Pintoiu

**Untersuchungen zum Bildungs- und  
Wachstumsmechanismus von mehrphasigen  
Chrom-Carbidschichten im Pulververfahren  
auf Stahl**



Herbert Utz Verlag · München

## Werkstoffwissenschaften



Zugl.: Diss., Dresden, Techn. Univ., 2017

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.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2017

ISBN 978-3-8316-4652-4

Printed in EU  
Herbert Utz Verlag GmbH, München  
089-277791-00 · [www.utzverlag.de](http://www.utzverlag.de)

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	13
2	Stand der Technik	15
2.1	Aufbau von Chromierschichten	15
2.2	Thermodynamik der Chromdiffusionsreaktion	20
2.3	Einfluss der Stahlzusammensetzung beim Chromieren	24
2.4	Mechanische Eigenschaften	25
2.4.1	Haftfestigkeit	26
2.4.2	Härte, Zähigkeit	26
2.4.3	Elastizitätsmodul	26
2.5	Korrosionseigenschaften von Chromierschichten	27
2.6	Phasendiagramme	27
2.7	Kristallstrukturen, Netzebenenabstände und Gitterparameter	31
3	Experimentelle Untersuchungen	39
3.1	Eingesetzte Werkstoffe und Probenformen	39
3.2	Chromierprozess	40
3.3	Untersuchungsmethoden	42
3.3.1	Metallographische Untersuchungen	42
3.3.2	Rasterelektronenmikroskopische (REM/EDX) Untersuchungen	43
3.3.3	Härtemessungen	44
3.3.4	Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Phasenanalyse	44
3.3.5	Eigenspannungsanalyse	48
3.3.6	Messung der Konzentrationsprofile – GDOS-Untersuchung	53
3.3.7	Untersuchungen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde	54
3.3.8	Mikrobeugungsuntersuchungen	55
3.3.9	Rauheits-Untersuchungen	56
4	V Versuchsergebnisse	57
4.1	Behandlungsdauer 1,5h	58

4. 1. 1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	58
4. 1. 2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	61
4. 1. 3	Röntgenographische Phasenanalyse zur Charakterisierung der Chromcarbidschichten an Rundproben bei einer Chromierzeit von 1,5h	66
4. 2	Behandlungsdauer 3,0h: Lichtmikroskopische Untersuchungen	74
4. 3	Behandlungsdauer 5,0h: Lichtmikroskopische Untersuchung	77
4. 4	Behandlungsdauer 7,0h: Lichtmikroskopische Untersuchung	79
4. 5	Phasenwachstum an chromierten Rundproben während des dynamischen und statischen Prozesses	81
4. 5. 1	Dynamisches Verfahren	81
4. 5. 2	Statisches Verfahren	85
4. 6	Eigenspannungsanalyse der Chromcarbidschichten	89
4. 7	GDOS-Tiefenprofilanalyse	92
4. 7. 1	Tiefenprofilanalysen nach 1,5h Behandlung	94
4. 7. 2	Tiefenprofilanalysen nach 3,0h Behandlung	96
4. 7. 3	Tiefenprofilanalysen nach 5,0h Behandlung	99
4. 7. 4	Tiefenprofilanalysen nach 7,0h Behandlung	101
4. 8	Wachstumsrichtung der Chromcarbidschichten	104
5	Schlussfolgerung aus den Experimenten	107
5. 1	Schichtwachstum in der Anfangsphase und Schichtaufbau beim Chromieren	107
5. 2	Schichtwachstum und Schichtkonfiguration in Abhängigkeit von Chromierdauer	108
6	Fehler bei der Bildung der Chromcarbidschichten	117
6. 1	Unvollständige Bildung der Chromcarbidschichten – hell- glänzende Flecken	117
6. 1. 1	Mikroskopische Untersuchung	118
6. 1. 2	Untersuchungen mittels Elektronenstrahl- Mikroanalyse und analytischer Rasterelektronen- Mikroskopie	120
6. 1. 3	Röntgenographische Phasenanalyse mit hoher lokaler Auflösung	128

6. 1. 4	GDOS-Untersuchung der fehlerhaften Schichten	133
6. 1. 5	Rauheitsmessung	140
6. 1. 6	Härteprüfung der Chromcarbidschichten im Nanobereich	145
6. 1. 7	Diskussion der Untersuchungsergebnisse und Ursachen für Schichtbildungsfehler	149
6. 1. 8	Maßnahmen zur Vermeidung des Fehlers „unvollständige Schichtbildung“	151
6. 2	Trennmittleinlagerungen in der Chromcarbidschicht	151
6. 2. 1	Erscheinungsform und Ursachen	151
6. 2. 2	Maßnahmen zur Vermeidung von Trennmittleinlagerungen	154
6. 3	Ansinterungen von Ferrochrompartikeln auf Chromcarbidschichten	154
6. 3. 1	Erscheinungsform und Ursachen	154
6. 3. 2	Maßnahmen zur Vermeidung von Ansinterungen	159
6. 4	Umwandlungen der Chromcarbidschichten unter Einfluss des Härtemediums	159
6. 4. 1	Erscheinungsform und Ursachen	159
6. 4. 2	Maßnahmen zur Vermeidung der Fehler	168
6. 5	Mechanische Abplatzungen der Carbidschichten	169
6. 5. 1	Erscheinungsform und Ursachen	169
6. 5. 2	Maßnahmen zur Vermeidung von Abplatzungen	171
7	Zusammenfassung	173
8	Literaturverzeichnis	179
9	Abbildungsverzeichnis	183
10	Tabellenverzeichnis	189
11	Anhang	191
11. 1	Anhang 1	191
11. 1. 1	Schichtwachstum der Chromcarbide auf Rundproben nach 1,5; 3,0; 5,0 und 7 h	191
11. 1. 2	Schichtwachstum der Chromcarbide auf Flachproben nach 1,5; 3,0; 5,0 und 7 h	194
11. 2	Anhang 2	197
11. 2. 1	Schichtdickenmessungen an Rundproben	197
11. 2. 2	Schichtdickenmessungen an Flachproben	206

11.3	Anhang 3	215
11.3.1	EDX-Spektren auf Rundproben aus 51CrV4 nach 1,5h Behandlung	215
11.3.2	EDX-Spektren auf Rundproben aus 61CrSiV5 nach 1,5h Behandlung	218
11.3.3	EDX-Spektren auf Rundproben aus C60E nach 1,5h Behandlung	221
11.4	Anhang 4	224
11.4.1	Rasterelektronische Aufnahmen der Chromcarbidschichten nach 3 h Behandlung	224
11.5	Anhang 5	226
11.5.1	GDOS-Tiefenprofilanalysen an chromierten Flachproben	226
11.6	Anhang 6	242
11.6.1	GDOS-Tiefenprofilvergleiche	242

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Vor dem Hintergrund drohender Rohstoffverknappung und in Anbetracht der hohen volkswirtschaftlichen Verluste durch Verschleiß und Korrosion kommt der funktionellen Beschichtung zur Verhinderung oder Verminderung dieser Schäden eine steigende Bedeutung zu (1). Durch Reibung und Verschleiß entstehen den jeweiligen Volkswirtschaften der Industrieländer jährliche Verluste in Höhe von etwa 5 % des Bruttosozialproduktes; das bedeutet für Deutschland ca. 35 Milliarden Euro / Jahr (2). Durch konsequentes Umsetzen des bereits vorhandenen tribologischen Wissens könnten lt. Schätzungen ca. 5 Milliarden Euro / Jahr eingespart werden. Durch weitere tribologische Forschung kann dieses Sparpotential noch gesteigert werden. Die verstärkte Berücksichtigung tribologischer Kenntnisse bewirkt beträchtliche Einsparungen bei Energie- und Materialeinsatz, Produktion und Instandhaltung. Energie- und Rohstoffressourcen werden geschont, Umweltschäden vermieden und der Arbeitsschutz verbessert.

Durch die Beschichtung eines Maschinenbauteils wird meist der Grundsatz der Aufgabenteilung angewandt. Dabei sollen vom Grundwerkstoff die Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften erfüllt werden, während die Schicht den Anforderungen hinsichtlich des Korrosions- und Verschleißschutzes genügen muss, aber auch dekorative Funktion besitzen kann (3).

Die mittels verschiedenster physikalischer oder chemischer Verfahren auf das Werkstück aufgetragenen dünnen Schichten optimieren die im Einsatz geforderten Eigenschaften. Die Einsatzzeit von Bauteilen wird verlängert, indem der Verschleiß beträchtlich reduziert wird. Schichten schützen vor Korrosion und verringern die Reibung.

Bauteile und Werkzeuge können durch unterschiedliche Verfahren beschichtet werden, zu denen u. a. die Verfahren der Galvanotechnik, die Diffusions-, CVD- und PVD-Verfahren, das thermische Spritzen, das Aufschmelzen und das Plattieren gehören.

Durch die Eindiffusion von Atomen eines oder mehrerer Elemente in Werkstoffoberflächen können deren Eigenschaften gezielt bestimmten Anforderungen angepasst werden. Ein hervorstechendes Merkmal, als Ergebnis dieser Eindiffusion, ist die starke Zunahme der Härte der Oberflächen. Hierüber gibt es in der Literatur sehr viele Beispiele. Eine besondere Rolle spielt dabei das Element Cr, das durch seine Eindiffusion zu einer enormen Verbesserung der Eigenschaften der Werkstoffoberfläche und damit des gesamten Bauteils führt. Das betrifft die Härte, Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und die tribologischen Eigenschaften. So

können z. B. auf Stählen Carbid-Schichten erzeugt werden, die eine außerordentlich hohe Härte ausweisen und im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert werden.

Unter den Beschichtungsverfahren ist die Aufbringung von Cr-Schichten heute das gebräuchlichste Beschichtungsverfahren. Der Prozess der Cr-Aufbringung durch Eindiffusion unterscheidet sich wesentlich von der Cr-Abscheidung auf galvanischem Wege. Betrachtet man den Stand der Technik, so ist festzustellen, dass eine Vielfalt von Veröffentlichungen zum Thema Diffusionsbeschichtung vorliegt. All diese Veröffentlichungen gehen jedoch nicht auf die Technologie der Herstellung in dem Maße ein, die zur Vermeidung von Fehlern in der Schicht notwendig wären. Die Fehler in der Schichtbildung bringen einen erheblichen Nachteil mit sich, wenn sich die Bauelemente im Einsatz befinden. Sie führen nämlich zu vorzeitigem Ausfall oder erreichen nicht die geforderten Eigenschaften.

Deshalb ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, komplexe Cr-Carbidschichten unter produktionsnahen Bedingungen herzustellen und deren Eigenschaften entscheidend zu verbessern. Dabei kommt es auf solche wichtige Kenngrößen wie Schichtdicke, Oberflächenstruktur, Konzentrationsverteilung in der Schicht und im Grundwerkstoff, Härte und Rauheitswerten, den Aufbau und die Reihenfolge der Schichten an. Damit ist ersichtlich, dass die Thematik sehr umfangreich ist und zur Bearbeitung Fachwissen aus unterschiedlichen Gebieten der Werkstofftechnik benötigt wird. Als Beispiel kann aufgeführt werden, dass es notwendig ist die Komplexität der Schichten, d. h. den Aufbau und die Reihenfolge der sich bildenden intermetallischen Phasen zu charakterisieren und einen Vergleich zwischen verschiedenen Herstellungsprozessen durchzuführen, um die optimale Technologie zu erarbeiten.

Als Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist es wichtig, die theoretische Betrachtung zur Thermodynamik und Reaktionsmechanismus anzustellen und aus den experimentellen Beschichtungs Vorgängen Schlussfolgerungen zu ziehen, die für die Praxis relevant sind.

## Werkstoffwissenschaften

- Stefan Pintoiu: **Untersuchungen zum Bildungs- und Wachstumsmechanismus von mehrphasigen Chrom-Carbidschichten im Pulververfahren auf Stahl**  
2017 · 264 Seiten · ISBN 978-3-8316-4652-4
- Jie Fang: **Cyclic plasticity modeling and multiaxial fatigue assessment for an austenitic steel**  
2015 · 152 Seiten · ISBN 978-3-8316-4484-1
- Hans Haindl: **Einfluß der Fertigungsparameter der Haftschiicht auf die Lebensdauer keramischer Wärmedämmschichtsysteme** · frühere Ausgabe: ISBN 978-3-89675-313-7 · 2., unveränderte Neuauflage  
2014 · 150 Seiten · ISBN 978-3-8316-8036-8
- Oliver Göb: **Farbausbildungen und optische Inhomogenitäten beim Gasdrucksintern von Siliciumnitridkeramiken** · frühere Auflage mit ISBN 978-3-8316-0041-0 · unveränderte Neuauflage  
2013 · 152 Seiten · ISBN 978-3-8316-8022-1
- Stephan L. Schmitt: **Einfluß von Betaung und Feuchteadsorption auf die Zuverlässigkeit elektronischer Baugruppen** · frühere Ausgabe: ISBN 978-3-89675-651-0 · 2., unveränderte Auflage  
2013 · 138 Seiten · ISBN 978-3-8316-8020-7
- Franz Bäumel: **Werkstoffgerechte Auslegung und Festigkeitsnachweis für Verbrennungsmotorkolben aus Mesophasenkohlenstoff**  
2001 · 127 Seiten · ISBN 978-3-8316-0062-5
- Thomas Neff: **Lochleibung von Polymeren**  
2001 · 150 Seiten · ISBN 978-3-8316-0013-7
- Marc Haltrich: **Si-C-B-N-Schichten aus der Gasphase**  
1999 · 120 Seiten · ISBN 978-3-89675-627-5
- Josef Mittermeier: **Werkstoffkundliche Untersuchungen und Finite Elemente Analyse von vollkeramischen Zahnklebebrücken**  
1999 · 123 Seiten · ISBN 978-3-89675-488-2
- Lutz Morgenroth: **Zum Einfluß von Schädigung auf die Gasdurchlässigkeit faserverstärkter Kunststoffe**  
1999 · 114 Seiten · ISBN 978-3-89675-484-4
- Heike Bommer: **Kathodischer Korrosionsschutz von Magnesium-Werkstoffen durch neue Magnesium-Legierungen**  
1998 · 120 Seiten · ISBN 978-3-89675-461-5
- Hans-Peter Lang: **Strukturuntersuchungen an epitaktisch abgeschiedenen SiC-Schichten**  
1998 · 143 Seiten · ISBN 978-3-89675-368-7

Erhältlich im Buchhandel oder direkt beim Verlag:  
Herbert Utz Verlag GmbH, München  
089-277791-00 · info@utzverlag.de

Gesamtverzeichnis mit mehr als 3000 lieferbaren Titeln: [www.utzverlag.de](http://www.utzverlag.de)

