

# "Einsatzhärten von rostbeständigen Stählen nach dem SolNit®-Verfahren

M. Rink, Verfahrenstechnik, Ipsen International GmbH, Kleve

## Einleitung

Das SolNit®-Verfahren ist ein patentiertes Wärmebehandlungsverfahren, bei dem Stickstoff in der Randschicht nichtrostender Stähle gelöst wird. Die Bauteile werden dazu bei 1050 bis 1150 °C in Stickstoffgas geglüht und so rasch abgekühlt, dass die Ausscheidung von Nitriden unterbleibt. Die Einlagerung von Stickstoffatomen führt zu einer Festigkeitssteigerung und verbessert den Korrosionswiderstand. Je nach Legierungsgehalt des Stahles und der Höhe des eingebrachten Randstickstoffgehaltes kann nach dem Abkühlen aus dem Austenitgebiet eine martensitische oder austenitische Randschicht erreicht werden.

## Verfahrensgrundlagen

Ohne Verlust des Korrosionswiderstandes ist die Aufkohlung und die Nitrierung von hoch legierten, nicht rostenden Stählen im normalen Temperaturbereich der Verfahren i. A. nicht möglich ist. Das Lösungsvermögen dieser Stähle für Stickstoff und Kohlenstoff ist in den entsprechenden Temperaturbereichen zu gering und die entstehende Bildung von Chromcarbiden bzw. Chromnitriden führt zum Verlust des Korrosionswiderstandes. Ein Nitrieren zwischen 480°C und 900°C führt zur Bildung von Nitriden des Typs CrN bzw. Cr<sub>2</sub>N, ein Aufkohlen im Bereich von 800-1150°C zu Carbiden des Typs Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> bzw. Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,

Durch Absenkung der Aufkohlungs- oder Austenitisierungstemperatur auf Werte um 400°C kann die Chromcarbide- oder -nitridbildung unterdrückt werden. Der Nachteil dieser Niedertemperaturverfahren ist, dass damit nur äußerst dünne Randschichten von 10-30 µm erzeugt werden können.

Erst mit der Entwicklung des SolNit®-Verfahrens wurde es möglich, wesentlich tiefere Diffusionsschichten zu produzieren. Es basiert auf der mit steigendem Chrom-, Mangan- und Molybdängehalt zunehmenden Stickstofflöslichkeit bei Temperaturen oberhalb von 1050°C [Berns 1999]. Aus Bild 1 geht hervor, dass innerhalb der gängigen Grenzen des Chromgehaltes in nichtrostendem Stahl das Gebiet des homogenen Austenits für den Fall einer Legierung mit Stickstoff (Bild 1 rechts) breiter ist und sich zu einem höheren interstitiellen Anteil erstreckt als für den Fall der Legierung mit Kohlenstoff (Bild 1 links).

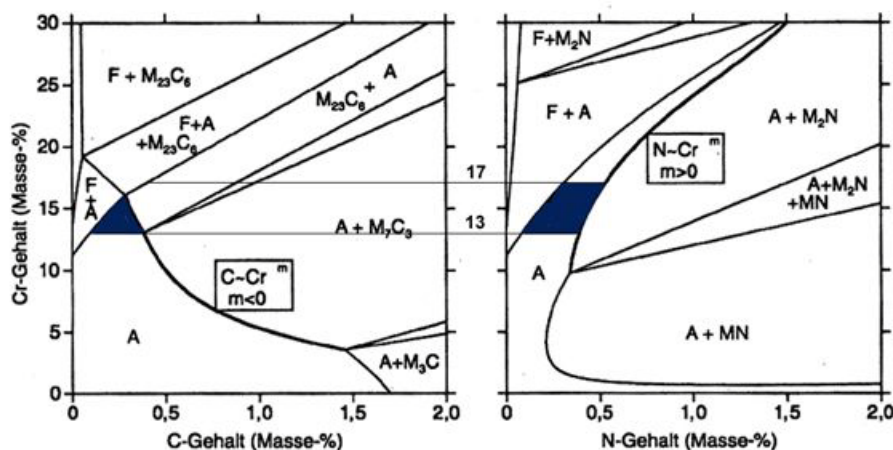


Bild 1: Isotherme Schnitte von Gleichgewichtsphasendiagrammen bei 1100 °C, nach ThermoCalc

#### Verfahrensvariante: Martensitische Randschicht

Diese Variante hat die Bildung einer harten Randschicht unter Beibehaltung eines zähen Kerns zum Ziel.

Der gelöste Stickstoff bewirkt eine starke Verbesserung des Korrosionswiderstandes sowohl in sauren wie in chloridhaltigen Medien.

In der Randschicht kann eine Härte von 58 bis 60 HRC erreicht werden sowie ein ausgeprägter Druckeigenspannungszustand (Bild 2).

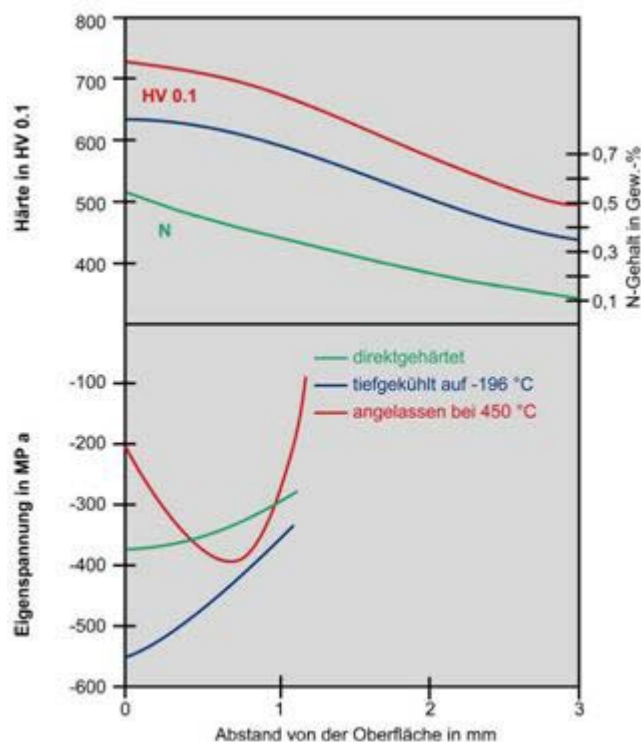


Bild2: Härte und Eigenspannungsprofil mit korrespondierendem Stickstoffverlauf nach dem Direkthärten, Tiefkühlen und Anlassen im Sekundärhärtemaximum des Stahles X10CrCoNiMo14-3-2-1 (Berns 1996)

Das „Einsatzhärten“ mit Stickstoff kommt für nichtrostende Wälzlager, nichtrostende Werkzeuge für die Medizintechnik sowie die Lebensmittel- und Polymerverarbeitung und darüber hinaus für Verschleißteile in der Aufbereitungs- und Chemietechnik sowie im Pumpenbau in Frage.

#### Verfahrensvariante: Austenitische Randschicht

Diese Verfahrensvariante hat die Schaffung einer hochstickstoffhaltigen, hochfesten und gleichzeitig zähen austenitischen Randschicht mit hoher Korrosionsbeständigkeit zum Ziel. Diese Eigenschaftskombination verspricht einen hohen Widerstand gegen Oberflächenermüdung in aggressiver Umgebung.

Eine zusätzliche mechanische Randschichtverfestigung z.B. durch Kugelstrahlen führt zu Druckeigenspannungen und verbessert die Schwingfestigkeit.

Die Beständigkeit gegen Kavitation wird durch dieses Verfahren sehr stark erhöht, so dass eine Anwendung des Verfahrens bei Strömungsmaschinen wie Pumpen, Turbinen und den zugehörigen Armaturen liegt, die aggressive Medien fördern.

## Prozesstechnik

Die Prozesstechnik der SolNit<sup>®</sup>-Verfahren ist vergleichsweise einfach. Sie macht sich zunutze, dass das zweiatomige Stickstoffmolekül bei Temperaturen oberhalb von 1050°C an Metalloberflächen in atomaren Stickstoff aufspaltet. Trotz der passiven Oberfläche nichtrostender Stähle kann der atomare Stickstoff bei entsprechender Sauerstoff-Freiheit der Ofenatmosphäre in die Oberfläche eindringen und den Stahl aufsticken. Der erzielte Randstickstoffgehalt hängt von drei Größen ab:

- dem Legierungsgehalt des nichtrostenden Stahls
- die Temperatur und
- dem Stickstoffpartialdruck,

wobei der Randstickstoffgehalt nach dem Sieverts'schen Gesetz der Quadratwurzel aus dem Stickstoffpartialdruck proportional ist ( $N_s \sim (pN_2)^{1/2}$ ) und die Aufsticktiefe nach dem 2. Fick'schen Gesetz mit der Quadratwurzel der Zeit wächst ( $(t)^{1/2}$ ). Die für die Einstellung der höchstmöglichen Randstickstoffgehalte benötigte Löslichkeitsgrenze des Austenits für Stickstoff ergibt sich aus dem Gleichgewichts-Zustandsschaubild, das für jede Stahlart z. B. mit dem ThermoCalc-Programm bestimmt werden kann [ThermoCalc]. Zwischen dem in der Oberfläche gelösten Stickstoff Stickstoffdruck und Gleichgewicht und der umgebenden Stickstoffatmosphäre stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Temperatur, Druck und Legierungskonzentration müssen so aufeinander abgestimmt werden, dass genügend Stickstoff gelöst, aber Nitride vermieden werden (Bild 3).

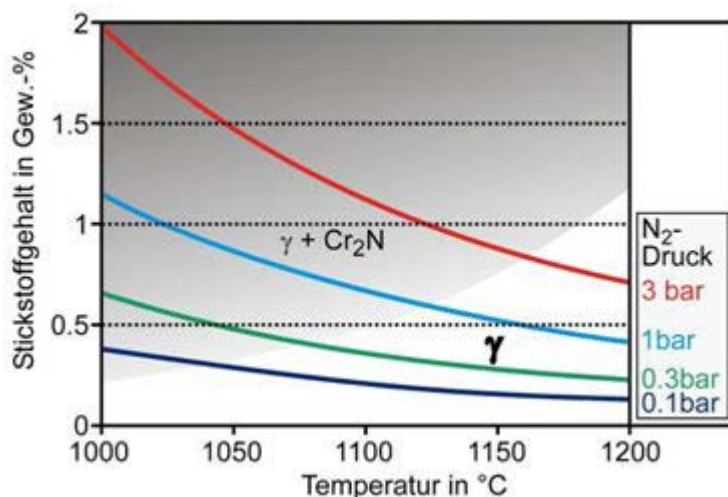


Bild 3: Beginn der Nitridausscheidung in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt, der Temperatur und dem Stickstoffpartialdruck für einen nichtrostenden martensitischen Einsatzstahl (Berns 1999)

Typische Prozessdaten des SolNit<sup>®</sup>-Prozesses sind Temperaturen von 1050-1150°C, Stickstoffpartialdrucke (N<sub>2</sub>) von 0,1-3,0 bar und Diffusionsdauern von 15 Minuten bis 24 Stunden. Damit werden Aufsticktiefen von 0,2-2,5 mm erreicht. Die Oberflächenhärte liegen bei martensitischen Stählen bei 54-61 HRC, bei austenitischen und Duplex-Stählen bei 200-350 HV.

Ein entscheidender Prozessschritt beim SolNit<sup>®</sup>-Verfahren ist die Abschreckung. Wegen der mit fallender Temperatur abnehmenden Stickstofflöslichkeit des Austenits muss sie

sehr schnell erfolgen, um die Ausscheidung von Chromnitriden zu vermeiden. Abschrecken in Öl oder Hochdruckgasabschrecken mit z.B. rascher Anströmung ist daher nötig. Bei martensitischen nichtrostenden Stählen erzeugt die schnelle Abschreckung einen stickstoffhaltigen Martensit mit hohem Restaustenitanteil. Dieser kann durch Tiefkühlen und Anlassen, bei Temperaturen bis 450 °C, reduziert werden. Auf diese Weise ergeben sich die hohen Randhärten. Eine Schwierigkeit kann das Kornwachstum bei den hohen Aufstickungstemperaturen darstellen. Wenn bei einer Anwendung die Zähigkeit im Vordergrund steht, kann das Kornwachstum durch eine Doppelhärtung rückgefeint werden. Bei den austenitischen Stählen ist die Härtesteigerung deutlich geringer. Auch die Korngrenzenvergrößerung lässt sich durch thermische Prozesse nicht mehr verändern. Bei zweiphasigen austenitisch-ferritischen Stählen, den Duplex-Stählen, bleibt das Gefüge im Kern annähernd kornstabil.

## **ANLAGENTECHNIK**

Die hohe Temperatur von über 1050°C und der N<sub>2</sub>-Partialdruck, der bis hinunter zu 0,1 bar gehen kann, sprechen für die Verwendung eines Vakuumofens. Kaltwandöfen mit Graphit-Heizkammern sind zu bevorzugen (Bild 4). Hiermit können die Passivierungsprobleme der nichtrostenden Stähle am besten überwunden werden. Auch kann die Abschreckung mittels der Hochdruckgasabschrecktechnologie direkt im Ofen, ohne Chargenbewegung, erfolgen.

Die Vorteile der Verwendung der Stickstoffeinsatzhärtung bei nichtrostenden Stählen gegenüber der Aufkohlung sind evident:

- keine chromreichen Ausscheidungen, d.h. kein Verlust des Korrosionswiderstandes (deutliche Steigerung)
- höhere Warmfestigkeit
- keine Randoxidation
- geregelte Einstellung des Randstickstoffgehaltes
- einfache Prozessregelung über die Temperatur und den Partialdruck
- billiges, sicheres Prozessgas (N<sub>2</sub>)
- geringer Gasverbrauch, da kein kontinuierlicher Durchfluss
- die Stickstoff-Aktivität ist in Bohrungen, Nuten, Vertiefungen usw. gleich

Die Abdeckung ist allerdings schwierig.

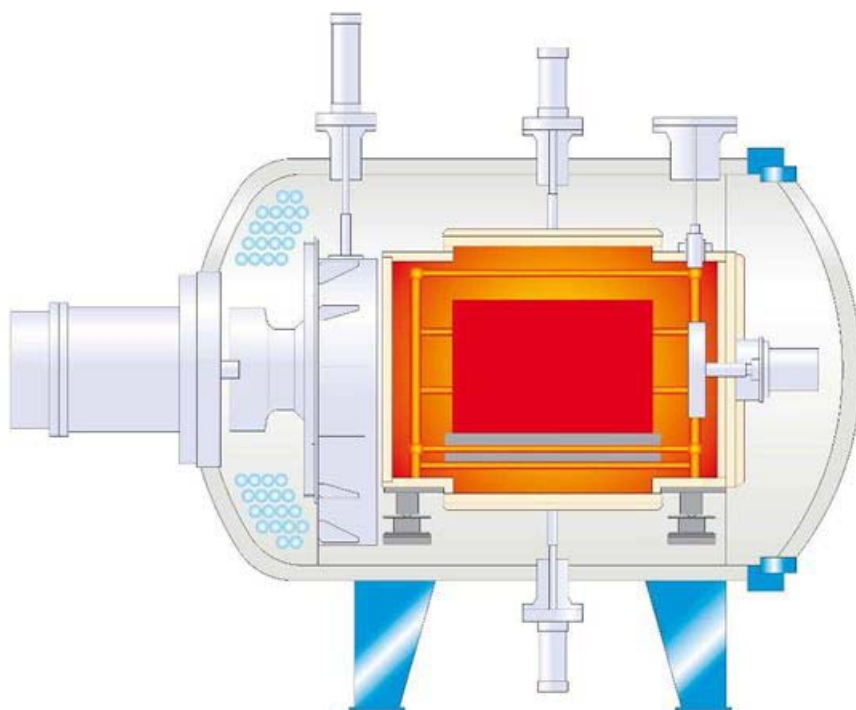


Bild 4: Schema des Einkammer-Vakuumofens vom Typ Ipsen Turbo<sup>2</sup>Treater

## ANWENDUNGEN

In den letzten Jahren nahm die Nutzung des SolNit-M-Verfahrens deutlich zu, z.B. in den Bereichen

- der chemischen Industrie
- der Textilveredelung
- der Nahrungsmittelindustrie (u.a. Milch- und Molkereiprodukte)
- des Maschinenbaus
- der Architektur
- der Haushalts- und Küchengeräte
- der Medizin
- etc.

Im Folgenden werden einige Anwendungen aus der Praxis aufgezeigt:

Bild 5 zeigt typische Härteverlaufskurven für die korrosionsbeständigen, martensitischen Stähle X6Cr17, X14CrMoS17, X15Cr13 und X20Cr13 nach einer SolNit-Behandlung. Je nach Kohlenstoff- und Chrom- bzw. Ferrit-Gehalt liegen die Kern-Härtewerte bei diesen Stählen zwischen 220 HV und 510 HV. Aufgrund der relativ großen Differenzen zwischen der jeweiligen Oberflächenhärte und der Kernhärte ist für die Festlegung der Einsatzhärte tiefe eine Norm analog einer Rht, Eht oder Nht kaum sinn-voll. Deshalb wird nachfolgend jeweils die Aufsticktiefe definiert.

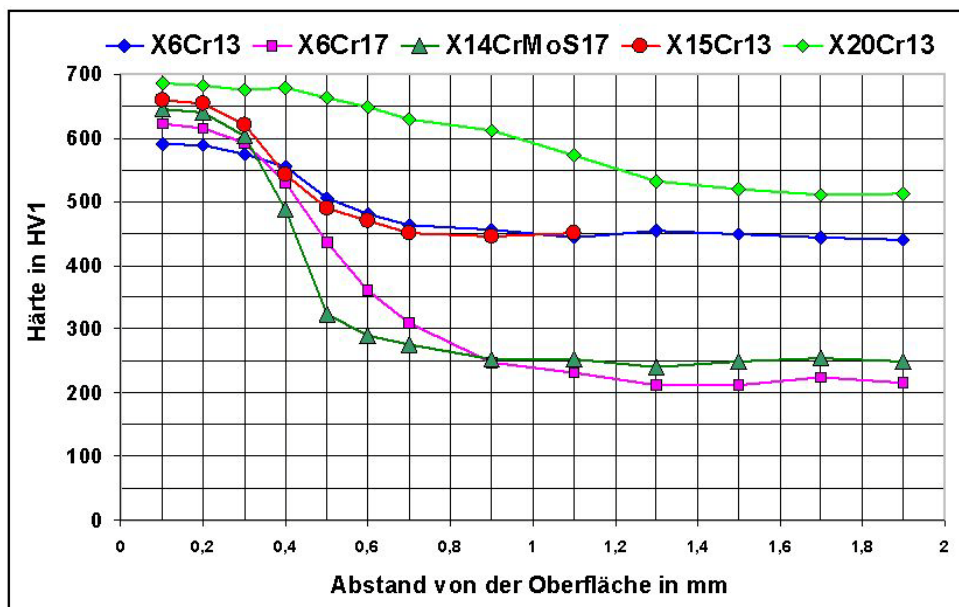


Bild 5: Typische Härteprofile nach SolNit-M Behandlungen

Bild 6 zeigt Stirnräder mit dem Durchmesser 130 mm, Modul 2,5 aus dem Material X15Cr13. Nach der SolNit-M-Behandlung bei 1100°C mit einer Austenitisierungsdauer von 60 Minuten lag eine Aufsticktiefe von ca. 0,6 mm vor. Nach einem Tiefkühlen bei -40°C und einem anschließenden Entspannen bei 150°C lagen die Oberflächenhärte werte bei 58 HRC bei einer Kernhärte von 46 HRC.

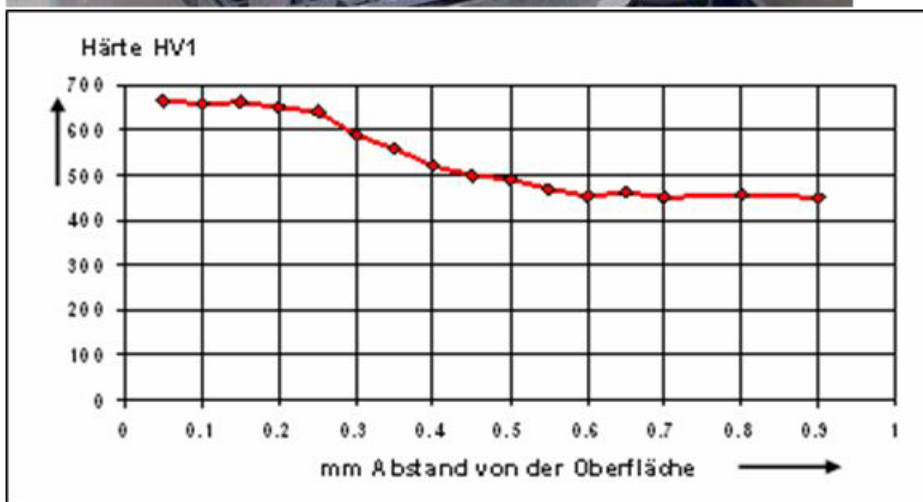


Bild. 6: Härteprofil von Zahnrädern aus X15Cr13 nach der SolNit-M Behandlung

Düsen aus dem Material X14CrMoS17 (Bild 7) wurden bei 1150°C SolNit-M-behandelt, bei -80°C tiefgekühlt und bei 150°C angelassen. Die Oberflächenhärte liegt bei 655 HV10, die Aufsticktiefe bei ca. 0,7 mm. Die Gleichmäßigkeit der Aufstickung in einer Charge im Ofenraum kann anhand dieser Düse sehr gut dokumentiert werden. Die Einspritzbohrungen weisen einen Durchmesser von 0,3 mm auf. An allen Stellen der Oberfläche, auch in den kleinen Bohrungen, liegt eine gleichmäßig tiefe Aufstickung vor.

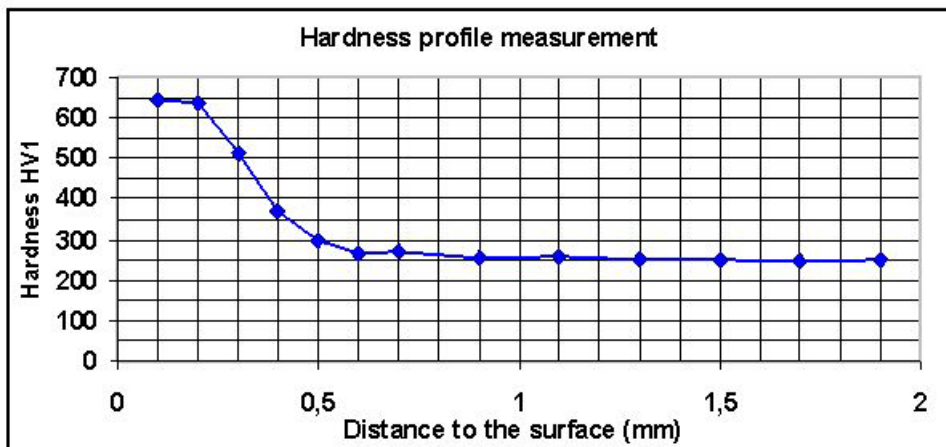


Bild 7: Makroschliff einer SolNit-M-behandelten Düse

Ein in großen Serien herzustellendes Teil (Bild 😊) soll in hohen Kadenzen spanlos gefertigt werden. Es wird eine Härte von 620-680 HV gefordert sowie eine gute Korrosionsbeständigkeit. Mit dem Material X46Cr13 sind die geforderten Härtewerte erreichbar, ebenso die geforderte Korrosionsbeständigkeit. Die spanlose Herstellung ergibt jedoch aufgrund des relativ hohen Kohlenstoffgehaltes große Probleme im Zusammenhang mit der Standzeit des Prägwerkzeuges. Mit der Verwendung des Materials X15Cr13 kann die Werkzeugstandzeit entscheidend verlängert werden. Nach der SolNit-M-Behandlung liegen die geforderten Härtewerte von 620-680 HV vor. Die Korrosionsbeständigkeit ist im vorliegenden Anwendungsfall ebenfalls gewährleistet.

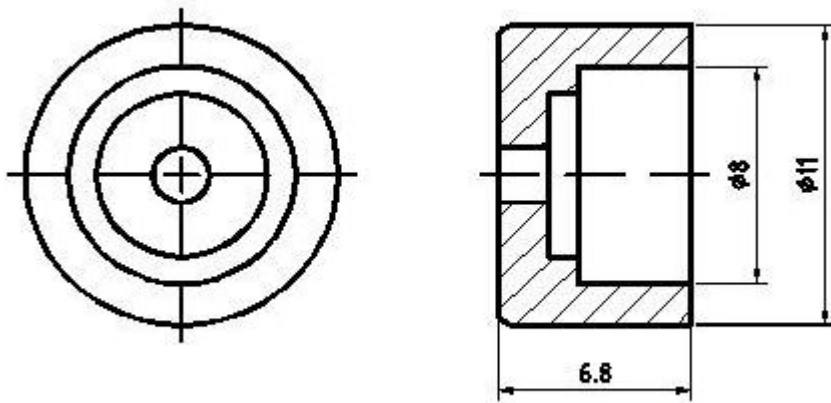


Bild 8: Skizze eines spanlos herzustellenden Teils aus X15Cr13

Bild 9 zeigt Regelkegel aus dem austenitischen Stahl 1.4435, welche in verschiedensten Ventilen für Anlagen aus dem Bereich der Lebensmittelverarbeitung eingesetzt werden. Nur lösungsgeglühte sowie zusätzlich verchromte Ausführungen führten zu einem vorzeitigen Ausfall der Regelkegel. Mit der SolNit-A-Behandlung konnte die Einsatzdauer der Regelkegel entscheidend verlängert werden. Nach einer 2,5-stündigen Aufstickdauer bei 1100°C liegt die Oberflächenhärte bei ca. 230 HV gegenüber einer Kernhärte von 150 HV, was einem Härtewert nach einem Lösungsglühen entspricht. Die Aufsticktiefe liegt bei ca. 0,8 mm.

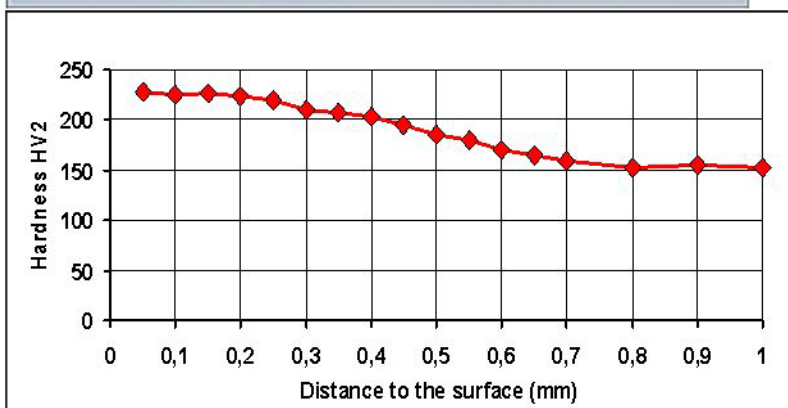


Bild 9: Regelkegel aus der Lebensmittelindustrie aus dem Stahl X5CrNi18-10 behandelt mit SolNit-A

## **Zusammenfassung**

Randaufsticken wird durchgeführt im austenitischen Zustand des Stahles. Die thermische Dissoziation des Stickstoffgases wird genutzt, um Stickstoff in die Oberfläche von rostbeständigen Stählen einzulagern und in Lösung zu halten.

Der Gleichgewichtsgehalt des Randstickstoffgehaltes  $N_s$  wird durch die Zulegierung von Chrom und Molybdän zum Stahl sowie durch Erhöhung des Stickstoffgasdruckes angehoben.

In 24 Stunden werden aufgestickte Randtiefen von bis zu 2,5 mm erreicht. Für eine gegebene Stahlsorte und Temperatur wird der Randstickstoffgehalt  $N_s$  durch den Stickstoffgasdruck gegeben.

Rostbeständige CrMo-Stähle mit geringem Gehalt an Nickel und interstitiellen Elementen bilden bei der Randaufstickerung eine mit Stickstoff angereicherte Randschicht, die durch Abschrecken, Tiefkühlen und Anlassen in einen harten Martensit umwandelt. Diese Art der Randaufstickerung ist in der Tat nichts anderes als ein Einsatzhärten mit Stickstoff. Im Unterschied zu konventionellem Einsatzhärten mit Kohlenstoff wird durch die Verwendung von Stickstoff der Korrosionswiderstand erheblich angehoben, so dass die Randaufstickerung sehr vorteilhaft bei rostbeständigen Wälzlagern, Werkzeugen und Getriebeteilen eingesetzt werden kann.

Nickelmartensitische, austenitische oder duplex-rostbeständige Stähle bilden eine stabile, hochfeste austenitische Randschicht, die äußerst widerstandsfähig gegen Kavitation und Erosion ist. Dies ist besonders vorteilhaft für Pumpen, Ventile und andere Teile von Strömungsmaschinen.

Die Kühlgeschwindigkeit muss hoch genug sein, um Nitridausscheidungen während der Abschreckung zu unterdrücken. Ein Einkammer-Vakuumofen mit einer 10 bar Stickstoffgasabschreckung ist für die meisten Fälle ausreichend.

Eine gute Reproduzierbarkeit der Oberflächenhärte, der Stickstoffprofile und der Härtetiefe wurde gefunden, und dies sogar in engen Sackbohrungen.

Verglichen mit der Gasaufkohlung ist die Ofenatmosphäre bei der Randaufstickerung nicht toxisch und nicht explosiv, sie benötigt keinen kontinuierlichen Gasfluss durch den Ofen und verhindert die Randoxidation.