

Mehr Verschleißschutz

Moderne, hocheffektive Gas-Prozesse für das Oberflächenhärten von Edelstählen

Das Oberflächenhärten von Edelstählen ist eine gute Möglichkeit, den guten Schutz der Passivschicht mit einer erhöhten Beständigkeit gegen Verschleiß zu kombinieren. Hier bieten moderne Gas-Prozesse gute Möglichkeiten für eine optimierte Gefügemodifikation.

Dr.-Ing. Thomas L. Christiansen, Dr.-Ing. Thomas Strabo, Prof. Dr. Ir. Marcel A.J. Somers

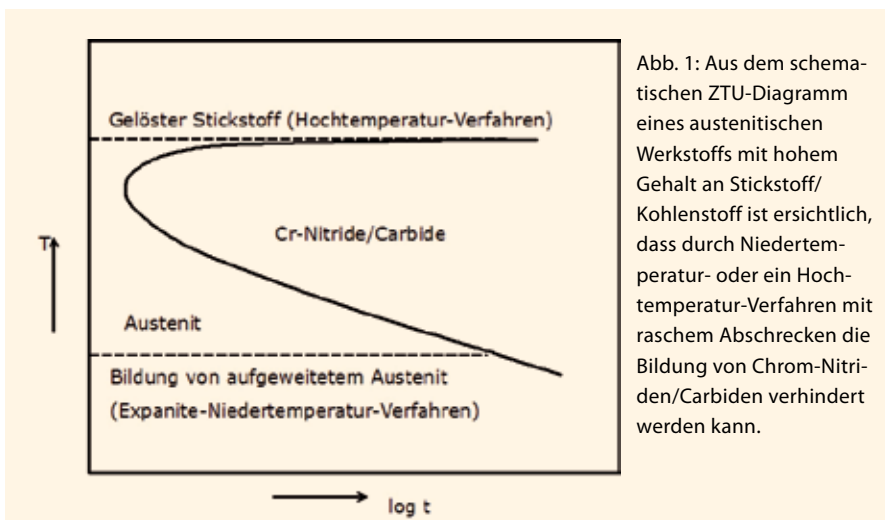


Abb. 1: Aus dem schematischen ZTU-Diagramm eines austenitischen Werkstoffs mit hohem Gehalt an Stickstoff/Kohlenstoff ist ersichtlich, dass durch Niedertemperatur- oder ein Hochtemperatur-Verfahren mit raschem Abschrecken die Bildung von Chrom-Nitriden/Carbiden verhindert werden kann.

Korrosionsbeständige Edelstähle sind in vielen Anwendungsfällen, bei denen Korrosionsbeständigkeit gefordert ist, der Werkstoff der Wahl. Solche Edelstähle erhalten ihre Eigenschaften dadurch, dass Chrom gelöst im Mischkristall vorliegt, wodurch eine passivierende Schutzschicht aus Chromoxid an der Oberfläche ausgebildet wird. Diese Passivschicht verleiht dem Edelstahl

seine Korrosionsbeständigkeit. Allerdings sind diese Werkstoffe vielfach relativ weich und neigen zu abrasivem Verschleiß. Eine Lösung dieses Problems bietet das Oberflächenhärten mittels thermochemischer Prozesse. Dafür stehen prinzipiell zwei Arten zur Verfügung, zum einen mittels Niedertemperatur-Verfahren, bei dem die Randschicht in sogenanntem „aufgeweitetem

Austenit“ (expanded Austenite) umgewandelt wird. Zum anderen durch Lösen von Stickstoff bei hohen Temperaturen, gefolgt von anschließender Abschreckung (Abb. 1).

Aufgeweiteter Austenit ist ein stark mit gelöstem Stickstoff oder Kohlenstoff übersättigter Mischkristall, der sich bei der Eindiffusion von Stickstoff-/Kohlenstoffatomen in korrosionsbeständigem Edelstahl bei tiefer Temperatur bildet. Unterhalb von etwa 450 bis 480 Grad Celsius können interstitiell gelöste Stickstoff-/Kohlenstoff-Atome über vergleichsweise weite Distanzen diffundieren, während die substitutionell gelösten Metallatome als stationär angesehen werden können. Dies hat zur Folge, dass die Ausbildung von Nitriden oder Carbiden derart langsam voranschreitet, dass sich eine mit Stickstoff oder Kohlenstoff angereicherte Diffusionszone ausbildet, die frei ist von Chrom-Nitriden/-Carbiden. Daher beruht der auftretende Härtings-Effekt lediglich auf dem Lösen von Stickstoff- oder Kohlenstoff-Atomen im Edelstahl bei niedrigen Temperaturen und wird nicht durch die Bildung von Nitriden oder Carbiden hervorgerufen. Typischerweise liegen die Gehalte an derart in der Randschicht gelöstem Stickstoff beim Niedertemperatur-Nitrieren bei etwa 20 bis 30 Atom-Prozent und beim Niedertemperatur-Carburieren unterhalb etwa 15 Atom-Prozent Kohlenstoff.

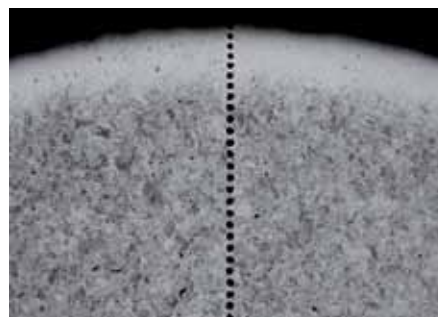
Im folgenden Abschnitt werden die technologischen Aspekte der kommerziell erhältlichen Expanite-Prozesse für das Oberflächenhärten von Edelstählen dargestellt.

Hochtemperatur-Härten

Das Expanite-Hochtemperatur-Verfahren stellt einen Prozess dar, bei dem Stickstoff bei hohen Temperaturen sehr tief – bis zu einem Millimeter – in das Bauteil eindiffundiert. Praktisch alle Edelstahl-Klassen können mit diesem



2a) Martensitischer Edelstahl 1.4021



2b) Martensitischer Edelstahl 1.4006



2c) Ferritischer Edelstahl 1.4016

Abb. 2: Expanite-Hochtemperatur-Verfahren.

a) Martensitischer Edelstahl 1.4021 und b) Martensitischer Edelstahl 1.4006. Die Randschicht besteht aus Stickstoff-Martensit und der Kern aus Kohlenstoff-Martensit. Der Gehalt an interstitiell gelösten Atomen (Stickstoff/Kohlenstoff) in der Randschicht ist signifikant höher als im Kern.

c) Ferritischer Edelstahl 1.4016: die Randschicht besteht aus Stickstoff-Martensit, wohingegen der Kern ferritisch bleibt.

Bilder und Grafiken: Expanite

Verfahren behandelt werden. Die in Abhängigkeit des Werkstoffes erzielbaren Eigenschaften werden weiter unten beschrieben. Beispiele für die Anwendung des Hochtemperatur-Verfahrens an verschiedenen Werkstoffen zeigen Abb. 2 und 3.

Bei austenitischen Edelstählen lässt sich in aller Regel ein moderater Anstieg der Härte verzeichnen. Diese liegt typischerweise im Bereich von 250 bis 300 HV, während die Härte des unbehandelten, lösungsgeglühten Werkstoffs bei etwa 150 HV liegt. Der maximale Stickstoff-Gehalt, der mit diesem Verfahren mit Stickstoff als Prozessgas im Werkstoff gelöst werden kann, liegt bei etwas weniger als einem Gewichts-Prozent. Der kritische Prozessschritt hierbei ist das Abkühlen von der Nitrier- auf Raumtemperatur (siehe ZTU-Diagramm in Abb. 1).

Patentierter Gasabschreckprozess

Um die Bildung unerwünschter Nitride (Cr_2N) zu unterdrücken wird ein patentierter Hochdruck-Gasabschreck-Prozess eingesetzt. Je nach Werkstoff kann die Verwendung von Stickstoff als Abschreckmedium als ungeeignet angesehen werden, da die Stickstoff-Löslichkeit im korrosionsbeständigen Edelstahl unter anderem durch den Druck des Prozessgases bestimmt wird. Aufgrund steigenden Stickstoff-Drucks steigt das Risiko für die Bildung von Chromnitriden in der Randzone während des Abschreckens. Bei dem Expanite-Hochtemperatur-Verfahren kommt bei hochlegierten Edelstählen ein alternatives Abschreckmedium zum Einsatz, welches kein Risiko für die Ausbildung von Chromnitriden darstellt [1]. Die Hauptvorteile des Expanite-Hochtemperatur-Verfahrens bei austenitischen Edelstählen sind in der verbesserten Korrosionsbeständigkeit, sowie der im Vergleich zum Grundwerkstoff verbesserten Tragfähigkeit zu finden. Die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit kann mithilfe des sogenannten PREN-Indexes (Pitting Resistance Equivalent Number) errechnet werden, welche die verschiedenen Edelstahl-Sorten in Bezug auf Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion klassifiziert. Die nachfolgende Gleichung wird normalerweise zur Berechnung des PREN-Indexes herangezogen:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N}$$

Es wird daraus ersichtlich, dass die Anwesenheit von gelöstem Stickstoff eine wichtige Rolle für die Korrosionseigenschaften spielt. Für einen Standard-Werkstoff 1.4404 (18 Gewichts-Prozent Cr und 3 Mo-Prozent) liegt der PREN-Index bei etwa 28. Das Hinzufügen von etwa 0,6 Gewichts-Prozent Stickstoff durch den Expanite-Hochtemperatur-Prozess resultiert in einem PREN-Index von 37,5 und liegt daher praktisch im Bereich der super-austenitischen Stähle (SMO-Werkstoffe).

Die Behandlung eines Duplex-Edelstahls (ferritisch-austenitischer Edelstahl) mittels Expanite-Hochtemperatur-Verfahren resultiert in einem durch Stickstoff stabilisierten, austenitischen Randbereich auf einem Duplex-Grundgefüge. Die erzielbare Härte liegt bei rund 300 HV und die Stickstoff-stabilisierte Randschicht zeichnet sich im Vergleich zu unbehandeltem Duplex-Edelstahl durch verbesserte mechanische- und Korrosionseigenschaften aus. Insbesondere die Kavitations-Erosion wird damit deutlich verbessert.

In Bezug auf Härtesteigerung erfahren die martensitischen- und ferritischen Edelstähle die größte Steigerung durch das Expanite-Hochtemperatur-Verfahren. Bei martensitischen Edelstählen wird eine Randschicht bestehend aus Stickstoff-Martensit gebildet, während der Kern aus Kohlenstoff-Martensit besteht (Abb. 2a und 2b).

Aufgrund des erhöhten Gehalts an interstitiell gelösten Atomen (Stickstoff, Kohlenstoff) in der Randschicht kann, in Abhängigkeit

des Werkstoffs und der Anforderungen, ein Tiefkühlen oder Anlassen erforderlich sein.

Die ferritischen Edelstähle sind hierbei „einfacher“ handhabbar, da der Kern des Werkstoffs keine martensitische Umwandlung während des Abschreckens durchläuft. Wenn diese Werkstoffe mit dem Expanite-Hochtemperatur-Verfahren behandelt werden, entsteht ein mit Stickstoff stabilisierter austenitischer Randbereich, der sich während des Abschreckens in Stickstoff-Martensit umwandelt, während der Kern ferritisch bleibt und keine Umwandlung in Martensit durchläuft (Abb. 2c). Dies resultiert in einem martensitischen Randbereich auf einem ferritischen Kern. Stickstoff-Martensit weist eine hohe Oberflächenhärte mit, je nach Werkstoff und Prozess, bis zu 800 HV auf. Die Korrosionsbeständigkeit kann dabei im Vergleich zum konventionell gehärteten Analogon ebenfalls signifikant gesteigert werden.

Der Expanite-Hochtemperatur-Prozess ist bei den meisten gängigen Edelstählen mit Ausnahme der ausscheidungshärtbaren Güten anwendbar. Dies ist darin begründet, dass Stickstoff mit den für die Ausscheidungsbildung verantwortlichen Legierungselementen wechselwirkt.

Niedertemperatur-Verfahren

Die andere Alternative in Bezug auf das Oberflächenhärten von korrosionsbeständigen Edelstählen ohne Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit stellt die Anwendung eines Niedertemperatur-Prozesses dar (siehe dazu auch ZTU-Diagramm in Abb. 1). Hierbei werden Stickstoff und Kohlenstoff im Werkstoff gelöst und bilden einen übersättigten Mischkristall, den sogenannten aufgeweiteten Austenit [2]. Der Expanite-Niedertemperatur-Prozess ist ein Nitrocarburier-Prozess, der in einer äußeren Randschicht bestehend aus Stickstoff-aufgeweitetem Austenit und einer darunter liegenden Schicht bestehend aus Kohlenstoff-aufgeweitetem Austenit resultiert. Dies verleiht dem Werkstoff eine extrem hohe Oberflächenhärte gepaart mit chemischer Beständigkeit. Darüber hinaus entstehen aufgrund der „Fehlpassung“ der gelösten Atome (Stickstoff/Kohlenstoff) sehr große Druckeigenstressungen im Bereich von einigen Gigapascal, wodurch sich die Ermüdungsbeständigkeit enorm steigern lässt. Das Expanite-Niedertemperatur-Verfahren lässt sich bei allen Arten von Edelstählen, sowie Co- und Ni-basierten (Super-)Legierungen einsetzen.

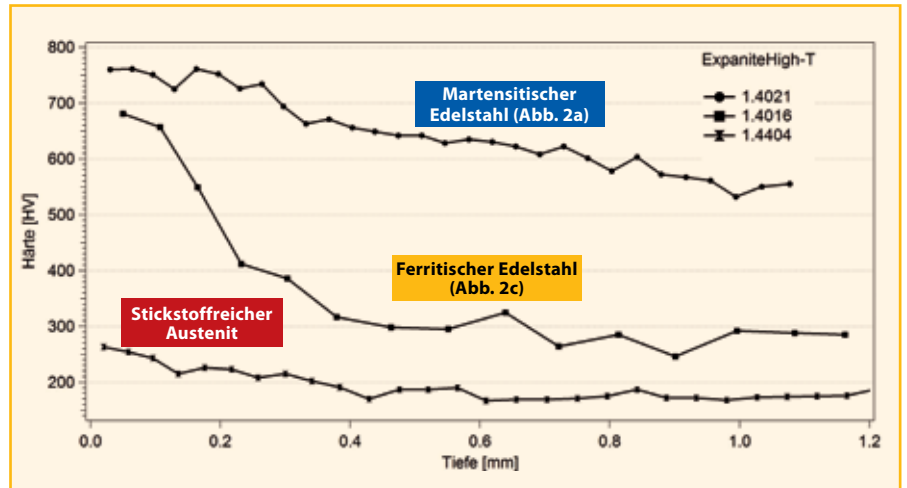


Abb. 3: Härte-Tiefenprofil des Expanite-Hochtemperatur-Verfahrens bei unterschiedlichen Werkstoffen. Die zugehörigen Gefüge-Schliffbilder finden sich in den Abbildung unter 2a und 2c. Die untere Kurve zeigt eine „Schicht“ besteht aus stickstoffreichem Austenit bei austenitischem Kern.

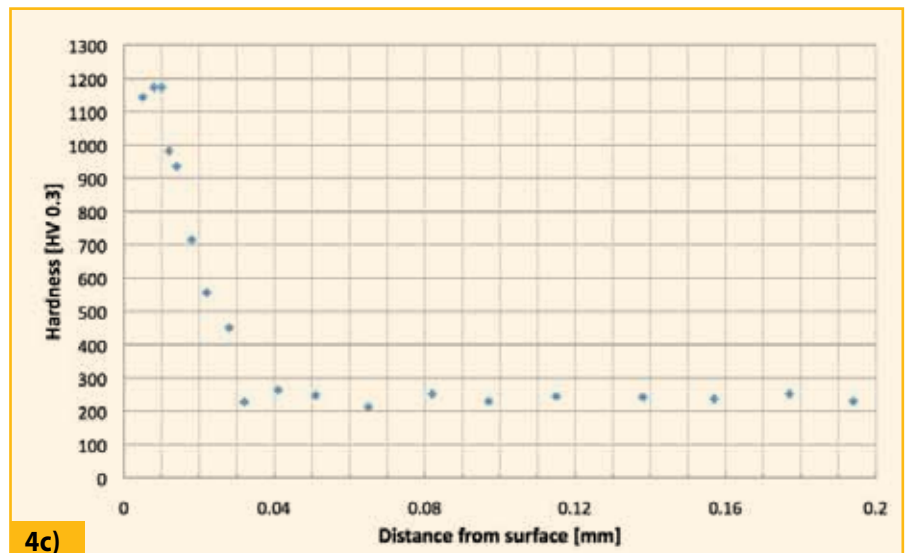


Abb. 4: Ergebnisse des SuperExpanite-Verfahrens: a) Die Schicht besteht aus Stickstoff- und Kohlenstoff-aufgeweitetem Austenit, der Kern aus mit Stickstoff-gesättigtem Austenit b) Die äußerste harte Randschicht besteht aus Stickstoff- und Kohlenstoff-aufgeweitetem Austenit bei relativ dicker, darunter liegenden Stickstoff-stabilisierten Austenit-Zone. Der Kern weist das ursprüngliche Duplex-Gefüge auf. c) Härte-Tiefenprofil eines 1.4404. Die Härte unter der Randschicht beträgt etwa 250 HV und liegt deutlich über derjenigen des lösungsgeglühten Grundwerkstoffs (150 HV). Erkennbar ist ein sanfter Übergang von der harten Randschicht (1200 HV) zum weicheren Substrat.

Kombinationsverfahren

Für anspruchsvolle Anwendungen, bei denen sehr gute Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Tragfähigkeit und exzellenter Verschleißbeständigkeit gefordert werden, kommt das kombinierte Verfahren „SuperExpanite“ zum Einsatz. Hierbei wird dem oben genannten Expanite-Niedertemperatur-Verfahren das Expanite-Hochtemperatur-Verfahren vorgeschaltet [3]. Im Wesentlichen stellt dies eine Kombination der beiden oben präsentierten Verfahren dar. Dieses Verfahren wird aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften hauptsächlich bei austenitischen Werkstoffen eingesetzt, eignet sich aber auch für andere Edelstahl-Gütegrade. Abb. 4 zeigt ein Beispiel eines austenitischen 1.4404, sowie des Duplex-Werkstoffs 1.4462, beide mittels SuperExpanite-Verfahren behandelt.

Der in Abb. 4a dargestellte und mit dem SuperExpanite-Verfahren behandelte Werkstoff 1.4404 weist eine aufgeweitete, austenitische Randschicht mit Stickstoff-aufgeweitetem Austenit an der Oberfläche und darunter liegendem Kohlenstoff-aufgeweitetem Austenit auf. Die darunter liegende Zone (bis zu ein Millimeter) besteht aus Stickstoff-reichem Austenit. Das dazugehörige Härte-Tiefenprofil wird in Abb. 4c dargestellt. Im oberflächennahen Randbereich im Querschliff können etwa 1200 HV gemessen werden. Aufgrund der Überlagerung mit (im Randbereich stärker ausgeprägten) Druckeigenstressungen, wurden direkt an der Oberfläche 1400 HV gemessen. Das Härte-Tiefenprofil ist deutlich abgestuft und zeigt einen sanften Übergang vom harten Randbereich zum weichen Kern. Der Bereich unter der Oberfläche, in dem Stickstoff im Austenit gelöst vorliegt, weist eine Härte von 250 HV auf und stellt somit eine deutliche Härtesteigerung im Vergleich zum Lösungsgeglühten Werkstoff dar (150 HV). Dies verbessert insbesondere die Tragfähigkeit und ist vergleichbar zur Härtesteigerung, die mittels Kaltverfestigung erzielt werden kann. Das SuperExpanite-Verfahren bietet die bestmögliche Kombination aus Korrosionsbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber abrasivem Verschleiß und Verbesserung des Ermüdungsverhaltens.

Ein Beispiel eines mithilfe des SuperExpanite-Verfahrens behandelten Duplex-Edelstahls ist in Abb. 4b dargestellt. Hierbei ist die unter der extrem harten Randschicht (größer als 1200 HV) gelegene Zone durch den austenit-stabilisierenden Effekt des Stickstoffs in Austenit umgewandelt. Die Dicke dieser Schicht kann bis zu einem Millimeter betragen bei einer Härte von bis zu 300 HV. Der Kern des Werkstoffs behält dabei den ursprünglichen Duplex-Charakter.

Zusammenfassung

Das Oberflächenhärten von korrosionsbeständigen Edelstählen kann durch spezielle, thermochemische Hoch- und Niedertemperatur-Gasprozesse erreicht werden. Dabei wird die Oberfläche entweder in Stickstoff-reichen Martensit/Austenit, oder in Stickstoff- oder Kohlenstoff-aufgeweiteten Austenit umgewandelt. Die einzigartige Prozesskontrolle der Expanite-Gasverfahren (Expanite-Hochtemperatur-Verfahren, Expanite-Niedertemperatur-Verfahren, sowie SuperExpanite) erlaubt dabei ein Höchstmaß an anforderungsgerechter Anpassung der harten Randschicht und somit Anpassung der Werkstoffeigenschaften, sowie Performance. Alle Arten an Edelstählen und viele weitere Legierungen können laut Hersteller mit den Expanite-Verfahren oberflächengehärtet werden. 🍌

Literaturhinweis

- [1] T.L. Christiansen, T.S. Hummelshøj, M.A.J. Somers: WO 2013/159781-A1
- [2] T.L. Christiansen, T.S. Hummelshøj, M.A.J. Somers: WO 2011/009463-A1
- [3] T.L. Christiansen, T.S. Hummelshøj, M.A.J. Somers: WO2012/146254-A1