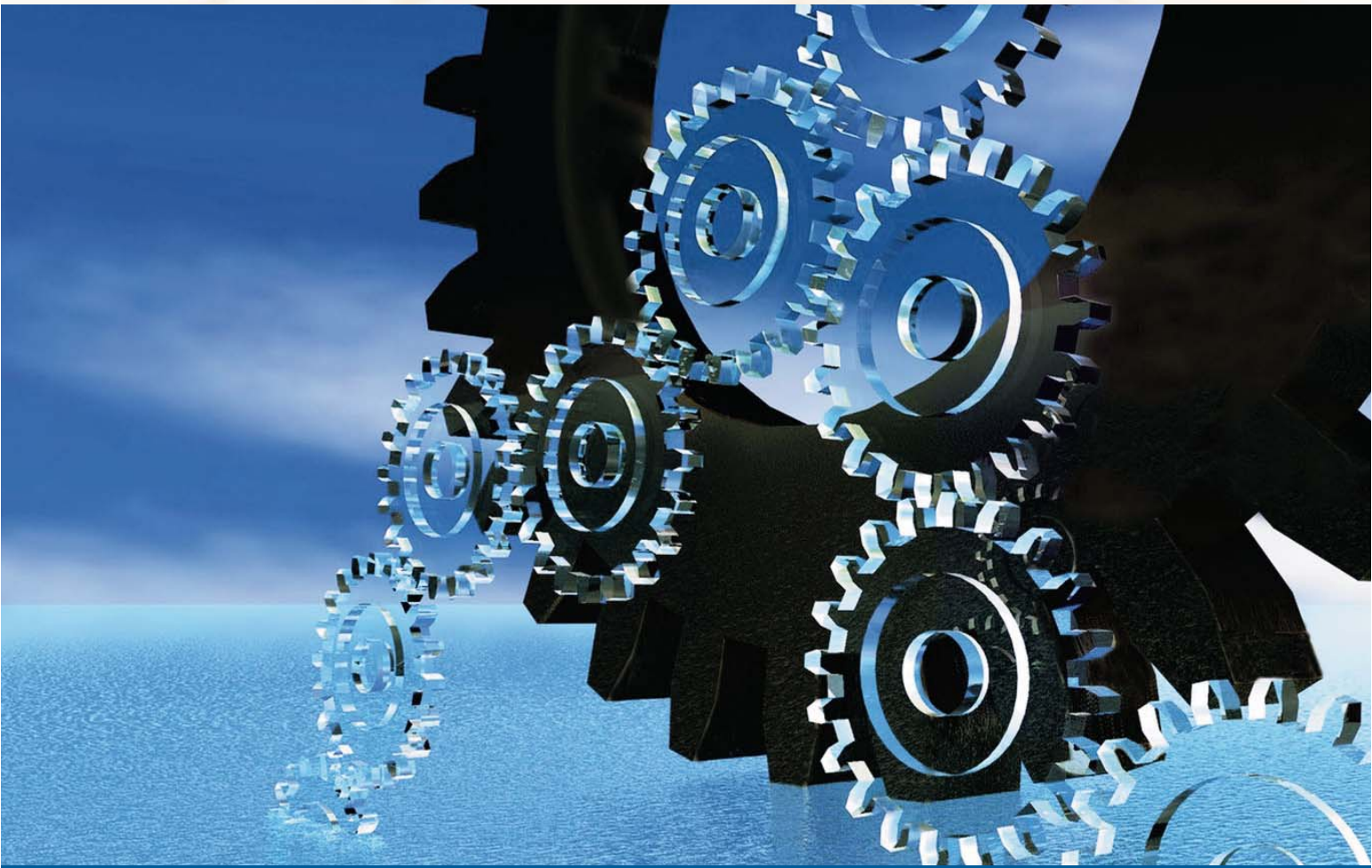




# TENIFER<sup>®</sup>-/ QPQ<sup>®</sup>-Verfahren

Dr. Joachim Boßlet



Technische Mitteilungen



# TENIFER®-/ QPQ®-Verfahren

Das Nitrocarburieren in Salzschnmelzen hat sich weltweit fest etabliert. Nicht nur in der Automobilindustrie, sondern auch im Maschinen- und Werkzeugbau, Elektronik-, Öl- und Hydraulikindustrie sowie in der Luftfahrt werden TENIFER®-/ bzw. QPQ®-behandelte Bauteile mit großem Erfolg eingesetzt. Die wesentlichen Gründe sind der hohe Verschleißwiderstand, die Dauerfestigkeit und insbesondere der außergewöhnlich hohe Korrosionswiderstand. Die beiden Verfahren dienen sowohl als Alternative zum Einsatzhärten oder für galvanische Prozesse, als auch zunehmend für Gas- oder Plasmanitrocarburierprozesse.

Dem Anwender bietet das TENIFER®-/ QPQ®-Verfahren folgende verfahrensspezifische Vorteile:

- **Höchste Temperaturgleichmäßigkeit**
- **Schneller und gleichmäßiger Wärmeübergang**
- **Sehr stabile chemische Zusammensetzung**
- **Kürzeste Behandlungszeiten**
- **Einfache Kontrolle**
- **Sehr flexibel in der Anwendung**

Bemerkenswert ist auch die relativ geringe Empfindlichkeit gegenüber fertigungsbedingten Rückständen auf den zu behandelten Bauteilen. Aufwendige und damit kostspielige Vorreinigungsprozesse sind nicht erforderlich.

Prinzipiell können alle Arten von Eisenwerkstoffen wie austenitische Stähle, Gusseisen oder Sinterwerkstoffe in Salzschnmelzen nitrocarburiert werden. Die Behandlungstemperatur liegt zwischen 480°C und 630°C. Zur Prozesskontrolle sind lediglich die folgenden Parameter zu überwachen:

- **Behandlungstemperatur**
- **Behandlungsdauer**
- **Chemische Zusammensetzung der Salzschnmelze**

Die Salzschnmelze bietet im Vergleich zu anderen Behandlungsmedien ein außergewöhnlich hohes Stickstoffangebot. Der Nitrocarburierprozess beginnt sofort nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit. Bereits nach wenigen Minuten lässt sich die Bildung einer Verbindungsschicht nachweisen.

## Verfahrensdurchführung

Die Prozessführung ist im Vergleich zu anderen Nitrocarburierverfahren sehr einfach. Zunächst werden die Teile an Luft auf etwa 350°C vorgewärmt. Das Nitrocarburieren erfolgt meist bei der Standardtemperatur von 580°C. Die Behandlungsdauer beträgt bei dieser Temperatur üblicherweise 1 bis 2 Stunden.

Die aktiven Bestandteile im Nitrocarburierbad sind Alkalicyanate. Während der Reaktion an der Werkstückoberfläche wird Cyanat zu Carbonat umgewandelt, wobei sich die Zusammensetzung der Schmelze nur langsam ändert. Durch eine möglichst kontinuierliche Zugabe eines polymeren Regenerators wird das Abfallprodukt Carbonat direkt in der Schmelze wieder zu aktivem Cyanat recycelt und die Aktivität des Nitrocarburierbades in sehr engen Grenzen gehalten (siehe **Bild 1**).

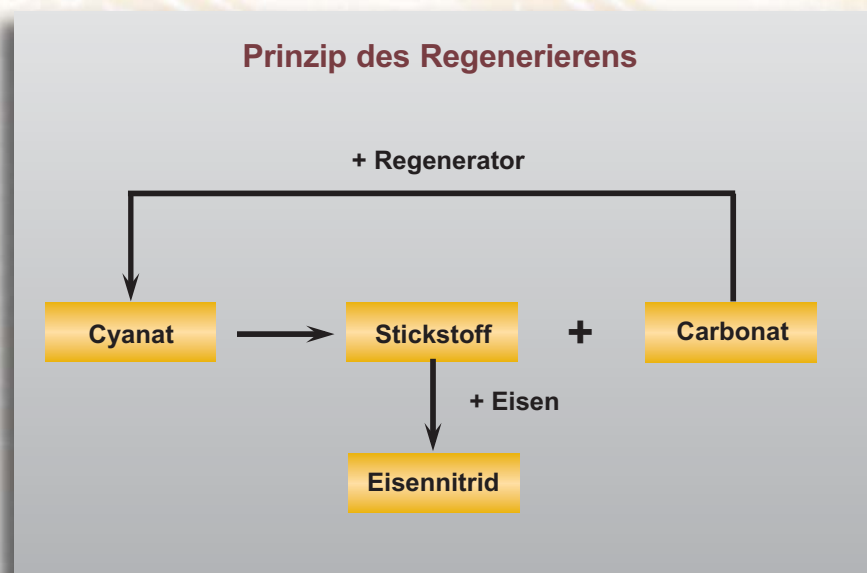


Bild 1



Da die Regenerierung ohne Volumenänderung verläuft, fallen keine Ausschöpfosalze an. Die beim Ausfahren der Behandlungscharge auftretenden Ausschleppverluste werden mit dem Nachfüllsalz ergänzt (TENIFER®-Verfahren). Im Gegensatz zum Gasnitrieren / Gasnitrocarburieren ist weder das Nachfüllsalz für das Nitrocarburieren bzw. das Oxidationsbad (siehe unten) noch der Regenerator als giftig oder als umweltgefährlich eingestuft.

Eine Oxidationsbehandlung wird nach dem Salzbadnitrocarburieren in einem speziell entwickelten Abkühlbad bei 370 - 430°C durchgeführt. Hierbei entsteht an der Oberfläche der behandelten Teile eine schwarze Eisenoxidschicht (Magnetit), die eine wesentliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit bewirkt. Neben der oxidierenden Wirkung wird das Maßänderungsverhalten der abgekühlten Bauteile günstig beeinflusst.

Wenn die Korrosionsbeständigkeit keine entscheidende Rolle spielt, können die Bauteile bzw. Werkzeuge abhängig von der Riss- und Verzugsgefahr entweder direkt in Wasser, in einem Luftgebläsestrom, unter Stickstoff oder im Vakuum abgekühlt werden. Eine auch unter Sicherheitsaspekten nicht unbedenkliche Ölabschreckung ist heutzutage nicht mehr erforderlich.

Anschließend erfolgt die weitere Abkühlung auf Raumtemperatur sowie das Reinigen des Behandlungsgutes in einer beheizten und umgewälzten Waschkaskade.

Falls nach dem Nitrocarburieren die Oberflächenrauigkeit zu hoch sein sollte, können je nach Bauteilgröße und Form die verschiedensten Methoden zum Polieren eingesetzt werden.

- **Läppen mit Läppleinen der Körnung 360 oder feiner,**
- **Polieren oder Feinstschleifen mit speziellen Polierscheiben im Durchlaufverfahren, ähnlich dem spitzenlosen Schleifen, oder auf Drehautomaten zwischen Spitzen eingespannt,**
- **Gleitschleifen im Vibrationsbehälter; diese Bearbeitung wird vorwiegend bei Klein- und Blechteilen eingesetzt.**

- **Läppstrahlen mit Glasperlen von 40-70 µm im Durchmesser; um eine zu starke Kantenabrundung oder einen Abtrag der Verbindungsschicht zu vermeiden, sollte ein Druck von max. 4 bar nicht überschritten werden,**
- **automatisiertes Läppstrahlen mit Metallkugeln, Durchmesser möglichst kleiner 1 mm.**

Durch die Zwischenbehandlung kann jedoch ein Teil des gewonnenen Korrosionsschutzes verloren gehen. Deshalb wird nach dem Polieren häufig eine zweite Oxidation durchgeführt. Dies ergibt den im **Bild 2** dargestellten Ablauf für das QPQ®-Verfahren. QPQ® beinhaltet die TENIFER®-Behandlung mit oxidierender Abkühlung, Zwischenbearbeitung und oxidierender Nachbehandlung, wobei beide Oxidationsschritte in der gleichen Salzschnmelze durchgeführt werden.

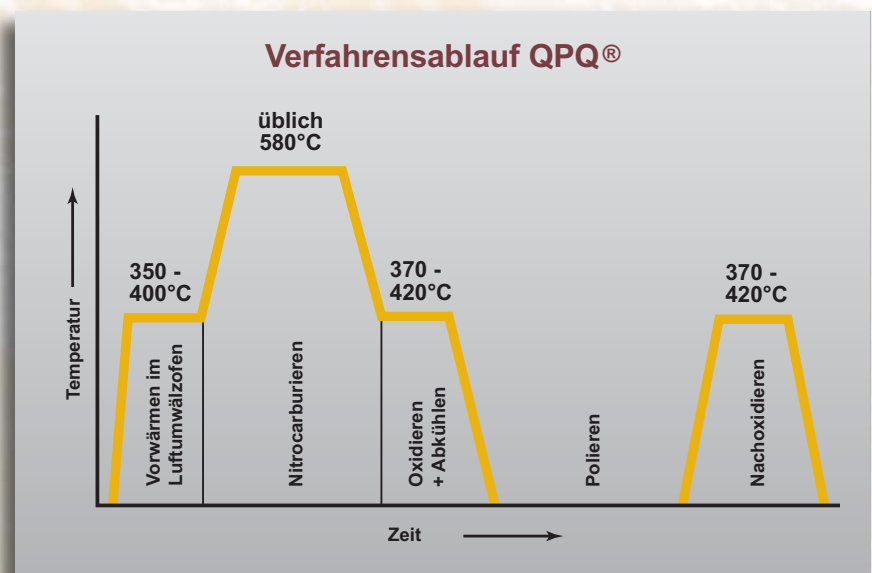


Bild 2

# Aufbau und Dicke der Nitrocarburierschicht

Beim TENIFER®-Verfahren wird eine Nitrocarburierschicht gebildet, die aus der außenliegenden Verbindungsschicht ( $\epsilon$ -Eisencarbonitrid) und der sich daran anschließenden Diffusionsschicht besteht. Ausbildung, Struktur und Eigenschaften der Verbindungsschicht sind erheblich vom verwendeten Grundmaterial abhängig. Außer Eisen können einige Legierungselemente wie Cr, Mo, Al, V, Ti oder W mit Stickstoff eine Verbindung eingehen (sogenannte Sondernitride). Diese bilden sich sowohl in der Verbindungsschicht als auch in der Diffusionsschicht.

## Verbindungsschicht

Die Verbindungsschicht entsteht bei der Eindiffusion des atomaren Stickstoffs. Mit zunehmender Stickstoffaufnahme wird die Löslichkeitsgrenze in der Randzone überschritten und es scheiden sich Eisennitride bzw. bei legierten Stählen auch sogenannte Sondernitride aus, die eine geschlossene Verbindungsschicht bilden. Abhängig vom Stickstoffgehalt enthält diese entweder  $\epsilon$ -Eisennitride,  $\gamma'$ -Eisennitride oder Gemische aus beiden. Im Gegensatz zum klassischen Nitrieren wird beim Nitrocarburierten auch eine geringe Menge an Kohlenstoff mit in die Verbindungsschicht eingelagert und es entstehen streng genommen Eisencarbonitride. Da TENIFER® im Vergleich zu anderen Nitrocarburierverfahren das mit Abstand größte Stickstoffangebot bietet, sind die Verbindungsschichten nahezu monophasig aus

$\epsilon$ -Eisencarbonitrid aufgebaut. Je nach verwendetem Werkstoff werden in der Verbindungsschicht Vickershärten von rund 800 bis 1500 HV im Querschliff gemessen.

Die Verbindungsschicht unterteilt sich in einen kompakten und einen direkt an der Oberfläche befindlichen porösen Anteil. Letzterer wird auch als Porenzone bezeichnet. Diese dient als Schmiermittelreservoir und unterstützt die guten Notlauf Eigenschaften der behandelten Bauteile. Bei der oxidierenden Abkühlung werden die Poren mit Magnetit nahezu aufgefüllt, wodurch die schützende Oxidschicht optimal verankert wird. Gleichzeitig erhöhen sich die Druckeigen Spannungen im Randbereich.

Neben den Behandlungsbedingungen (Temperatur, Dauer, Zusammensetzung der Schmelze) beeinflussen der Gehalt an Kohlenstoff und Legierungselementen der zu behandelnden Werkstoffe wesentlich die erreichbare Schichtdicke. Mit zunehmendem Legierungsanteil wird zwar das Schichtwachstum geringer, aber dafür nimmt die Härte zu. Die im **Bild 3** aufgezeigten Zusammenhänge wurden bei 580°C ermittelt. Mit den gebräuchlichen Behandlungsdauern von 60 bis 120 Minuten erreicht die Verbindungsschicht bei den meisten Werkstoffgüten eine Stärke von 10 bis 20  $\mu\text{m}$ .

Bei der metallographischen Überprüfung hebt sich der als Verbindungsschicht bezeichnete Teil der

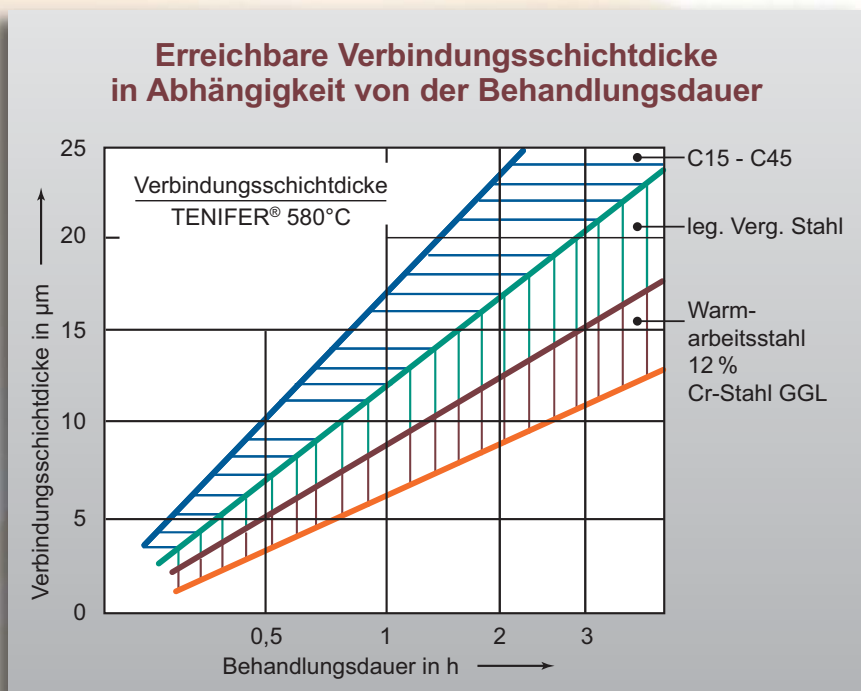


Bild 3



Gesamtschicht als schwach anätzbare Zone deutlich von der nachfolgenden Diffusionsschicht ab (siehe **Bild 4**).

## Diffusionsschicht

Der unterhalb der Verbindungsschicht liegende Bereich wird als Diffusionsschicht bezeichnet. Auf Grund des Konzentrationsgefälles vom Rand Richtung Kern reicht ab dieser Tiefe der Stickstoffgehalt zur Eisennitridbildung nicht mehr aus. Erreichbare Tiefe und Härte der Diffusionsschicht sind in gleichem Maße wie bei der Verbindungsschicht werkstoffabhängig.

Bei unlegierten Stählen wird die Gefügeausbildung der Diffusionsschicht von der Abkühlgeschwindigkeit nach dem Nitrocarburieren beeinflusst. Nach Abschreckung in Wasser bleibt der eindiffundierte Stickstoff in Lösung. Bei langsamer Abkühlung oder durch nachträgliches Anlassen kann im äußeren Bereich der Diffusionsschicht ein Teil des Stickstoffs in Form von Eisennitridnadeln ausgeschieden werden. Im ersten Fall wird eine höhere Härte erzielt, im zweiten die Duktilität erhöht.

Dagegen ist bei den legierten Stählen kein nennenswerter Einfluss der Abkühlung auf die Ausbildung der Diffusionsschicht vorhanden. Der Stickstoff wurde bereits als Sondernitrid (z.B. Chrom-, Aluminium- oder Vanadiumnitrid) ausgeschieden. Daher ist ein Teil der Diffusionsschicht durch verbesserte Anätzbarkeit

gegenüber dem Kerngefüge metallographisch gut zu erkennen. Die tatsächliche Aufstickungstiefe ist aber je nach Gehalt an Legierungselementen erheblich größer als der sichtbare dunkler anätzbare

Bereich. Im **Bild 5** ist die Nitrierhärte nach DIN 50190-3 für verschiedene Werkstoffe in Abhängigkeit von der Nitrocarburierdauer angegeben.



Bild 4

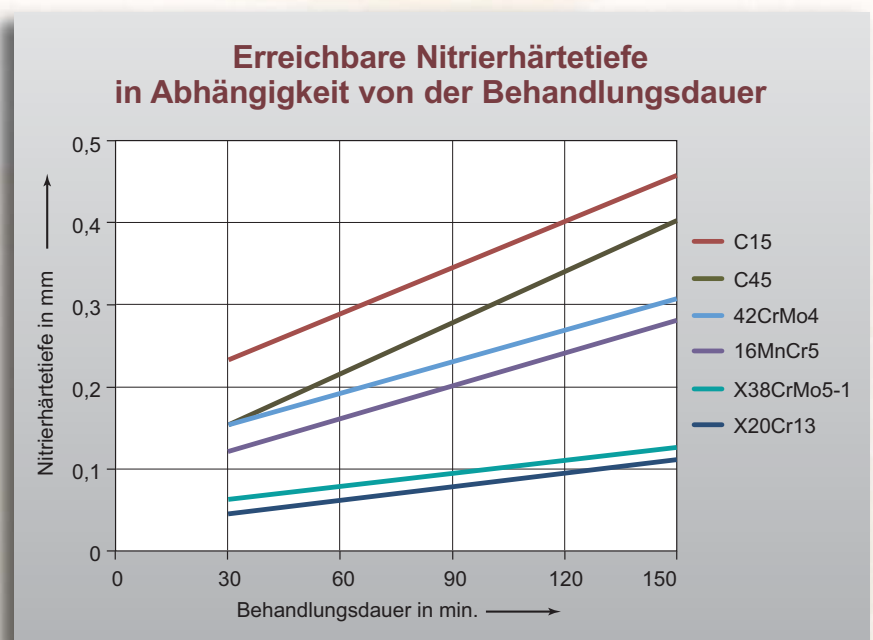


Bild 5

# Verbesserung der Bauteileigenschaften

Die Verbindungsschicht besteht hauptsächlich aus Verbindungen von Eisen mit Stickstoff und Kohlenstoff. Aufgrund ihrer Struktur hat diese keine metallischen Eigenschaften mehr. Sie zeichnet sich durch einen besonders guten Widerstand gegen Verschleiß, Fressneigung und Korrosion aus und ist nahezu bis zur Bildungstemperatur beständig. Kohlenstoffhaltige Schichten mit hohen Stickstoffkonzentrationen, wie sie nach dem TENIFER®-/QPQ®-Verfahren erzielt werden, bieten einen besseren Verschleiß- und insbesondere Korrosionsschutz als solche mit niedrigeren Gehalten bzw. als kohlenstoffarme. **Bild 6** zeigt, welcher Bereich der Nitrierschicht (Verbindungsschicht oder Diffusionsschicht) für die verschiedenen Eigenschaftsverbesserungen verantwortlich ist.

## Oberflächenhärte und Kernfestigkeit

Die durch die TENIFER®-Behandlung erzielbare Oberflächenhärte wird wesentlich von der Werkstoffzusammensetzung beeinflusst. Mit zunehmendem Gehalt an nitridbildenden Legierungselementen (Cr, Mo, Al, V, Mn, Ti, W) nimmt die Oberflächenhärte zu. Im **Bild 7** sind Richtwerte der Kernfestigkeit und Oberflächenhärte für verschiedene Stähle aufgeführt.

## Korrosionsbeständigkeit

Mit zunehmender Tendenz wird das Nitrocarburieren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Bauteilen aus unlegierten und niedriglegierten Stählen genutzt. Auch für den Korrosionswiderstand ist es wichtig, möglichst monophasige  $\epsilon$ -Verbindungs-

schichten zu erzeugen. Daneben sind zwei weitere Faktoren von Bedeutung. Zum einen eine ausreichend dicke  $\epsilon$ -Nitridschicht von mindestens 12  $\mu\text{m}$  Stärke und zum anderen das bei der oxidierenden Abkühlung entstehende schwarze Eisenoxid (Magnetit) an der äußersten Randschicht und in den Poren.

Eine Belastungskombination von Korrosion und Verschleiß tritt in der Praxis sehr häufig auf. Überall dort, wo Bewegungsvorgänge mit korrosiver Beanspruchung ablaufen, ergibt sich eine Anwendung für das Nitrocarburieren mit oxidierendem Abkühlen. Wenn dabei das Beanspruchungssystem durch Paarung mit weicheren Laufpartnern eine geringere Rauigkeit der Funktionsflächen erfordert, erfolgt eine Zwischenbearbeitung durch Läppen oder Polieren, um die gewünschte Rauhtiefe einzustellen. Hierbei ist es wichtig, dass nur so wenig wie nötig abgetragen wird. Dadurch soll sichergestellt werden, dass neben der ausreichend dicken Verbindungsschicht auch ein Teil des Porensaums erhalten bleibt, um bei einer anschließenden oxidierenden Nachbehandlung (QPQ®-Verfahren) eine optimale Ausbildung der Oxidschicht und gleichmäßige Dunkelfärbung der Oberfläche zu erreichen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich die Rauheit der polierten Oberfläche bei der Nachoxidation kaum ändert.

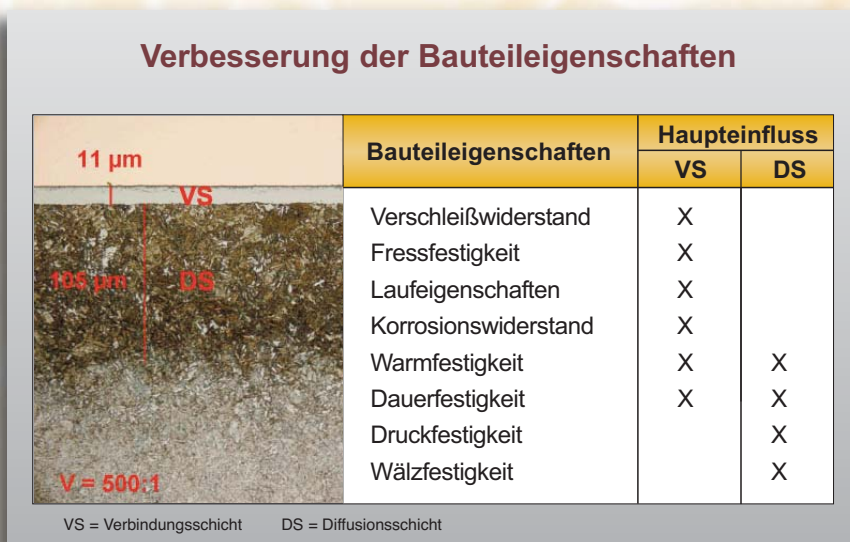


Bild 6

Werkstoff		Festigkeit nach dem Vergüten (N/mm <sup>2</sup> ) Anlasstemperatur 600°C Anlassdauer		Richtwerte für die Oberflächenhärte 90 min 580°C TENIFER®-behandelt		
Kurzname	Werkstoffnummer	2 Stunden	6 Stunden	HV 1	HV 10	HV 30
Ck15	1.1141	600	550	350	300	200
C45W3	1.1730	750 - 850	700 - 800	450	350	250
Ck60	1.1221	750 - 900	700 - 800	450	350	250
20MnCr5	1.7147	800 - 950	800 - 900	600	450	400
53MnSi4	1.5141	850 - 950	800 - 900	450	400	350
90MnV8	1.2842	1000 - 1200	900 - 1100	550	450	400
42CrMo4	1.7225	900 - 1200	900 - 1100	650	500	450
X19NiCrMo4	1.2764	900 - 1100	900 - 1000	600	500	450
55NiCrMoV6	1.2713	1200 - 1400	1150 - 1300	650	550	500
56NiCrMoV7	1.2714	1300 - 1500	1250 - 1400	650	550	500
50NiCr13	1.2721	1200 - 1350	1100 - 1200	600	500	450
X20Cr13	1.2082	1000 - 1200	1000 - 1200	> 900	600	450
X35CrMo17	1.4122	1000 - 1200	1000 - 1200	> 900	700	550
X210Cr12	1.2080	1500 - 1700	1400 - 1600	> 800	600	450
X210CrW12	1.2436	1500 - 1800	1400 - 1650	> 800	600	500
X165CrMoV12	1.2601	1400 - 1900	1400 - 1700	> 800	650	500
45CrMoW58	1.2603	1500 - 1800	1400 - 1700	800	700	600
X32CrMoV33	1.2365	1700 - 1800	1600 - 1750	> 900	850	700
X38CrMoV51	1.2343	1700 - 1900	1500 - 1700	> 900	850	700
X37CrMoW51	1.2606	1700 - 1900	1600 - 1800	> 900	800	700
X30WCrV53	1.2567	1700 - 1900	1600 - 1800	> 900	850	750
X30WCrV93	1.2581	1500 - 1800	1500 - 1700	> 900	850	800

Bild 7

**Bild 8** zeigt einen Vergleich der Korrosionsbeständigkeit verschiedener galvanischer Schichten gegenüber einer QPQ®-Schicht. Als

Prüfkriterium wurde der Salzsprüh-test nach DIN EN ISO 9227:2006 NSS gewählt, bei dem die zu prüfenden Teile einem Sprühnebel

aus 5%iger Kochsalzlösung bei 35°C ausgesetzt sind. Selbst nach einer Testdauer von 500 Stunden waren auf der Funktionsfläche der QPQ®-behandelten Kolbenstangen keine Korrosionsangriffe erkennbar.

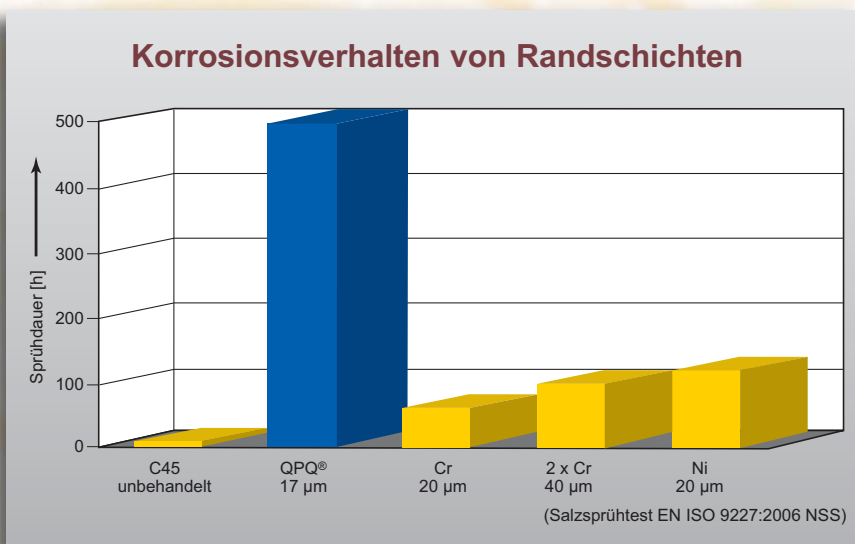


Bild 8

Auch nach der TENIFER®-Behandlung (incl. der oxidierenden Abkühlung) ist eine deutliche Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit an Bauteilen zu verzeichnen. Abhängig von der Bauteilgeometrie und deren Rauigkeit sind Standzeiten im Salzsprühtest bis zu 200 Stunden und mehr möglich. Prinzipiell steigt die Korrosionsbeständigkeit mit sinkender Oberflächenrauigkeit.



# Verbesserung der Bauteileigenschaften

Eine der härtesten Korrosionsprüfungen nach DIN EN ISO 9227:2006 ist der AASS Test, bei dem die Prüflösung zusätzlich Essigsäure enthält. Das Ergebnis eines Vergleichsversuchs von

QPQ®-behandelten und imprägnierten Kolbenstangen mit hartverchromten ist im **Bild 9** dargestellt.

Auch unter diesen Bedingungen führt eine QPQ®-Behandlung zu einer erheblich besseren Korrosionsbeständigkeit. Die Proben zeigten nach 92 Stunden den ersten Korrosionsanriff. Die letzten korrodierten Stangen hatten nach 159 Stunden den ersten Korrosionspunkt. Die durchschnittliche Beständigkeit betrug 114 Stunden. Dagegen waren die verchromten Kolbenstangen bereits nach 21 Stunden komplett ausgefallen.

Beim verschärften Dauertauchversuch gemäß DIN 50905-4 wird als Korrosionsmedium eine Lösung von 3% Kochsalz und 0,1% Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) verwendet. Das Eintauchen der Proben in die Prüflösung erfolgt im entfetteten Zustand. Im **Bild 10** sind die Ergebnisse von verschiedenartig oberflächenbehandelten Proben aus dem Vergütungsstahl C45 nach 2 Wochen Prüfdauer zusammengefasst.

Mit einer durchschnittlichen Gewichtsabnahme von 0,34 g/m<sup>2</sup> pro 24 Stunden schneiden die QPQ®-Proben deutlich besser ab als die galvanisch oder chemisch beschichteten Proben. Bei 12 µm Hartchrom- und sogar bei der 45 µm Doppelchromschicht war der Gewichtsverlust mehr als 20mal so groß wie bei den nitrocarburierten Prüfkörpern. Nur die Triplex-Schicht mit 37 µm Kupfer sowie 45 µm Nickel und 1,3 µm Chrom ist mit den QPQ®-behandelten Proben vergleichbar.

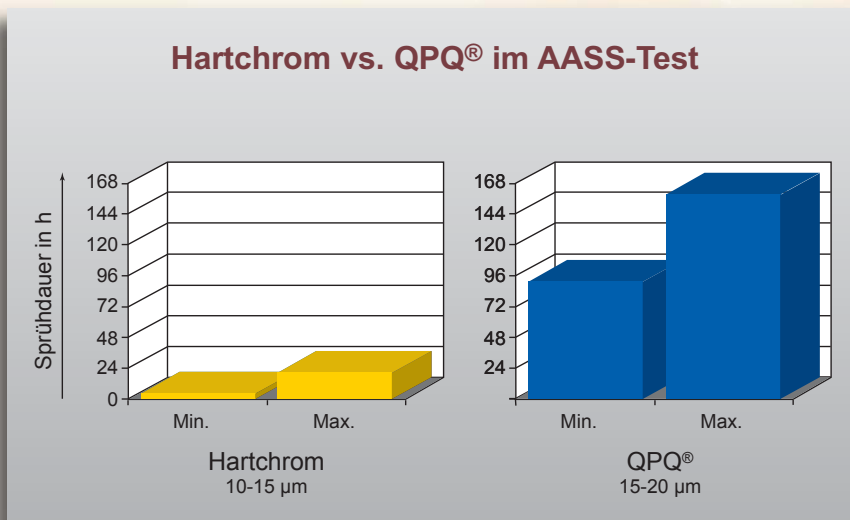


Bild 9

**Korrosionsverhalten von Randschichten im Dauertauchversuch nach DIN 50905-4**

Schicht oder Behandlung	Gewichtsverlust in g/m <sup>2</sup> pro 24 Std.
90 min QPQ®	0,34
12 µm Hartchrom	7,10
Doppelchrom: 20 µm Weichchrom 25 µm Hartchrom	7,20
Nickel: 20 µm Kanigen, ausgehärtet	2,90
Triplex: 37,0 µm Kupfer 45,0 µm Nickel 1,3 µm Chrom	0,45

Medium: 3 % NaCl; 0,1 % H<sub>2</sub>O  
Werkstoff: C45  
Tauchdauer: 14 Tage

Bild 10



## Verschleißbeständigkeit und Laufeigenschaften

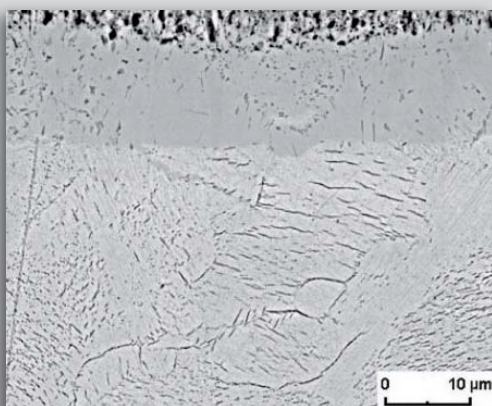
Ausgezeichnete Gleit- und Laufeigenschaften sowie hoher Verschleißwiderstand sind die bekannten und geschätzten Eigenschaften TENIFER®-behandelter Bauteile. Durch den nichtmetallischen Aufbau der Verbindungsschicht wird die Reibung und die Neigung zum Verschweißen mit einer metallischen Gegenlauffläche erheblich verringert. Im Vergleich zur Einsatzhärtung besitzt die Nitrierschicht eine deutlich höhere Warmfestigkeit. Die erzielte Härtesteigerung in der Diffusionsschicht bleibt auch bei höheren Temperaturen erhalten.

Viele Verschleißuntersuchungen und Anwendungen in der Praxis bestätigen Vorteile gegenüber anderen Randschichten. Struktur und Zusammensetzung der Verbindungsschicht (Anteil N und C) beeinflussen den Verschleißwiderstand wesentlich. Einphasige kohlenstoffangereicherte  $\epsilon$ -Verbindungsschichten, wie sie nach der TENIFER®-Behandlung vorliegen, erreichen sehr gute Resultate. Schichten ohne eingelagerten Kohlenstoff oder mit hohem  $\gamma'$ -Anteil erwiesen sich in vielen Fällen als deutlich schlechter.

Die im äußeren Bereich der Verbindungsschicht auftretende Porosität ist alleine kein Hinweis für schlechteres Verschleißverhalten. Vielmehr kann durch eine

bessere Haftung des Ölfilmes oft ein günstigeres Laufverhalten erzielt werden. **Bild 11** zeigt ein Zahnrad aus dem Werkstoff C45N nach einer Laufleistung von 700.000 km in einem Nutzfahrzeug. Der Abtrag durch Verschleiß von der nahezu monophasigen  $\epsilon$ -Verbindungsschicht betrug nur 1 - 2  $\mu\text{m}$ . Die Porenzone ist selbst nach dieser Beanspruchung noch deutlich zu erkennen.

### Zahnrad (Nutzfahrzeug) nach 700.000 km Laufleistung



Werkstoff: C45N  
Ausschnitt: Zahnflanke  
Abtrag: ca. 1-2  $\mu\text{m}$   
VS: überwiegend  
-Eisennitrid

Ätzung: Oberhoffer

Quelle: H.-J. Spies

Bild 11

# Verbesserung der Bauteileigenschaften

**Bild 12** erlaubt Aussagen über den relativen Verschleißwiderstand von Randschichten nach Härten, Nitrocarburieren und Borieren unter adhäsiver Beanspruchung. Obwohl die boriierten Proben eine um ca. 1000 HV höhere Oberflächenhärte als die TENIFER®-behandelten aufweisen, haben letztere einen um den Faktor 800 höheren Verschleißwiderstand und immer noch den 80-fach höheren als bei der gehärteten Probe. Diese Untersuchung verdeutlicht, dass die Härte einer Randschicht nicht der alleinige Einflussfaktor auf die Verschleißigenschaften ist.

Auch die Fressneigung wird im Vergleich zu anderen Randschichten ganz erheblich vermindert. Im

**Bild 13** sind die Ergebnisse über die Fressgrenztragfähigkeit an Zahnrädern nach Niemann-Rettig zusammengestellt. Diese wurde ermittelt, indem ein auf die Zahnflanke aufgegebenes Biegemoment so lange erhöht wurde, bis ein Fressen auftrat. Durch Nitrocarburieren nach dem TENIFER®-Verfahren wurde bei den untersuchten Werkstoffen die Fressfestigkeit um das 2- bis 5-fache erhöht.

Im Zusammenhang mit der Frage des Verschleißwiderstandes und der Laufeigenschaften interessiert auch der Reibungskoeffizient der äußeren Randschicht. Die beim Gleiten auftretenden Grenzflächenreaktionen sind weniger von der

absoluten Härte der Laufpartner als vielmehr von der Werkstoffpaarung, ihrem Gefügebau, der Oberflächengeometrie und dem verwendeten Schmiermittel abhängig.

Zur Ermittlung von Reibungskoeffizienten wurden auf einer Amsler-Maschine Untersuchungen durchgeführt. Bei den Versuchen drehte sich eine Scheibe mit 200 Umdrehungen pro Minute gegen eine feststehende Scheibe. Beide Prüfkörper waren gleich behandelt. Die Belastung betrug 5-30 N um Adhäsionsverschleiß zu vermeiden. Während bei höheren Belastungen der Reibungskoeffizient mit zunehmender Last ansteigt, blieb er im Bereich von 5-30 N konstant.

Die untersuchten Proben hatten Rauheitswerte um 4 µm. Nur bei den QPQ®-behandelten Proben wurde die Oberflächenrauigkeit durch den Polierschritt auf ca. Rm = 1 µm reduziert. **Bild 14** gibt eine Übersicht der ermittelten Reibwerte von verschiedenen Paarungen im Trockenlauf und nach Schmierung mit einem Öl vom Typ SAE 30.

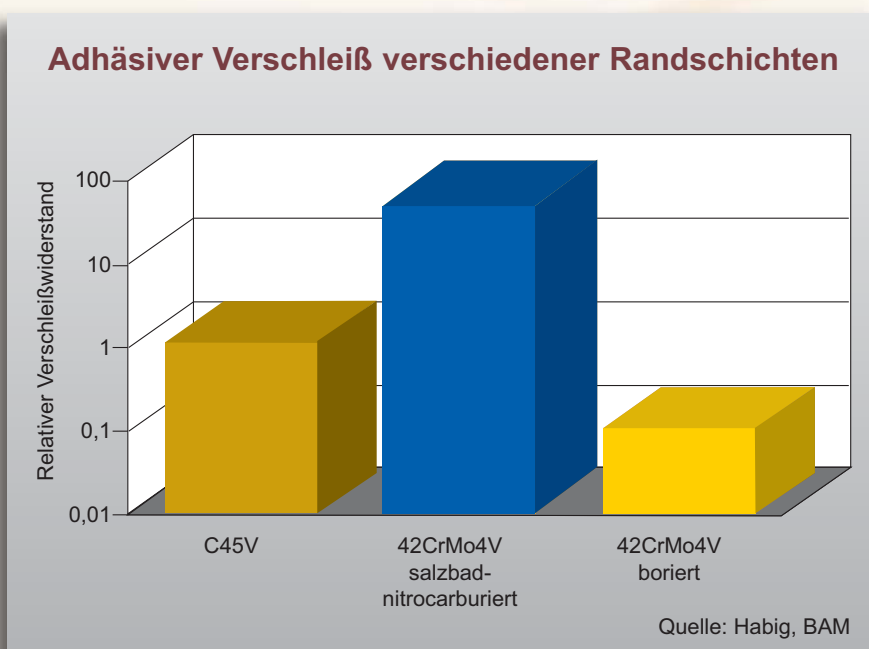


Bild 12



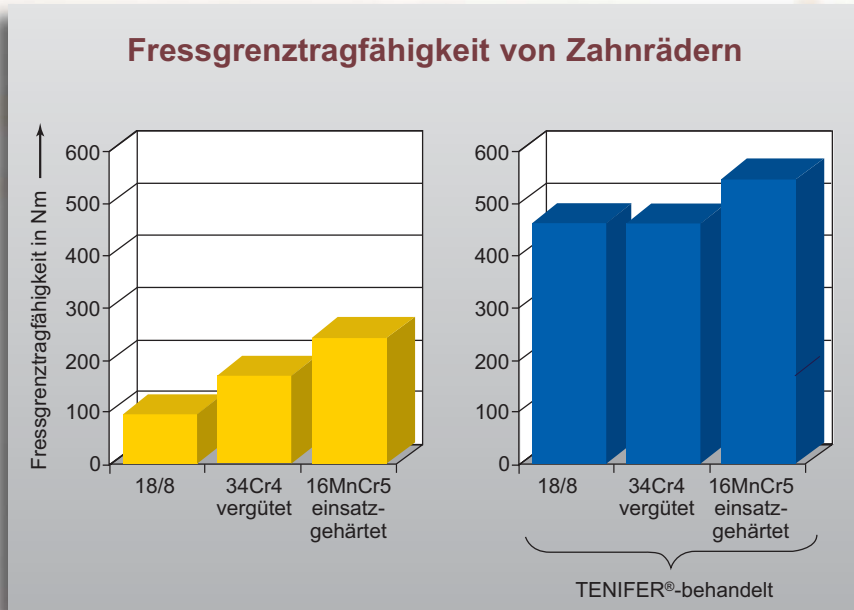


Bild 13

Im Trockenlauf zeigen die TENIFER®-behandelten Proben deutlich geringere Reibwerte als solche mit einsatzgehärteten oder verchromten Randschichten. Durch die Oxidation der Verbindungsschicht steigt der Reibwert an. Im

geschmierten Zustand ist der hydrodynamische Traganteil zu berücksichtigen. Mit Ausnahme der QPQ®-behandelten Proben liegt aufgrund der vorhandenen Oberflächenrauheit ein größerer Festkörperanteil vor, so dass die

Ergebnisse vermutlich im Mischreibungsbereich liegen. Die QPQ®-Proben hatten unter diesen Versuchsbedingungen von allen Varianten den geringsten Reibwert.

Auch die Umlaufbiegewechselfestigkeit sowie die Wälzfestigkeit werden durch die TENIFER®-Behandlung erhöht. Die wesentlichen Einflussgrößen lauten:

- **Stickstoffgehalt in der Verbindungs- und Diffusionsschicht**
- **Dicke der Diffusionsschicht**
- **Lösungszustand des Stickstoffes bei unlegierten Stählen**

Weiterhin sind noch der Gefügezustand und die Festigkeit des Grundmaterials zu berücksichtigen. Während bei unlegierten Stählen die Steigerung der Dauerfestigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, liegt bei legierten Werkstoffen kein nennenswerter Einfluss der Abkühlung vor. An gekerbten Bauteilen aus unlegierten Stählen sind nach Behandlungsdauern von 1 bis 2 Stunden Steigerungen der Dauerfestigkeit um 100% erreichbar. Bei legierten Stählen werden allgemein Verbesserungen von 30 bis 80% erzielt.

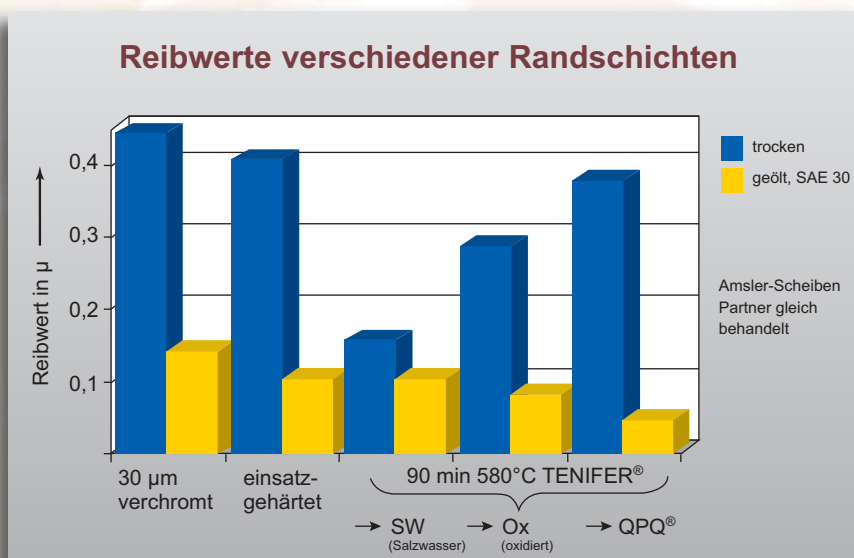


Bild 14

# Anwendungsbeispiele

Dagegen vermindert Verchromen die Umlaufbiegewechselfestigkeit des Grundmaterials. Ähnliches ist auch vom galvanischen Verzinken bekannt. Im **Bild 15** ist das Ergebnis einer Dauerfestigkeitsuntersuchung von gekerbten Proben aus dem Werkstoff C45N dargestellt. Nach der QPQ®-Behandlung beträgt der Dauerfestigkeitsanstieg über 50%. Dagegen ist durch die Hartverchromung die Dauerfestigkeit um 20% reduziert.

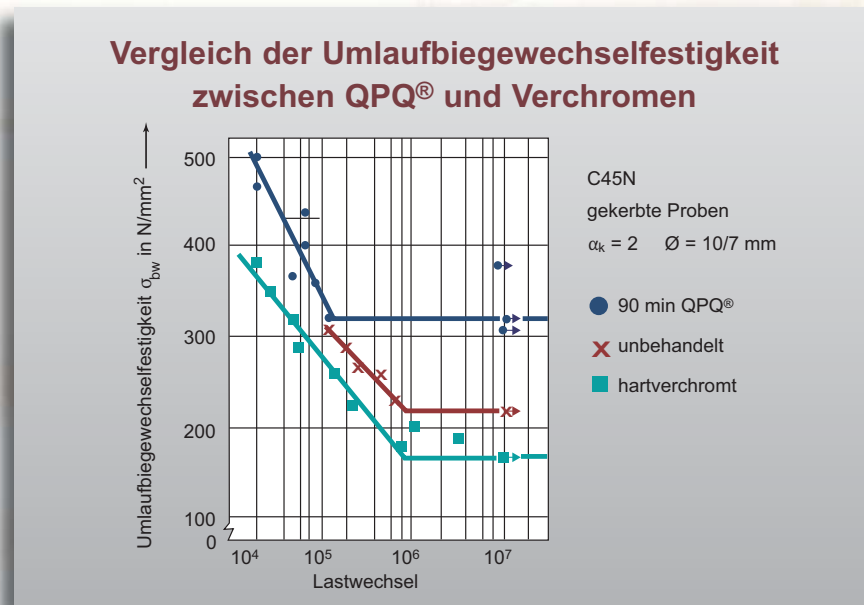


Bild 15

## Anwendungsbeispiele für das TENIFER®-/QPQ®-Verfahren

Neben den klassischen Anwendungen, bei denen durch das Nitrocarburieren in Salzschnmelzen der Verschleißschutz bzw. die Dauerfestigkeit verbessert wird, gewinnt der Korrosionsschutz ein immer größeres Interesse. Zunehmend wird das TENIFER®-Verfahren in Kombination mit der oxidativen Nachbehandlung bzw. das QPQ®-Verfahren als Ersatz für galvanische Beschichtungsverfahren wie Verchromen, Vernickeln, Verzinken etc. oder zur Substitution von korrosionsbeständigen Stählen eingesetzt. Nachfolgend sind stellvertretend einige Anwendungen aufgeführt.

Werkzeuge aus Warmarbeitsstahl zum Strangpressen (siehe **Bild 16**),

Schmieden oder Druckgießen erreichen nach einer TENIFER®-Behandlung wesentlich bessere Standzeitergebnisse. Aufgrund des nichtmetallischen Charakters der Verbindungsschicht bleibt die Funktionsfläche länger glatt. Die Klebneigung wird minimiert und Metallansatz quasi vermieden. Anwender berichten, dass im Vergleich zu plasma- oder gasnitrierten bzw. nitrocarburieren Strangpressmatrizen deutlich höhere Pressleistungen erzielt werden und die Werkzeuge sogar mehrmals nachbehandelt werden können. Insbesondere die Gefahr von Ausplatzungen ist erheblich reduziert. Ein weiterer Vorteil sind die kurzen Behandlungszeiten. Die Werkzeuge sind wesentlich schnell-

ler wieder einsatzbereit. Daraus resultieren erhebliche Einsparungen bei den Werkzeugkosten. Auch Spritzformen für Kunststoffe werden mit großem Erfolg salzbadnitrocarburieren.

Ventile in Verbrennungsmotoren (siehe **Bild 17**) sind Bauteile, die hohe Anforderungen bezüglich thermischer Belastbarkeit, Verschleißbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit erfüllen müssen. Gegenüber dem Verchromen bietet die TENIFER®-Behandlung Einsparungen bei den Fertigungskosten, da keine Induktivhärtung und kein Nachschleifen mehr notwendig ist. Weiterhin entfällt die Notwendigkeit, den Schaft des Auslassventils aus einem induktiv



### Strangpressmatrizen für die Herstellung von Aluminiumprofilen



Bild 16

### Ein- und Auslassventile für Benzin- bzw. Dieselmotoren



Bild 17

härtbaren Stahl zu fertigen. Stattdessen kann das Ventil komplett aus einem warmfesten austenitischen Stahl hergestellt werden. Bei der neuen Generation von

Motoren, die alternativ auch mit Biokraftstoffen betrieben werden können, bietet die TENIFER®-Schicht überlegene Verschleißschutz Eigenschaften. Mittlerweile

werden jährlich über 250 Millionen Ventile in Salzschnmelzen behandelt, mit weiter steigender Tendenz.

Die Behandlungszeiten liegen, abhängig von der Spezifikation, zwischen 20 und 90 Minuten. Je nach Anlagengröße variieren die Chargengrößen von 2500 bis 4000 Stück. Somit lässt sich eine Produktivität von deutlich weniger als 1s pro Ventil realisieren. Wegen der kurzen Zeiten sind selbst bei wechselnden Geometrien, Werkstoffen oder Anforderungen keine großen Pufferkapazitäten erforderlich.

Für hochbelastete 4-Takt-Motoren, wie sie in der Motorrad- bzw. Sportwagenindustrie anzutreffen sind, aber auch für 2-Takt-Motoren von Kleinflugzeugen oder Rennschlitten werden Kurbel- und Nockenwellen nach dem TENIFER®-Verfahren behandelt. Trotz oder gerade wegen des deutlich erkennbaren Porensaums in der Verbindungsschicht werden die hohen Anforderungen problemlos erfüllt. Die Porenzone erleichtert das Einlaufverschleißverhalten und bietet aufgrund des Schmier-tascheneffektes gute Notlauf-eigenschaften. Auch bei großvolumigen Dieselmotoren für SUV's oder Nutzfahrzeuge werden Kurbelwellen, Stößel oder Steuerräder in großen Stückzahlen in Salzschnmelzen nitrocarburiert. Weitere Anwendungen sind Getriebe- und Differentialteile.

# Anwendungsbeispiele

In der Motorradbranche sind ebenfalls verschiedene TENIFER®- bzw. QPQ®-behandelte Motor- und Antriebsteile im Einsatz. Die im **Bild 18** gezeigten Teile besitzen eine bessere Korrosionsbeständigkeit als nach dem Gas- oder Plasmanitrocarburieren. Dank den kurzen Behandlungszeiten und der hohen Flexibilität ist eine optimale Integration in den Fertigungsablauf mit den entsprechenden Kostenvorteilen gegeben.

Das QPQ®-Verfahren findet bei Kolbenstangen, Hydraulikzylindern oder Führungsbuchsen eine ständig wachsende Anwendung. Als

Werkstoffe kommen Baustähle, unlegierte oder niedrig legierte Stähle zum Einsatz. Die geforderten Standzeiten im Salzsprühtest betragen meist 144 Stunden ohne Korrosionspunkt. In einigen Fällen sind sogar bis zu 400 Stunden vorgeschrieben, die auch erreicht werden.

**Bild 19** zeigt stellvertretend Gasdruckfederkolbenstangen, die in der Automobil- und Luftfahrtindustrie, im Maschinenbau oder in Bürostühlen eingesetzt werden. Durch die Substitution der Chromschicht wurden erhebliche Kosteneinsparungen erzielt. Die QPQ®-

Behandlung wird in vollautomatischen Anlagen durchgeführt. Die Kombination von bis zu 4 Nitrocarburieröfen in einer Behandlungslinie ermöglicht Taktzeiten von 0,5 – 0,6 s pro Kolbenstange.

Die Beispiele könnten noch beliebig fortgesetzt werden. Das TENIFER®-/QPQ®-Verfahren wird ebenfalls angewandt für Bauteile in der Luftfahrt, in der Off-Shore-Technik, im Anlagen- und Maschinenbau, in der Energietechnik, in der Lebensmittelindustrie, Photo- und Computerindustrie sowie in der Fertigung von Textilmaschinen oder Hydraulikaggregaten.

## Antriebs- und Kupplungsteile für Motorräder



## Kolbenstangen für Gasfedern und Gasdämpfer



Bild 18

Bild 19



# Anlagentechnik

Für die Durchführung des TENIFER®-/QPQ®-Verfahrens ist im Gegensatz zu anderen Nitrocarburierv Verfahren keine hochkomplizierte Anlagentechnik notwendig. Die Behandlung kann sowohl in manuell betriebenen als auch in vollautomatisch arbeitenden Anlagen durchgeführt werden. Diese sind linienförmig in Modulbauweise angeordnet (siehe untere Hälfte

von **Bild 23**) und werden unter den Aspekten

- **Reduzierung des Energieverbrauches**
- **Verfahrenssicherheit**
- **Bedienerfreundlichkeit**

konsequent weiterentwickelt.

**Bild 20** zeigt einen Nitrocarburierefen der neuesten Generation.

Dieser besitzt einen pneumatisch verschließbaren, isolierten Deckel und bietet eine erhebliche Energieeinsparung im Grundlastbetrieb. Ferner ist der Ofen mit einer außenliegenden, kontinuierlich arbeitenden Filtrationseinrichtung zur Reinigung der Salzschnmelze und mit einer Dosier Vorrichtung für die Regeneratorzugabe ausgerüstet.

## Neue Generation von Energiesparöfen



Merkmale:

- Pneumatisch verschließbarer Deckel
- TENOCLEAN® Filtrationseinrichtung
- Regenerator-Dosiereinrichtung

Bild 20

# Anlagentechnik

Im **Bild 21** ist eine mikroprozessorgesteuerte Anlage in geschlossener Bauweise abgebildet. Da Chargen mit unterschiedlichen Behandlungsparametern behandelt werden, verfügt die PC-Steuerung über ein spezielles Programm um einen optimalen Chargenablauf sicherzustellen. Große Schiebetüren ermöglichen für Wartungsarbeiten einen einfachen Zugang zu den Anlagenkomponenten. Die Zuführung des Nachfüllsalzes bzw. des Regenerators wird durch entsprechende Rinnen von außen durchgeführt.

**Bild 22** zeigt exemplarisch das Schaubild für die Steuerung des Nitrocarburierofens.

Für manuelle Anlagen stehen ebenfalls elektronische Systeme zur Verfügung, die alle relevanten Parameter erfassen und in einer Chargendokumentation zusammenstellen. Im Gegensatz zu gasförmigen Prozessen ist eine online Überwachung der chemischen Kenngrößen auf Grund der hohen Stabilität der Salzschnmelze nicht erforderlich. Die täglichen Analysergebnisse werden nach Ein-

gabe in den Rechner den an diesem Tag behandelten Chargen zugeordnet.

Die manchmal kritisierten Salzurückstände auf den Bauteilen sind auf die Verwendung unzureichender Reinigungsmöglichkeiten zurückzuführen. Stand der Technik sind mittlerweile drei- oder vierstufige, beheizte und umgewälzte Waschkaskaden (siehe rechts unten im **Bild 23**), die neben einem sehr guten Waschergebnis auch eine erhebliche Wassereinsparung erlauben.

## Vollautomatische TENIFER®-Multifunktionsanlage



Bild 21

## Steuerung und Kontrolle des TENIFER®-Ofens mittels PC

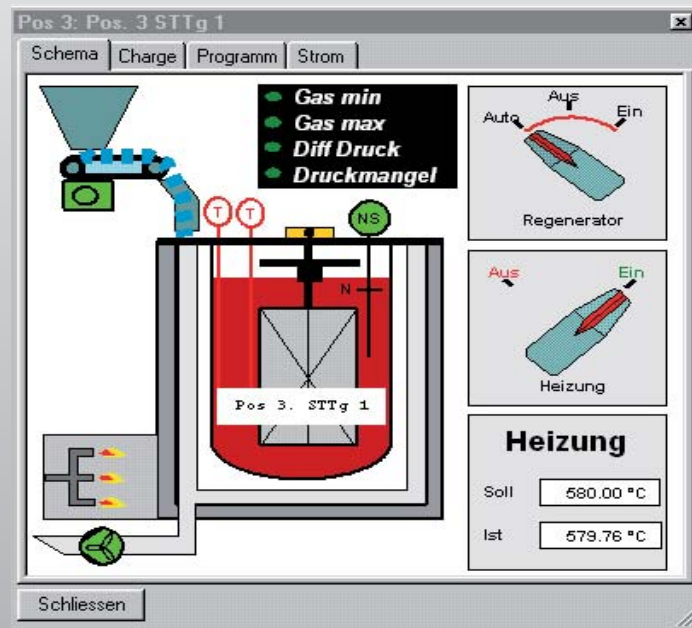


Bild 22

## Abwasserfreie TENIFER®-Anlage

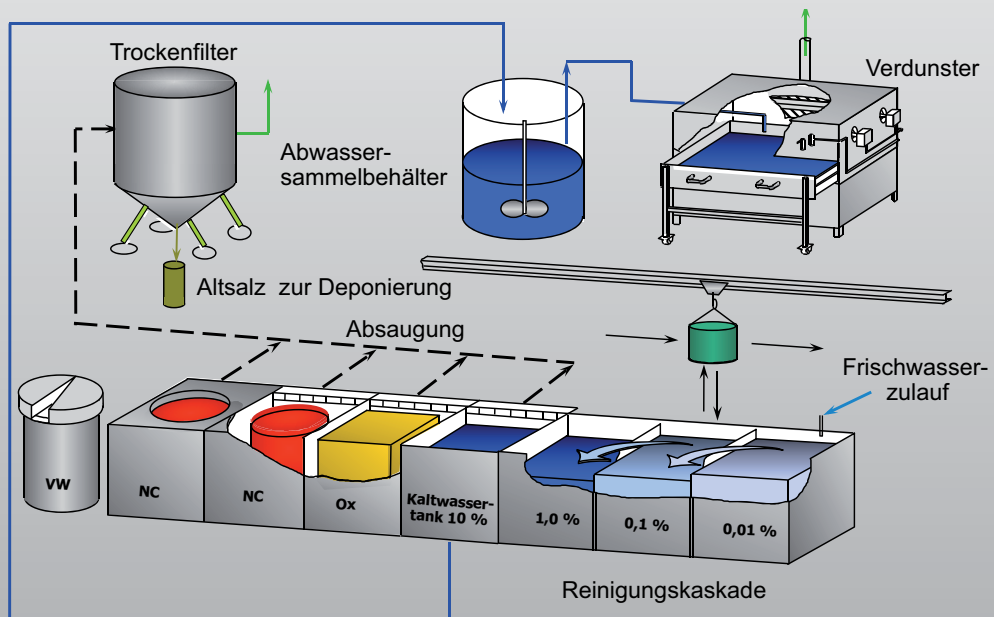


Bild 23



# Umweltaspekte

Entgegen allen Vorurteilen ist die Genehmigung einer neuen Anlage auf der „grünen Wiese“ auch nicht komplizierter als für andere Nitrocarburierverfahren. Problemlos lassen sich geltende Umwelt- sowie Arbeitsplatzrichtlinien in allen Industrieländern einhalten. Die relevanten Anlagenkomponenten sind mit einer effizienten Absaugvorrichtung versehen. Auch wenn in den meisten Fällen die gesetzlichen Vorgaben ohne besondere Luftreinigungsmaßnahmen eingehalten werden, ist es ein Gebot der Zeit, den Abluftstrom über einen Trockenfilter

oder gegebenenfalls Nasswäscher zu leiten. Mittlerweile betreiben viele Anwender ihre Anlage abwasserfrei (siehe **Bild 23**).

Im Jahr 2000 wurde in einer Studie der Universität Bremen eine Ökobilanz des Salzbadnitrocarburierens und des Gasnitrocarburierens aufgestellt. Mangels ausreichend zur Verfügung gestellter Daten konnten die ursprünglich vorgesehenen Plasmaverfahren nicht mit berücksichtigt werden. Für die Untersuchung wurden alle den Prozess umfassenden Energie- und Stoffströme von Grund

auf erfasst und auf die Menge an Behandlungsgut bezogen. Anschließend erfolgte eine Bewertung durch Vergabe von „Schadenspunkten“ für den Stoff- und Energieeinsatz ebenso wie für Abgase, Abwässer und Abfälle. Hierzu wurden die Kriterien des Bundesamtes für Umwelt / Berlin (UBA) herangezogen. **Bild 24** zeigt die Ergebnisse dieses Vergleichs. Daraus ist ersichtlich, dass Salzbadnitrocarburierverfahren aus ökologischer Sicht tendenziell günstiger zu bewerten sind als das Gasnitrocarburieren.

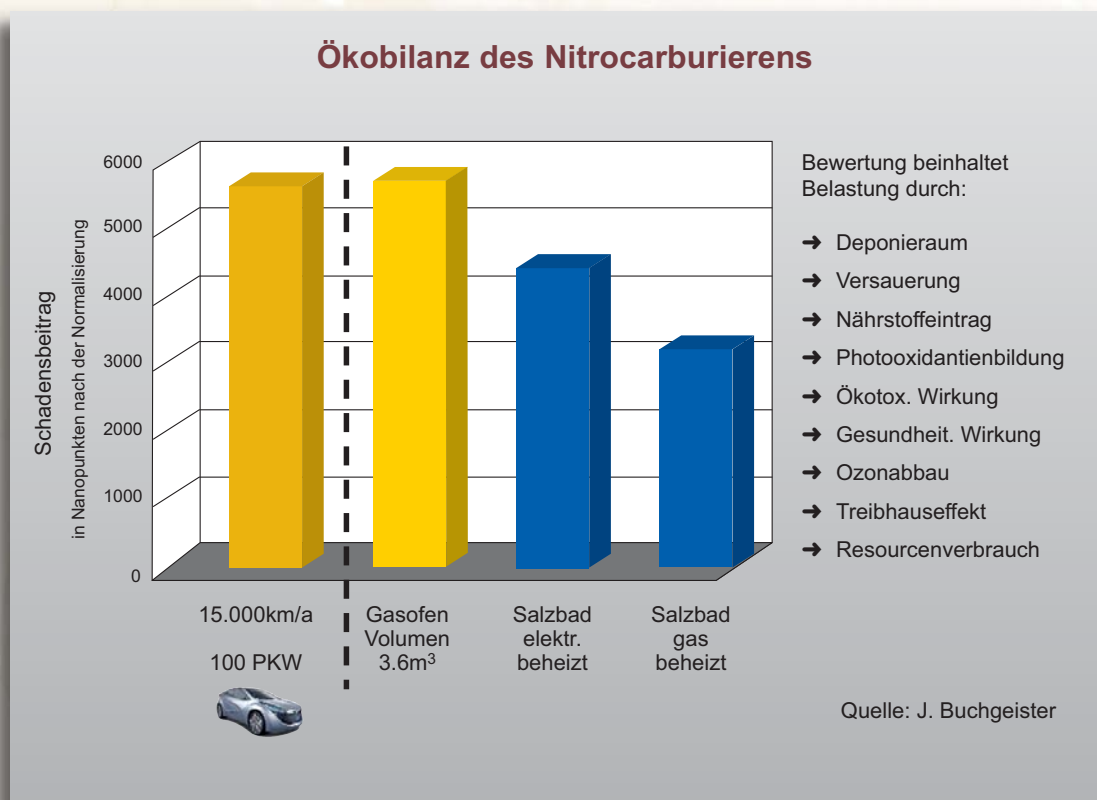


Bild 24

# Fazit

Neben der signifikanten Verbesserung des Verschleißschutzes, der Dauerfestigkeit und der Gleiteigenschaften führt die TENIFER®-Behandlung mit oxidierender Abkühlung bzw. QPQ®-Behandlung zu einer außerordentlichen Steigerung der Korrosionsbeständigkeit. Untersuchungen am Prüfstand sowie die industrielle Nutzung zeigen, dass die Qualität der behandelten Bauteile häufig galvanischen Schichten aber auch anderen Nitrocarburierverfahren überlegen ist. Damit eröffnet sich ein weites Feld von Anwendungen, wobei oft auch kostenintensive Werkstoffe ersetzt werden können.

Aufgrund der Verfahrensmerkmale wie

- **sehr gute Reproduzierbarkeit auf hohem Qualitätsniveau,**
- **kürzeste Behandlungszeiten,**
- **meist vernachlässigbarer Verzug und**
- **hohe Flexibilität**

ist TENIFER®-/QPQ® das weltweit am weitesten verbreitete Nitrocarburierverfahren. Die Prozessführung gestaltet sich einfach und erfordert keine komplizierte Anlagentechnik. Eine elektronische Überwachung und Dokumentation des Prozessablaufes bis hin zur automatisierten Durchführung, effiziente Vorrichtungen zur Filtration der Schmelzen sowie zur Nachreinigung der behandelten Teile sind heute Stand der Technik. Die Anlagen selbst werden abwasserfrei betrieben. Umweltauflagen lassen sich problemlos einhalten.

Das TENIFER®-Verfahren wird in englischsprachigen und asiatischen Ländern TUFFTRIDE® und in den USA MELONITE® genannt. TENIFER®, QPQ®, TUFFTRIDE®, MELONITE® und MELONIZING® sind eingetragene Marken der Durferrit GmbH.



**Durferrit GmbH**

Industriestrasse 3  
D-68169 Mannheim  
Telefon +49 (0) 621 / 3 22 24-0  
Fax +49 (0) 621 / 3 22 24-809

[www.hef-durferrit.com](http://www.hef-durferrit.com)

E-Mail: [technical-service@hef-durferrit.com](mailto:technical-service@hef-durferrit.com)

Unsere Angaben über unsere Produkte und Geräte sowie über unsere Anlagen und Verfahren beruhen auf umfangreicher Forschungsarbeit und anwendungstechnischer Erfahrung. Wir vermitteln diese Ergebnisse in Wort und Schrift nach bestem Wissen, behalten uns jedoch technische Änderungen im Zuge der Produktentwicklung vor. Darüber hinaus steht

unser anwendungstechnischer Dienst auf Wunsch für weitergehende Beratungen sowie zur Mitwirkung bei der Lösung fertigungs- und anwendungstechnischer Probleme zur Verfügung.

Das entbindet den Benutzer jedoch nicht davon, unsere Erzeugnisse und Verfahren auf ihre Anwendung für den eigenen Gebrauch selbstverantwortlich zu prüfen.

Das gilt – besonders für Auslandslieferungen – auch hinsichtlich der Wahrung von Schutzrechten Dritter sowie für Anwendungen und Verfahrensweisen, die von uns nicht ausdrücklich schriftlich abgegeben sind. Unsere Haftung beschränkt sich daher in jedem Falle auf Schadensersatz in gleichem Umfang, wie wir ihn bei Qualitätsmängeln leisten.