



Förderprojekt: Härtung der Oberfläche von austenitischen rostfreien Stählen als Ersatz von hartverchromten Werkstücken

Werkstoffe
Gaslabor
Umwelt
Oberflächen
Verfahren

Bewilligungsempfänger:

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

Dt. Bundesstiftung Umwelt AZ:

AZ 17680

Projekttitel:

Härtung der Oberfläche von austenitischen Stählen als Ersatz für das Hartverchromen

Projektbeginn:

1.1.2001

Berichtszeitraum:

1.1.2002 bis 30.6.2002

Berichtersteller:

Dr. Julius Nickl

Seitenzahl:

20

Projektlaufzeit:

ursprünglich 30 Monate

Berichtsdatum:

8.11.2003

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	17680	Referat	31	Fördersumme	355.500,00DM
Antragstitel		Härtung der Oberfläche von austenitischen rostfreien Stählen als Ersatz von hartverchromten Werkstücken			
Stichworte		Oberflächenhärtung, Austenite, Korrosionsresistenz, Chrom-VI, Verfahrensentwicklung,			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
2 Jahre 6 Monate	01.01.2001	31.06.2003	2		
Zwischenberichte	30.06.2001 31.12.2002	31.12.2001	30.06.2002		
Bewilligungsempfänger		GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH Ringstraße 1 85604 Zorneding		Tel 08106-249097	
				Fax 08106-?????	
				Projektleitung	
				Dr. J.A. Nickl	
				Bearbeiter	
				Frau Hartmann	
Kooperationspartner		FRANZ Oberflächentechnik GmbH & Co. KG Daimlerweg 5 82438 Geretsried			

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Die Kombination von großer Oberflächenhärte (> 1000 Vickers), Korrosionsfestigkeit und Kosteneffizienz wird im Maschinen- und Anlagenbau heute zum überwiegenden Teil durch das galvanische Hartverchromen der entsprechenden Werkstücke erzielt. Der Prozeß des Hartverchromens bringt dabei viele ökologische und arbeitsmedizinische Probleme durch den Einsatz von Chrom-VI Verbindungen mit sich. Chrom-VI ist in beinahe all seinen Verbindungen giftig, carcinogen, teratogen und mit einem hohen ökologischen Risiko behaftet.

In diesem Projekt soll daher ein Verfahren entwickelt werden, das neben den Vorteilen des Hartverchromens, Oberflächenhärte, Korrosionsfestigkeit und Kosteneffizienz, arbeitsmedizinische und ökologische Vorteile bietet.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Austenitische Stähle sollen durch einen schonenden Prozess mit Kohlenstoff/Stickstoff oberflächlich gehärtet werden, so dass die Korrosionsresistenz erhalten bleibt. Als Zugabe wird dieses Verfahren im Vergleich mit dem maßhaltigen Hartverchromen eine höhere Dimensionsstabilität aufweisen.

Das Verfahren soll bei niedrigen Temperaturen (< 300 °C) in einem Metallbad durchgeführt werden, um die Bildung von Chromcarbiden im Austenit zu verhindern. Das Metallbad wird mit unterschiedlichen Kohlenstoffquellen (Ruß, Acetylen, ect.) beschickt.

Die Prozessparameter (Metallbad, Kohlenstoffquelle, Temperatur, Vorbehandlung des Werkstücks) sollen dabei optimiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Das neue Härteprinzip für das Aufhärten der Oberfläche von rostfreiem Stahl durch das Aufkohlen bei niedriger Temperatur in einer Metallschmelze bei 300 °C wurde erfolgreich untersucht. Ziel war eine Härte über 1000 HV, die mit 800 HV bei einer Ausgangshärte von rund 300 HV nicht ganz erreicht wurde.

Die Versuche zeigen die Aufhärbarkeit des Werkstoffes 1.4404 in Halbzeugform und im endbearbeiteten Zustand. Eine Oberflächenhärte von ca. 800 HV wurde erreicht, allerdings nicht prozeßsicher. Zudem ist die Einhärtetiefe von rund 10 µm für technische Anwendungen noch zu dünn. Die Randbedingungen Korrosionsfestigkeit und Dimensionstreuung sind gemäß den Ergebnissen von ersten Handversuchen erfüllt.

Die zu Grunde liegende Arbeitshypothese lautet, daß Kohlenstoff in flüssigem Kalium bei ca. 300 °C in einer besonderen Form vorliegt, die der Oberfläche des Werkstücks zur Verfügung steht. Der gelöste Kohlenstoff reagiert wegen der niedrigen Temperatur nicht mit den vorhandenen Carbiddbildnern wie z.B. Chrom, sondern verspannt das Gitter, was wiederum zu der gewünschten, erhöhten Härte führt. Durch die nicht verringerte Chromkonzentration an der Oberfläche bleibt die Korrosionsfestigkeit des ursprünglichen Materials erhalten. Zielkonzentration von Kohlenstoff in der Schicht beträgt einige Gew.%. Als Kohlenstoffquelle dienen gasförmige Kohlenwasserstoffe (Ethin), die durch das Metallbad perlen. Im Metallbad zersetzt sich der KW und neben Rußbildung lösen sich Kohlenstoffatome in noch unbekannter Menge im Bad.

Dem Industrie-Partner war die Durchführung seines Teils im geplanten Zeitraum nicht möglich.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Wir stufen unser Verfahren als neu und damit patentfähig ein. Als erhebliche Gefahr für den wirtschaftlichen Erfolg sehen wir die schlechte Überprüfbarkeit an, ob das Produkt durch unser Verfahren gehärtet wurde. Ein Patententwurf wurde bereits eingereicht.

Fazit

Die GWP betreibt dieses Projekt mit den vorliegenden, ermutigenden Resultaten ohne Förderung weiter. Dem Industrie-Partner war die Durchführung seines Teils (Pilotanlage) im geplanten Zeitraum nicht möglich. Dies führte zum Abbrechen des Förderprojektes nach 18 Monaten.



Förderprojekt: Härtung der Oberfläche von austenitischen rostfreien Stählen als Ersatz von hartverchromten Werkstücken

Werkstoffe
Gaslabor
Umwelt
Oberflächen
Verfahren

Bewilligungsempfänger:

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

Dt. Bundesstiftung Umwelt AZ:

AZ 17680

Projekttitel:

Härtung der Oberfläche von austenitischen Stählen als Ersatz für das Hartverchromen

Projektbeginn:

1.1.2001

Berichtszeitraum:

1.1.2002 bis 30.6.2002

Berichtersteller:

Dr. Julius Nickl

Seitenzahl:

20

Projektlaufzeit:

ursprünglich 30 Monate

Berichtsdatum:

8.11.2003

1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis	2
2. Abbildungsverzeichnis	2
3. Verzeichnis der Tabellen	3
4. Zusammenfassung.....	4
5. Einleitung.....	5
5.1 Einführung.....	5
5.2 Bekannte Verfahren	5
5.2.1. Nitro-Carburierung.....	5
5.2.2. Gasnitrieren	5
5.2.3. Ionenimplantation.....	6
5.2.4. Kolsterisieren®	6
5.3 Lösungsvorschlag.....	7
6. Theorie.....	9
6.1 Benötigte Menge Kohlenstoff	9
6.2 Alkalimetalle	9
6.3 Gase	10
6.4 Abschätzung der Diffusionslänge von C und Cr im Austenit	10
6.4.1. C in γ -Eisen	10
6.4.2. Cr in γ -Eisen.....	11
6.5 Arbeitshypothese	11
7. Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse	12
7.1 Versuchsanlage 1	12
7.2 Versuchsanlage 2	12
7.3 Reaktoren.....	13
7.4 Auswahl des Grundmaterials.....	14
7.5 Versuche	14
7.5.1. Bauteile	14
7.5.2. Bauteilreinigung.....	14
7.5.3. Erste Versuchsserie (Ampullen)	15
7.5.4. Zweite Versuchsserie	15
7.5.5. Dritte Versuchsserie „Kolben“	16
7.5.6. Korrosionstest.....	18
7.5.7. Dimensionsstreuung.....	19
7.6 Patentrechte	19
8. Fazit	20
9. Literaturverzeichnis	20
10. Anhänge	20

2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gefügeänderung durch das PIII-Verfahren; Quelle Forschungsinstitut Rossendorf; www.fz-rossendorf.de	6
Abbildung 2: Querschliff durch eine kolsterisierte Biegeprobe mit anscheinend duktiler Randhärteschicht. Material unbekannt, Quelle www.hardiff.com	7

Abbildung 3: Dampfdruck von Kalium über der Schmelze. Die Nutzung von Alkali- und Erdalkalimetallen als Legierungsbestandteil erfordert wegen des Dampfdruckes bei über 200 °C erhebliche Vorsichtsmaßnahmen.	9
Abbildung 4: Bereits nach einigen Minuten mit technischen Gasen durchspülter Kaliumschmelze zeigen sich Reaktionsprodukte in Quarzrohr. Hochreine Gase und eine hochreine Gasversorgung sind nötig.	11
Abbildung 5: Verwendeter Versuchsaufbau	12
Abbildung 6: Blick auf den Reaktor nach Durchführung eines Experimentes. Verunreinigungen sammeln sich im Laufe von Tagen als „Schlacke“ im Kalium. Das Werkstück ist nicht sichtbar im Kalium eingeschmolzen.	12
Abbildung 7: Versuchsaufbau in einer Gaskammer mit absenkbarer Frontklappe, Abluft, Berstscheibe, Ausgleichssack, Flutventile für Inertgase (Ar), Sandböden, Gasversorgung.	13
Abbildung 8: Gasversorgung, Vertikalofen, Schutzböden, Sicherheitsabsorber, Ar-Wanne weggeklappt.	13
Abbildung 9: Beispiele eingesetzter Quarzreaktoren mit einem Durchmesser von ca. 28 mm von oben: „Fritte/Gasdurchlauf“; „Handlingsstab“ für das Eintauchen und Herausziehen; „Quarzwolle/Gasdurchlauf“	14
Abbildung 10: 3 x 2 Kalium-Reaktor (liegend) für Hochdruckanwendung bis 60 bar / 300 °C im Heißluftofen. Noch nicht eingesetzt.	14
Abbildung 11: Die Ampulle nach der Temperaturbehandlung. Diese Einweg-Ampulle wird unter tert-Butanol zerschlagen und das Bauteil geborgen.	15
Abbildung 12: Effekt der Behandlung an der Farbe/ an dem Glanz der Scheiben ist erkennbar: oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor Behandlung.	16
Abbildung 13: Der Effekt der Behandlung ist an der Farbe/ an dem Glanz der Kolben nach der Endreinigung im Ultraschallbad erkennbar. Oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor der Behandlung.	17
Abbildung 14: Probe 1, Querschliff, geätzt, ca. 300x Lichtmikroskopie.	18
Abbildung 15: Probe 4 als Beispiel einer erfolgreichen Härtung, Querschliff, geätzt, ca. 300x Lichtmikroskopie	18
Abbildung 16: Einhärtetiefe im Schliff bei minimaler Prüflast HV 0,005. Man erkennt die härtere Randschicht, die aber bereits nach 20 µm stark zur ursprünglichen Grundmaterialhärte abfällt. Probe 2 ist identisch wie die Proben 3 mit 5 behandelt, zeigt jedoch keine Aufhärtung, Grund unklar.	18

3. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Auflistung der Dampfdrucke von Alkalimetallen.	9
Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Ethin (C ₂ H ₂ , Acetylen)	10
Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff (H ₂)	10
Tabelle 4: eingesetzte Bauteile für Aufhärtungstests	14
Tabelle 5: Parameter der Ampullentests	15
Tabelle 6: Parameter der zweiten Versuchserie.	15
Tabelle 7: Eingesetzte Teile aus der Serie Kolben.	16
Tabelle 8: Parameter der dritten Versuchsserie	16



4. Zusammenfassung

Das Härteprinzip für das Aufhärten der Oberfläche von rostfreiem Stahl durch das Aufkohlen bei niedriger Temperatur in einer Metallschmelze bei 300 °C wurde untersucht.

Im flüssiges Kalium liegt Kohlenstoff gelöst vor, d.h. Kalium dient als Lösungsmittel. Die Prozesstemperatur ist relativ niedrig (300 °C). Bei dieser Temperatur kann zwar Kohlenstoff diffundieren, aber nicht Chrom. Es bilden sich daher keine Cr-carbide, sondern komplexe Mischkarbide, die zur Härtung führen. Wenn keine Cr-Verarmung auftritt (keine Cr-Carbide!) wird die Korrosionsbeständigkeit nicht herabgesetzt.

Folgende Arbeitshypothese liegt den Experimenten zu Grunde. In flüssigem Kalium bei ca. 300 °C liegt gelöster Kohlenstoff in einer besonderen Form vor, welcher der Oberfläche von dem Werkstück zur Verfügung steht. Durch den Übergang in die Metalloberfläche und die Volumendiffusion werden Kohlenstoffatome in einige Dutzend μm Tiefe in dem Werkstück verteilt. Die Zielkonzentration sind einige Gewichtsprozent und dieser gelöste Kohlenstoff reagiert wegen der niedrigen Temperatur nicht mit den vorhandenen Carbidbildnern wie z.B. Chrom, sondern verspannt das Gitter, was wiederum zu der gewünschten, erhöhten Härte führt. Ziel ist eine Härte über 1000 HV. Durch die nicht verringerte Chromkonzentration an der Oberfläche bleibt die Korrosionsfestigkeit des ursprünglichen Materials erhalten.

Als Kohlenstoffquelle dienen gasförmige Kohlenwasserstoffe (Ethin), die durch das Metall-Bad perlen. Im Metallbad zersetzt sich der KW und neben Rußbildung lösen sich Kohlenstoffatome in noch unbekannter Menge im Bad.

Die Versuche zeigen die Aufhärbarkeit des Werkstoffes 1.4404 in Halbzeugform und im endbearbeiteten, geschliffenen Zustand. Eine Oberflächenhärte von ca. 800 HV wurde erreicht, allerdings nicht prozeßsicher. Zudem ist die Einhärtetiefe von rund 10 μm für technische Anwendungen noch zu dünn. Die Randbedingungen Korrosionsfestigkeit und Dimensionstreuung sind gemäß den Ergebnissen von Handversuchen erfüllt.

Die GWP betreibt dieses Projekt mit den ermutigenden Resultaten weiter. Dem Partner war die Durchführung seines Teils im geplanten Zeitraum nicht möglich. Dies führte zum Abbrechen des Förderprojektes nach 18 Monaten.

5. Einleitung

5.1 Einführung

Die austenitischen, rostfreien Stähle sind mit herkömmlichen Wärmebehandlungsverfahren nicht härtbar. Prozesse wie z.B. Nitrieren und Aufkohlen verbessern das Verschleißverhalten, vermindern aber die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle durch Chromkarbid- bzw. Chromnitridbildung. Dadurch steht weniger Chrom der Oberfläche zur Verfügung; die Folge ist eine unedlere Grenzfläche. Austenitische, rostfreie Stähle sind hochlegierte Stähle (Eisen) mit niederem Kohlenstoffgehalt; wobei die wesentlichen Legierungsmetalle – neben Kohlenstoff - Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Molybdän (Mo) sind. Die austenitischen und austenitisch-ferritischen Edelstähle, besitzen eine hohe Korrosionsbeständigkeit in korrosiver Umgebung, wie z.B. säurehaltige Abluft, wässrigen Umgebungen wie Gewebeflüssigkeiten oder auch aggressive Lösungsmittel. Die hohe Korrosionsbeständigkeit erlaubt es, die Edelstähle bei der Verarbeitung im Lebensmittelbereich als Abfüllmaschinen, in der Pharmazie als Produktionsanlagen und in der Medizin als Implantate oder Stents einzusetzen.

In vielen Fällen werden jedoch gehärtete Edelstähle benötigt, z. B. bei Abfüllmaschinen als Kolben und/oder Zylinder, da die Medien abrasive Bestandteile aufweisen (in Margarine z: B Titandioxid). Bei den heute bekannten Härteverfahren verlieren der Edelstähle ihre hervorragende Korrosionsbeständigkeit teilweise oder ganz. Ferner geht die Masshaltigkeit der gehärteten Teile durch Verzug verloren, wenn Temperaturen über ca. 300 °C angewandt werden. Auch bei dem bekannten Verfahren des Oberflächennitrieren büßen die Edelstähle Teile der vollen Korrosionsbeständigkeit durch Nitridbildung ein. Zudem ist die Maßhaltigkeit mechanisch fertig bearbeiteter Werkstücke durch Verzug wegen dem hohen Temperaturwechsel nicht gegeben. Es ist deshalb notwendig, die nach beiden Verfahren behandelten Teile durch Nachbearbeitung auf die erforderlichen Abmessungen zu bringen, z. B. durch Schleifen und/oder Polieren.

5.2 Bekannte Verfahren

Für hochlegierte Stähle sind u.a. folgende Oberflächenbehandlungsmethoden bekannt, die die Härte steigern sollen, ohne Korrosionseigenschaften stark zu beeinträchtigen.

5.2.1. Nitro-Carburierung

Unter Nitrocarburieren wird eine Anreicherung der Randschicht von Eisenwerkstoffen mit Stickstoff und geringen Mengen an Kohlenstoff verstanden. Diese thermochemische Behandlung dient zur Verbesserung des Verschleißwiderstandes und der Dauerfestigkeit.

Produkte zum Nitrocarburieren sind cyanidhaltige und -freie Salze (TENIFER®-Bäder) bei einer Arbeitstemperatur von 480 - 630°C.

Die hohen Arbeitstemperaturen und die Giftigkeit des Cyanids sind die Nachteile dieses Verfahrens.

5.2.2. Gasnitrieren

Neben dem Gasnitrieren (HT, high pressure) ist die Härtung austenitischer Edelstähle durch Stickstoffbehandlung (Randaufsticken) ohne Verlust ihrer Korrosionsbeständigkeit bis heute nicht gelöst. Alle bekannten Nitrierverfahren (Gas-Nitrieren, Plasma-Nitrieren,

Puls-Plasma-Nitrieren u.a.) arbeiten bei Temperaturen oberhalb 500°C, um ausreichende Nitriertiefen in ökonomisch vertretbaren Zeiten zu erreichen. Nitriert man unter diesen Bedingungen Edelstähle, erzielt man zwar die erwünschte Randschichthärtung, der Edelstahl verliert jedoch infolge Chromnitridbildung seine Korrosionsbeständigkeit. Um die Chromnitridbildung zu verhindern, muss man bei Temperaturen unter 400°C arbeiten. Aufgrund der Barrierewirkung der natürlichen (Chrom)-Oxidschicht auf der Stahloberfläche ist bei diesen Temperaturen die Eindiffusion von Stickstoff stark gehemmt. Man benötigt extrem lange Zeiten, um ausreichende Nitriertiefen zu realisieren.

5.2.3. Ionenimplantation

Eine technisch relevante und ökonomisch akzeptable Lösung des Problems der Gasnitrierung bietet die Implantation des Stickstoffs hinter die Diffusionsbarriere auf der Stahloberfläche, was entweder mit Hilfe der Plasma-Immersions-Ionenimplantation oder der Niederenergie-Ionenimplantation realisiert werden kann. Der Stickstoff steht dort ungehindert und in der erforderlichen Menge für eine diffusive Wärmebehandlung unterhalb der Chromnitridbildungstemperatur ($< 400^{\circ}\text{C}$) zur Verfügung. Die Diffusion des Stickstoffs im Stahl ist bei diesen Temperaturen schnell genug, um bei Prozeßzeiten im Bereich einiger Stunden eine ausreichende Nitriertiefe zu erzielen. Dieses Verfahren wird z.B. am Forschungszentrum Rossendorf angeboten.

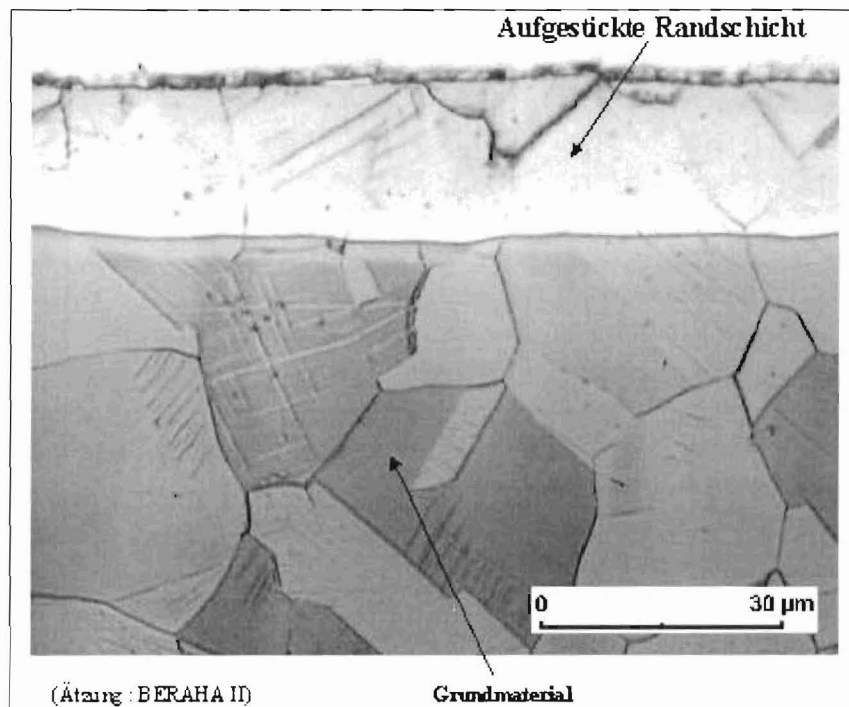


Abbildung 1: Gefügeänderung durch das PIII-Verfahren; Quelle Forschungsinstitut Rossendorf; www.fz-rossendorf.de.

5.2.4. Kolsterisieren®

Kolsterisieren von der Fa. Hardiff in Holland bietet nach Anbieterangaben (Prospekte, web page) die Lösung für austenitische, rostfreie Stähle zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie z.B. Verschleißfestigkeit, "Fressen", ohne dabei die Korrosionsbeständigkeit zu verändern. Die kolsterisierten Produkte überzeugen durch bessere technische Eigenschaften und Wirtschaftlichkeit, da die Lebensdauer entscheidend verlängert wird. Die Forderungen nach Erhaltung der Korrosionsbeständigkeit sowie Verschleißfestigkeit werden beim Kolsterisieren mittels eines Diffusionsverfahrens bei niedriger Temperatur ($< 300^{\circ}\text{C}$) erzeugt. Hierbei werden große

Mengen Kohlenstoff eindiffundiert. Der Kohlenstoff wird in Zwischengitterplätzen gelöst und bildet keine Carbide. Aufgrund der großen Mengen Kohlenstoff kommt es zu Druckspannungen in der Oberfläche, die eine sehr hohe Oberflächenhärte von > 1000 HV 0,05 bis angeblich 13000 HV 0,05 erzeugen.

In der Praxis werden 3 Typen von Behandlungen angewandt:

- Standardbehandlung mit einer Einhärtetiefe von $22\mu\text{m}$, für austenitischen, rostfreien Stahl als Verschleißschutz bei adhäsiven Verschleiß und als Schutz vor Fressen.
- Standardbehandlung mit einer Einhärtetiefe von $33\mu\text{m}$, für austenitischen, rostfreien Stahl und Nickelbasis-Legierungen bei höherer Beanspruchung.
- Duplex-Behandlung für Duplex-rostfreien Edelstahl (z.B. 1.4462) und bei V2A Stählen (z.B. 1.4301). Das Kolsterisieren ist angeblich ein form-, farb- und maßfestes Oberflächenhärteverfahren, mit dem man auch Bohrungen bis zu einer Größe von wenigen Mikrometern gleichmäßig Oberflächenhärten kann.

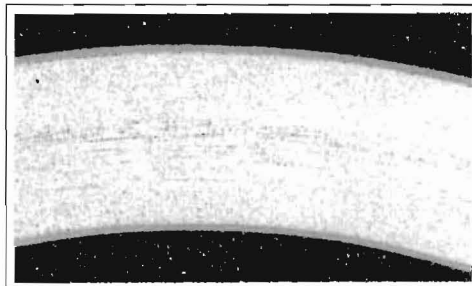


Abbildung 2: Querschliff durch eine kolsterisierte Biegeprobe mit anscheinend duktiler Randhärteschicht. Material unbekannt, Quelle www.hardiff.com.

Behandelbar sind nach Anbieter folgende Werkstoffe:

- 1.4301
- 1.4401, 1.4404, 1.4435, 1.4571
- 1.4462 (Duplex-Stahl)
- 1.4980

Vorzüge dieser Wärmebehandlung: Kolsterisieren kommt zum Einsatz, um der Randschicht von Werkstücken einen wesentlich besseren Verschleißschutz zu geben. Zusätzlich werden z.B. das "Fressen" von bewegten Teilen oder die Lochfraßkorrosion vollständig eliminiert. Trotz der hohen Oberflächenhärte kommt es nicht zu einer Versprödung des Bauteiles. Ein Abplatzen der Schicht ist nicht möglich, da insgesamt nur eine Diffusionsschicht mit breitem Übergang erzeugt wird. Die Duktilität eines Bauteils bleibt völlig erhalten. Nach der Behandlung zeigen die Bauteile keine Form- oder Maßänderungen; die ursprüngliche Optik der Teile – z.B. der metallischer Glanz – bleibt erhalten.

Die Kosten des Verfahrens sind hoch und Details des Prozesses sind der Öffentlichkeit unbekannt.

5.3 Lösungsvorschlag

Unsere Handversuche waren erfolgreich, deshalb soll die Umsetzbarkeit zur Produktionsreife erfolgen. Der Versuchsansatz ist mechanisch endbearbeitete Werkstücke aus Edelstählen bzw. hochlegierten Stählen in einer 250°C bis 400°C heißen Metallschmelze aus Blei/Zink/Zinn unter Zusatz von a) Alkali- und/oder Erdalkalisalzen und/oder b) nur Erdalkali-/Alkalimetallen zu erhitzen. Über der Metallschmelze wird eine Gasphase aus kohlenstoffliefernden Komponenten (gesättigten bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen) wie Methan und/ oder Ethylen und einige Tage aufrecht gehalten. Anschließend sollen die Gegenstände unter geeigneten Bedingungen gereinigt werden



und in warmer Luft getrocknet werden. Unser Ansatz ist somit ein Oberflächenhärtungsverfahren für austenitische, rostfreie Edelstähle.

Bei dem so beschriebenen Verfahren wird die metallisch-flüssige Phase mit der kohlenstoffhaltigen Gasphase mit elementarem Kohlenstoff gesättigt. Die zu härtenden Teile nehmen dann den Kohlenstoff aus der Metallschmelze auf und werden somit gehärtet. Als weitere Kohlenstofflieferanten können hochporöser Kohlenstoff, z. B. reine, entgaste Aktivkohle oder mikrokristalliner Graphit, verwendet werden.

Als flüssige Phase eignen sich Metallschmelzen aus niedrigschmelzenden Metallen, wie Legierungen aus Zinn (Sn), Zink (Zn), Blei (Pb), Natrium (Na), Kalium (K), Magnesium (Mg) und/oder Kalzium (Ca). Ferner eignen sich metallische Schmelzen mit darin gelösten Alkalisalzen wie Karbonaten, Phosphaten und/oder Alkalihalogenide wie Chloride bzw. Bromide. Auch metallische Schmelzen aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen mit deren Salzen, insbes. Karbonaten, können sich zum Härten von Edelstahl eignen.

Als kohlenstoffhaltige Gasphase eignen sich stark reaktionsfähige Gase wie Acetylen, Ethylen. Aber auch Methan und höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit Acetylen und/oder Ethylen sind testenswert.

Der Druck der Gasphase soll im Bereich von Normaldruck bis ca. 100 bar liegen und während der gesamten Härtedauer aufrechterhalten werden. Vorteilhafter Weise strömt das kohlenstoffhaltige Gas mit niedriger Geschwindigkeit durch die metallisch-flüssige Phase. Mit steigendem Druck der kohlenstoffhaltigen Gasphase steigt die Geschwindigkeit des Härtevorgangs.

Die Einhärtetiefe steigt mit der Härtetemperatur, der Härtezeit und dem Druck der kohlenstoffhaltigen Gasphase. Sie ist ferner abhängig von der Zusammensetzung der metallisch-flüssigen Phase in der der Härteprozess abläuft; sie steigt mit dem Anteil an Alkalimetallen. Theoretische Betrachtungen sagen die Einhärtetiefe von einigen hundert Mikrometern in 1 – 16 Tagen bei 300 °C Badtemperatur voraus.

Zur Durchführung der Härtung sind Schutzgase wie Helium und Argon notwendig, um eine Oxydation der metallisch-flüssigen Phase zu Beginn und Ende der Härtung zu vermeiden. Anstelle der Schutzgase kann die Härteanlage auch evakuiert werden.

Als erhebliche Hürde hat sich die Verwendung des hochreaktiven – und dann noch geschmolzenen – Alkali- und Erdalkalimetallen herausgestellt. Nicht nur das benötigte Volumen flüssigen Metalls stellt bei Unfällen (Luft- und Wasserkontakt) eine Gefahr dar, sondern auch der Dampfdruck, die das gesamte Gasnetz - auch feed-seitig durch Rückdiffusion - kontaminiert, siehe Bild 3 am Beispiel Kalium. Die Sicherheitsvorkehrungen werden deshalb einen großen Teil der Arbeiten in Anspruch nehmen.

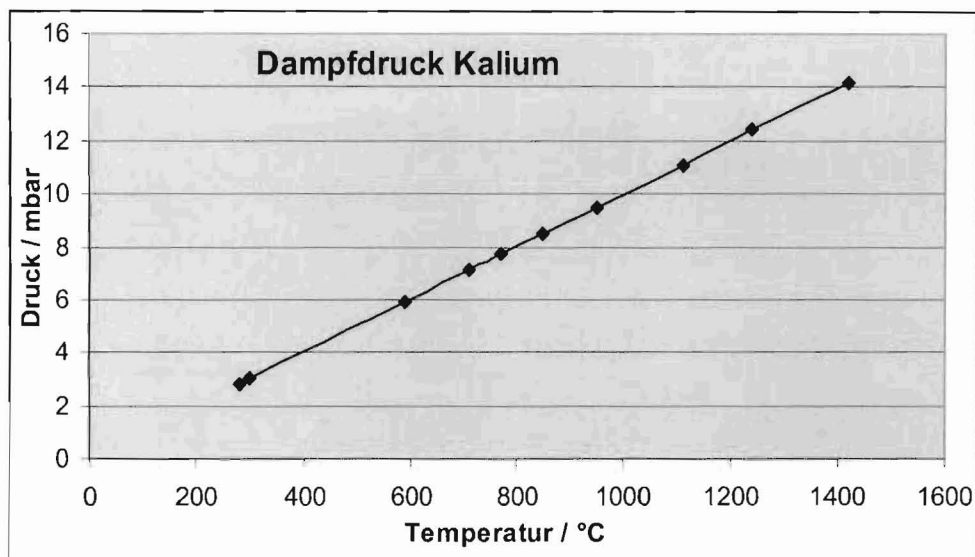


Abbildung 3: Dampfdruck von Kalium über der Schmelze. Die Nutzung von Alkali- und Erdalkalimetallen als Legierungsbestandteil erfordert wegen des Dampfdruckes bei über 200 °C erhebliche Vorsichtsmaßnahmen.

Die übrigen Bestandteile der geplanten Apparatur und angewandten Methoden sind für ein übliches chemisch-technisches Labor beherrschbar: Öfen, Quarzgefäße, Gasversorgung und -entsorgung, Sicherheitsvorkehrungen gegen Unfälle mit flüssigem Kalium u.ä.

6. Theorie

6.1 Benötigte Menge Kohlenstoff

Als Menge Kohlenstoff, der über Diffusionsvorgänge der Oberfläche des Werkstückes zur Verfügung stehen muß, errechnen wir wie folgt:

Annahmen:	Einhärtetiefe:	30 μm
	mittlerer C-Gehalt:	3,5 Gew-%
Kohlenstoffbedarf:	61 $\mu\text{mol C} = 30 \mu\text{mol C}_2\text{H}_2$	
Ethinäquivalent:	0,67 ml C_2H_2 (STP)	

Ein Bedarf von 0,67 ml Ethin bei Normalbedingungen pro cm^2 Bauteiloberfläche ist wenig, so daß im Überschuß gearbeitet werden kann. Nicht berücksichtigt ist die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Metallen; z.B. wird die Löslichkeit in Natrium bei 300 °C auf 47 Gew.ppm geschätzt.

6.2 Alkalimetalle

Tabelle 1: Auflistung der Dampfdrucke von Alkalimetallen.

Element	Li	Na	K	Rb	Cs
Smp. (°C)	180	98	64	39	28,7
Sdp. (°C)	1330	892	760	668	685
T für 0,1 Torr (°C)	614	358	266	222	206
T für 1 Torr (°C)	730	439	341	293	276



T für 10 Torr (°C)	884	549	441	389	372
Preis für 100 g, Reinheit ≥98 % (Fluka)	EURO 74, 20	EURO 18,90	EURO 155,00		
Löslichkeit von Kohlenstoff in Schmelze bei 300 °C (Gew%)	ca. 3	47 – 100 ppm abhängig vom O-gehalt	unbekannt	-	-

Im Falle Kalium gilt nach CRC-Handbook im Temperaturbereich von 63,6 bis 327 °C $\log p$ (atm) = $4,402 - 4453/T(K)$. Die C-Löslichkeit in der Metallschmelze ist stark unterschiedlich, wobei die Löslichkeit von C in K uns nicht bekannt ist. Li hat eine sehr hohe C-Löslichkeit für C, es ist zudem deutlich ungefährlicher und etwas billiger als K. Li könnte also später eine gute Alternative zu Na und K sein.

6.3 Gase

Als Kohlenstoffquelle kommen grundsätzlich alle Kohlenwasserstoffe mit einem nutzbaren Dampfdruck in Frage, die Praxis schlägt Ethin und Methan vor. Als Trägergas für das sich - auch explosionsartige - Zerlegen von Ethin dient Wasserstoff oder Helium.

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Ethin (C₂H₂, Acetylen)

Parameter	vol-% bzw. °C (Zündtemperatur)	Dichte g/m ³	Bemerkung
untere Explosionsgrenze:	2,3	25	Bei 1013 mbar, 20 °C
obere Explosionsgrenze	82	880	Bei 1013 mbar, 20 °C
Zündtemperatur	305	-	Niedrigste Temperatur, bei der ein Luft-Gemisch von alleine zündet

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff (H₂)

Parameter	vol-% bzw. °C (Zündtemperatur)	g/m ³	Bemerkung
untere Explosionsgrenze:	4	3,3	Bei 1013 mbar, 20 °C
obere Explosionsgrenze	75,6	64	Bei 1013 mbar, 20 °C
Zündtemperatur	650	-	Niedrigste Temperatur bei der ein Gemisch von alleine zündet

Daß die eingesetzten Gase hochrein sein müssen und, daß die Gasführung hohen Ansprüchen in Sachen Reinheit und Leckage genügen muß, erläutert ein Bild 4 einer Kaliumschmelze - nach einigen Minuten geschmolzen - unter einen Strom von technischem Wasserstoff und ca. 5 vol.% technischem Ethin.

6.4 Abschätzung der Diffusionslänge von C und Cr im Austenit

Die Diffusionsdaten bestätigen die Arbeitshypothese. Die Diffusion von Kohlenstoff bestimmt die Einhärtetiefe. Die langsamere Diffusion der Karbidbildner bestimmt Größe und Verteilung der härtenden Karbide.

6.4.1. C in γ -Eisen

$$D(T) = 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-134\,000 \text{ J/K} / RT)$$

Daraus errechnet sich eine Diffusionslänge über 14 Tage bei 300 °C: von 2,6 μm . Experimentell, siehe Kolsterisieren über ca. 10 Tage, werden 33 μm beobachtet. Die Differenz der theoretischen und beobachteten Diffusionslänge ist nicht erklärbar. Ev. liegen besondere Diffusionsprozesse vor.

6.4.2. Cr in γ -Eisen

Da die Cr-Diffusion grundsätzlich wesentlich langsamer als die C-Diffusion ist, wird die Diffusionslänge von Cr und anderen Karbidbildnern unter ähnlichen Bedingungen auf deutlich unter einem μm geschätzt. Da keine weitreichende Cr-Diffusion auftritt, können keine Cr-Carbide entstehen.

6.5 Arbeitshypothese

Es müssen größere Mengen an Kohlenstoff in das Material diffundieren, um einige Gew.% in oberflächennahen Bereichen an C-Konzentration zu erreichen

Arbeitshypothese ist die besondere Form von Kohlenstoff in flüssigem Kalium bei ca. 300 °C, die der Oberfläche von dem Werkstück zur Verfügung steht. Acetylen - als C-Quelle - ist eine stark endergonische Verbindung, d.h. Acetylen zersetzt sich thermisch und dient so als Kohlenstoffquelle. Im flüssiges Kalium liegt Kohlenstoff gelöst vor, d.h. Kalium dient als Lösungsmittel. Durch den Übergang in die Metalloberfläche und die Volumendiffusion werden Kohlenstoffatome in einige Dutzend μm Tiefe in dem Werkstück verteilt. Die Zielkonzentration sind einige Gewichtsprozent und dieser gelöste Kohlenstoff reagiert wegen der niedrigen Temperatur nicht mit den vorhandenen Karbidbildnern wie z.B. Chrom, sondern verspannt das Gitter, was wiederum zu der gewünschten, erhöhten Härte führt. Ziel ist eine Härte über 1000 HV. Durch die nicht verringerte Chromkonzentration an der Oberfläche bleibt die Korrosionsfestigkeit des ursprünglichen Materials erhalten.

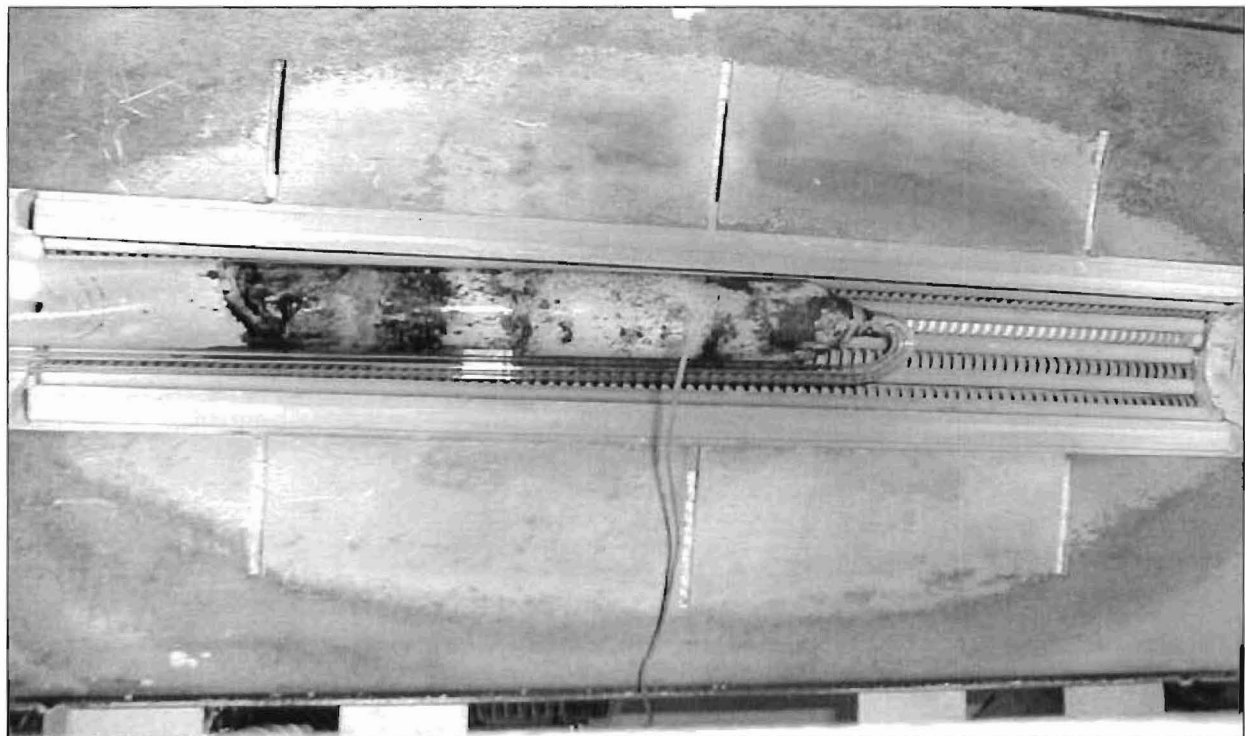


Abbildung 4: Bereits nach einigen Minuten mit technischen Gasen durchspülter Kaliumschmelze zeigen sich Reaktionsprodukte in Quarzrohr. Hochreine Gase und eine hochreine Gasversorgung sind nötig.

7. Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse

7.1 Versuchsanlage 1

Bild 5 zeigt eine Seitenansicht des verwendeten Vertikalreaktors. Der Versuchsaufbau besteht aus den folgenden Komponenten: Gasversorgung, Gasbehandlungseinheit, Reaktor, Ofen, Abgasbehandlung und Wasch-/Entsorgungseinheit. In dem röhrenförmigen Reaktor (Bild 6) können Proben bis zu einem Volumen von ca. 10 cm³ gehärtet werden. Aus Gründen der Sicherheit wurde die Härungsanlage in einem eigens dafür aufgebauten Digestorium installiert. Darüber hinaus wurden spezielle Sicherheitsvorkehrungen ergriffen, wie die Verwendung einer sandgefüllten Auffangwannen und die Bereitstellung geeigneter Löschmittel.

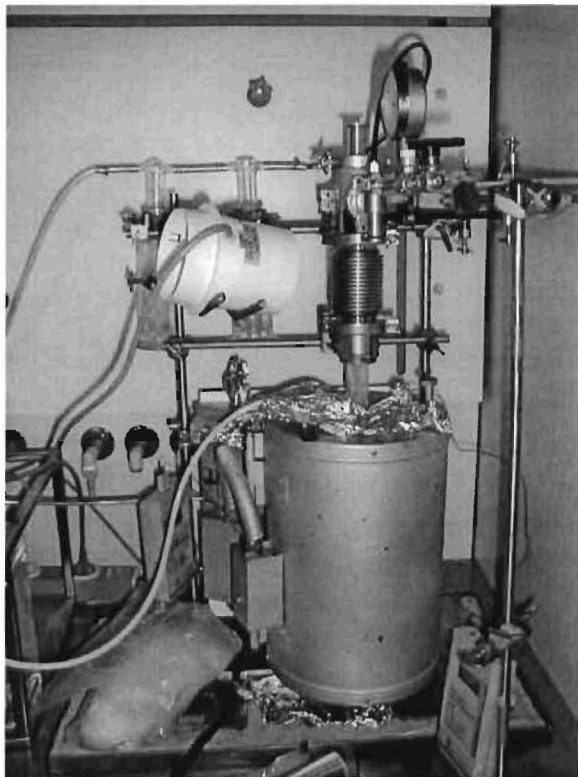


Abbildung 5: Verwendeter Versuchsaufbau

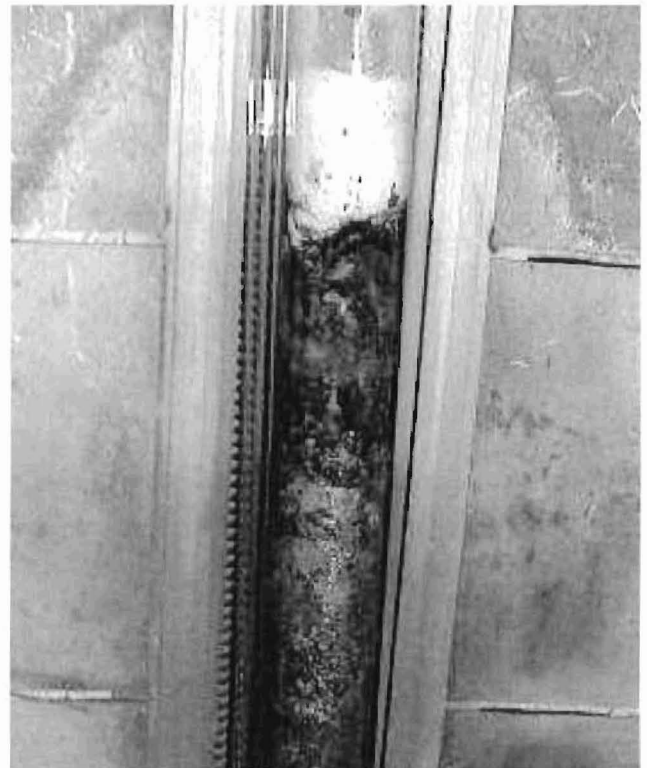


Abbildung 6: Blick auf den Reaktor nach Durchführung eines Experimentes. Verunreinigungen sammeln sich im Laufe von Tagen als „Schlacke“ im Kalium. Das Werkstück ist nicht sichtbar im Kalium eingeschmolzen.

Als Gasversorgung dienen Gasflaschen mit Druckminderer, Nadelventile und Rotameter als Flußkontrolle.

7.2 Versuchsanlage 2

Aus Sicherheitsgründen wurde ein Versuchsaufbau in einer hermetisch abschließbaren Gaskammer aufgebaut, siehe Bild 7 und 8. Der wesentliche Vorteil ist die Flutbarkeit der gesamten Anlage mit Argon, so daß im Falle eines Unfalls von oben bequem im Argonsee zu hantieren ist.

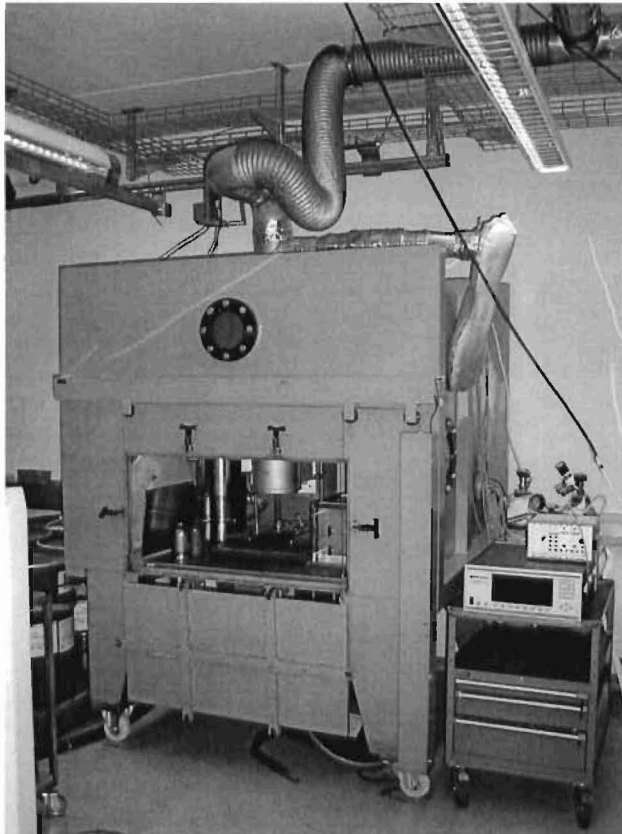


Abbildung 7: Versuchsaufbau in einer Gaskammer mit absenkbarer Frontklappe, Abluft, Berstscheibe, Ausgleichssack, Flutventile für Inertgase (Ar), Sandböden, Gasversorgung.

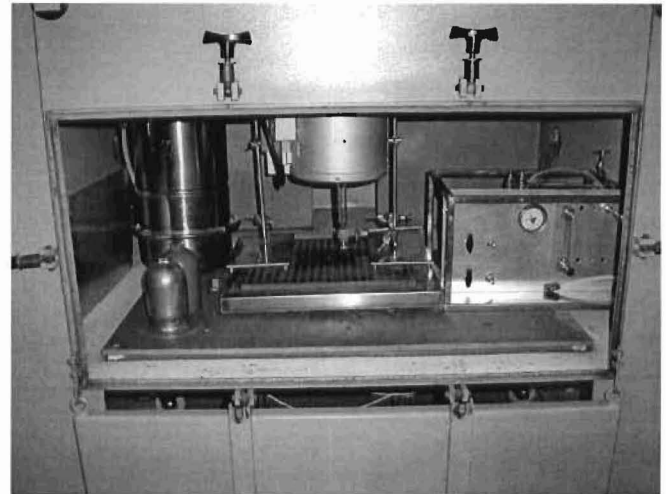


Abbildung 8: Gasversorgung, Vertikalofen, Schutzböden, Sicherheitsabsorber, Ar-Wanne weggeklappt.

7.3 Reaktoren

Als Reaktormaterial kommt Quarz und Edelstahl in Frage.

Quarzreaktoren in unterschiedlichen Bauformen mit folgenden Eigenschaften werden für die Versuche eingesetzt, siehe Bild 9:

- optisch kontrollierbar
- in beliebigen Formen herstellbar
- aber bruchempfindlich!

Für weitere Experimente für Serienbehandlungen bieten sich Stahl- oder Edelstahlreaktoren an, siehe Bild 10 für ein Mehrfachreaktor 2 x 3.

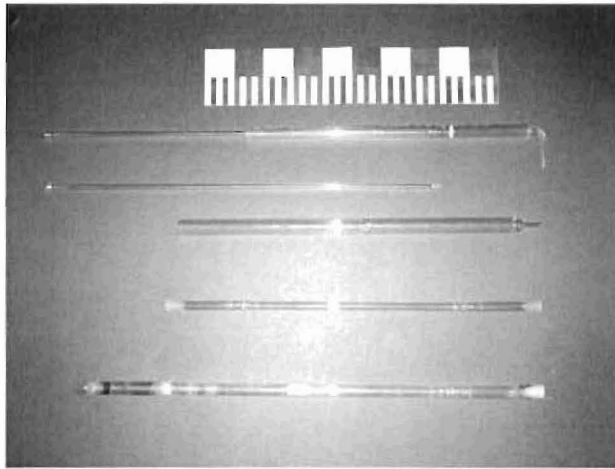


Abbildung 9: Beispiele eingesetzter Quarzreaktoren mit einem Durchmesser von ca. 28 mm von oben:
„Fritte/Gasdurchlauf“; „Handlingsstab“ für das Eintauchen und Herausziehen;
„Quarzwolle/Gasdurchlauf“.



Abbildung 10: 3 x 2 Kalium-Reaktor (liegend) für Hochdruckanwendung bis 60 bar / 300 °C im Heißluftofen. Noch nicht eingesetzt.

7.4 Auswahl des Grundmaterials

Wir wählen für alle Versuche aus folgenden, häufig eingesetzten molybdänhaltigen Edelstählen einen Werkstoff aus: 1.4301, 1.4401, 1.4404, 1.4435, 1.4571, 1.4980. Ebenfalls behandelbar könnten auch Nickelbasis-Legierungen wie z.B. Inconel 718 oder Hastelloy C276 und Duplex-Edelstähle sein. Bevorzugt werden jedoch molybdänhaltige Austenite.

Aus den verfügbaren Materialien wählen wir 1.4404 als Werkstoff aus, denn uns sind typische Anwendungsbeispiele bekannt und stehen uns zur Verfügung

7.5 Versuche

7.5.1. Bauteile

Als Teile werden solche mit Dimensionen ausgewählt, die eine Behandlung im Labormaßstab ermöglichen. Folgende Dimensionen und Materialien wurden ausgewählt.

Tabelle 4: eingesetzte Bauteile für Aufhärtungstests.

Bezeichnung.	Werkstoff	Beschreibung	Bemerkung
Scheiben	1.4404	Gestanzte Plättchen mit den Dimensionen: Durchmesser 20 mm, Höhe 2 mm	Für Massentests geeignet
Kolben	1.4404	Geschliffene Kolben mit den Dimensionen ca.: Länge 115 mm, Durchmesser 4 mm	In Dosiermaschinen eingesetzt

7.5.2. Bauteilreinigung

Als Reinigungsmethode für 1.4404 bietet sich folgendes Vorgehen an:

- die Entfettung mit einem in der Galvanik üblichen Tesidgemisch mit Spülung unter destilliertem Wasser

- Ultraschallbad in Isopropanol
- Trocknen in trockener, staub- und ölfreier Luft (synthetischer Luft).

7.5.3. Erste Versuchsserie (Ampullen)

Als erste Vorversuche wurden Ampullentests durchgeführt. Dazu wurden in einer QuarzAmpulle mit ca. 20 mm aD Kalium und das gereinigte Bauteil eingefüllt und unter 2,0 – 2,5 bar eines Gemisches 4,5 v% Ethin in Helium abgeschmolzen.

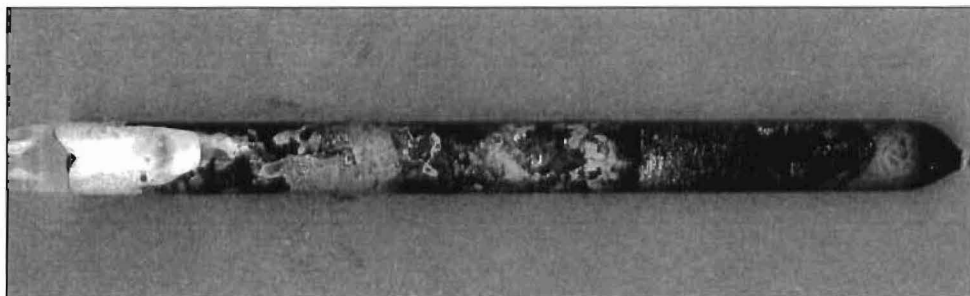


Abbildung 11: Die Ampulle nach der Temperaturbehandlung. Diese Einweg-Ampulle wird unter tert-Butanol zerschlagen und das Bauteil geborgen.

Tabelle 5: Parameter der Ampullentests.

Experiment	Ampulle
Probe	„Kolben“
Reaktor	Quarz, abgeschmolzen, 20 mm aD
Badmetall	Kalium
Temperatur / °C	280
Dauer / d	5
Kohlenstoffquelle	Acetylen, statisch
C-Quellenfluß / ml min ⁻¹	-
Trägergas	Helium
Trägergas / ml min ⁻¹	-
Härte / HV 0,005	
Einhärtetiefe / µm ca.	
Korrosionsfestigkeit	
Glanz	grau

7.5.4. Zweite Versuchsserie

Als Metallbad wird reines Kalium gewählt. In der Versuchsanlage 1 werden Teile wie folgt behandelt:

Tabelle 6: Parameter der zweiten Versuchsserie.

Experiment	1
Probe	„Scheiben“
Reaktor	Quarz, vertikal, 60 cm, 28 mm iD, U-Rohr, Durchfluß
Badmetall	Kalium, ca. 25 g, hochreine Qualität

Experiment	1
Temperatur / °C	300
Dauer / d	5
Kohlenstoffquelle	Acetylen, gereinigt
C-Quellenfluß / ml min ⁻¹	5, zeitweise ausgeschalten
Trägergas	Helium
Trägergas / ml min ⁻¹	100
Härte / HV 0,005	300 – max 700
Einhärtetiefe / µm ca.	15 µm
Korrosionsfestigkeit	Nach Handversuchen i.O.
Glanz	Nein, leicht grau

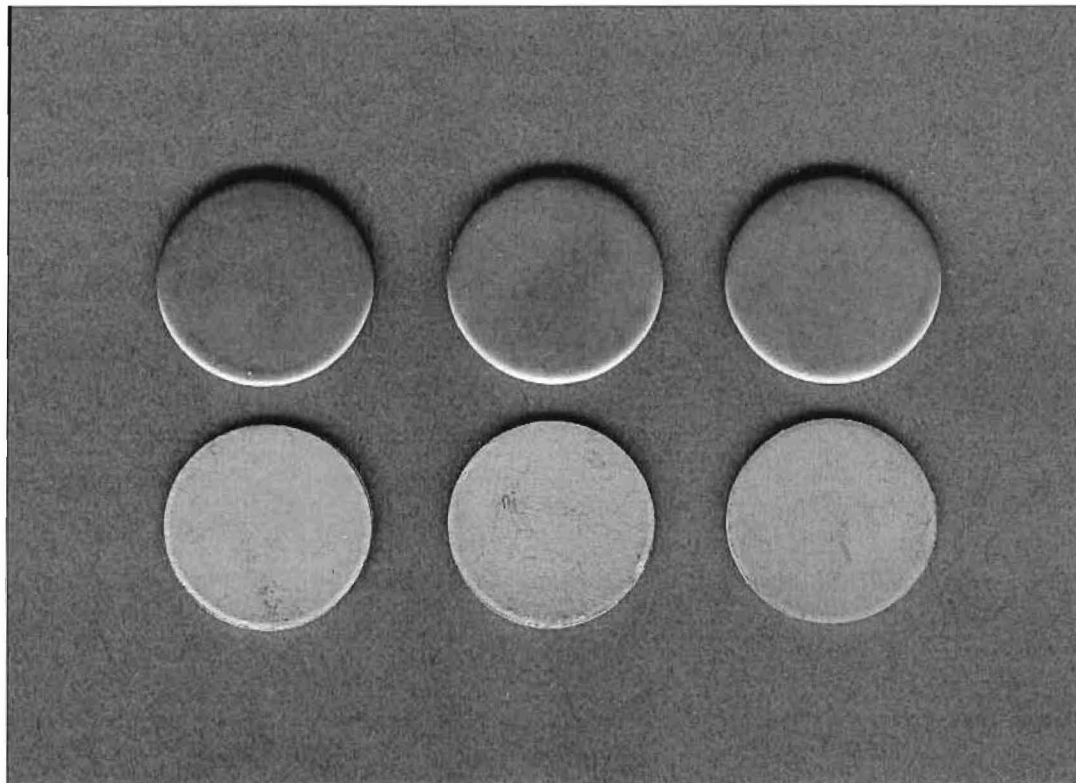


Abbildung 12: Effekt der Behandlung an der Farbe/ an dem Glanz der Scheiben ist erkennbar: oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor Behandlung.

7.5.5. Dritte Versuchsserie „Kolben“

Tabelle 7: Eingesetzte Teile aus der Serie Kolben.

Probe	Werkstoff	Beschreibung	Bemerkung
1	1.4404	Referenz, nicht behandelt	Wie erhalten
2 bis 5	1.4404	Behandlung	

Tabelle 8: Parameter der dritten Versuchsserie.

Experiment	1
Probe	„Kolben“; insgesamt 5 gleichzeitig
Reaktor	Quarz, vertikal, 60 cm, 30 mm iD, Fritte, Durchfluß mit Bodeneintritt

Experiment	1
Badmetall	Kalium, pur.
Temperatur / °C	300
Dauer / d	7
Kohlenstoffquelle	Acetylen, hochrein, lecture bottle
C-Quellenfluß / ml min ⁻¹	Ca. 3
Trärgas	Helium
Trärgas / ml min ⁻¹	50
Härte / HV 0,005	300 bis max. 900; auch Fehlhärtungen!?
Einhärtetiefe / µm ca.	20
Korrosionsfestigkeit	Anscheinend i.O.
Glanz	Nein, leicht grau

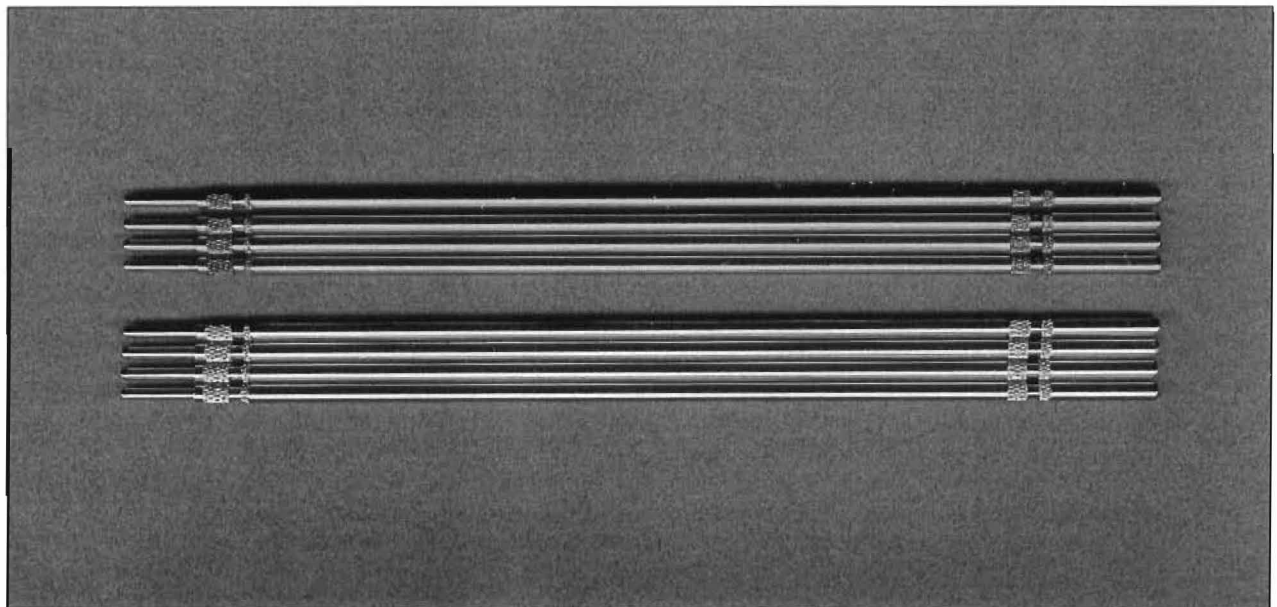


Abbildung 13: Der Effekt der Behandlung ist an der Farbe/ an dem Glanz der Kolben nach der Endreinigung im Ultraschallbad erkennbar. Oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor der Behandlung.

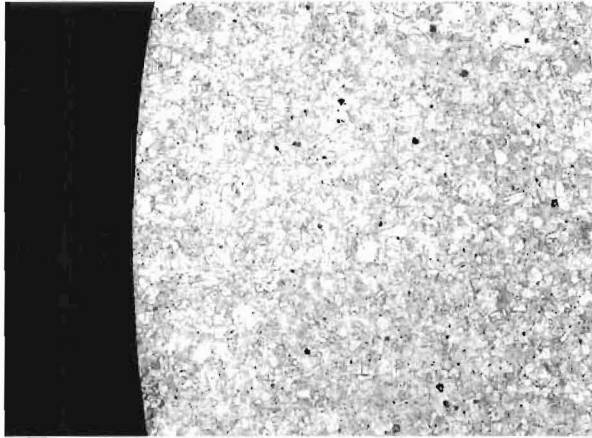


Abbildung 14: Probe 1, Querschliff, geätzt, ca. 300x Lichtmikroskopie.

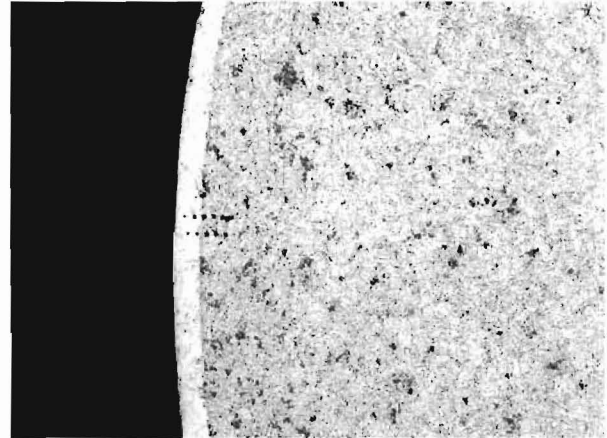


Abbildung 15: Probe 4 als Beispiel einer erfolgreichen Härtung, Querschliff, geätzt, ca. 300x Lichtmikroskopie

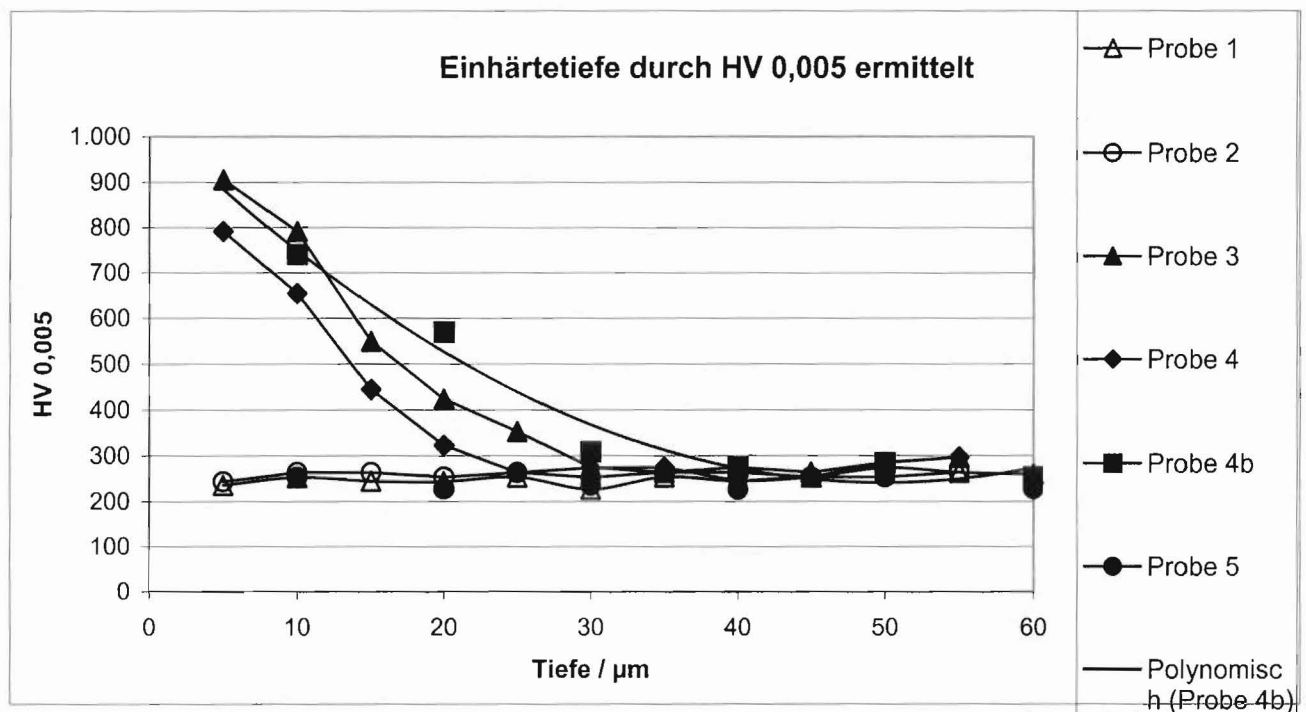


Abbildung 16: Eindhärtetiefe im Schliff bei minimaler Prüflast HV 0,005. Man erkennt die härtere Randschicht, die aber bereits nach 20 µm stark zur ursprünglichen Grundmaterialhärte abfällt. Probe 2 ist identisch wie die Proben 3 mit 5 behandelt, zeigt jedoch keine Aufhärtung, Grund unklar.

7.5.6. Korrosionstest

An den Proben aus der dritten Versuchsserie wurde per Handversuch die Korrosionsfestigkeiten untersucht. Als Schnelltests wurden der Strauss-Test und Auslagerung über feuchter HCl gewählt.

Beim Strausstest wird die Probe bei erhöhter Temperatur in einer wässrigen CuCl-Lösung einen Tag lang behandelt und bei dem HCl-Test wird in einer verschleißbaren Kristallisierschale im Gasraum über konzentrierter HCl die Probe drei Tage gelagert.

Die optische Prüfung ergab bei keiner der Proben (Kolben) und bei keinem Test Korrosion. D.h. weder

- die original Proben,
- noch die behandelten, aber nicht aufgehärteten Proben
- noch die behandelten, aber aufgehärteten Proben

zeigten Korrosion. Aus der Laborerfahrung wissen wir, daß solche Behandlungen recht schnell zu sichtbaren Korrosionsprozessen führen, falls die Proben geschädigt oder sonst unedel sind.

7.5.7. Dimensionstreue

Die Teile wurden bezüglich der Dimensionstreue nach der Behandlung nicht untersucht. Aber z.B. die Kolben, vergleiche Bild KolbenB, erscheinen dem Auge unverändert.

7.6 Patentrechte

Nach einer umfassenden Literaturrecherche stufen wir unser Verfahren als neu und damit patentfähig ein. Als erhebliche Gefahr für den wirtschaftlichen Erfolg sehen wir aber die schlechte Überprüfbarkeit an, ob das Produkt durch unser Verfahren gehärtet wurde. Wir gehen von ähnlichen C-Tiefenprofilen und Härteprofilen wie z.B. beim Kolsterisieren aus. Ein Patententwurf wurde bereits eingereicht, die europäische Phase ist erreicht.



8. Fazit

Das neue Härteprinzip für das Aufhärten der Oberfläche von rostfreiem Stahl durch das Aufkohlen bei niedriger Temperatur in einer Metallschmelze bei 300 °C wurde erfolgreich untersucht. Ziel war eine Härte über 1000 HV, die mit 800 HV bei einer Ausgangshärte von rund 300 HV nicht ganz erreicht wurde.

Die Versuche zeigen die Aufhärbarkeit des Werkstoffes 1.4404 in Halbzeugform und im endbearbeiteten Zustand. Eine Oberflächenhärte von ca. 800 HV wurde erreicht, allerdings nicht prozeßsicher. Zudem ist die Einhärtetiefe von rund 10 µm für technische Anwendungen noch zu dünn. Die Randbedingungen Korrosionsfestigkeit und Dimensionstreuung sind gemäß den Ergebnissen von ersten Handversuchen erfüllt.

Die zu Grunde liegende Arbeitshypothese lautet, daß Kohlenstoff in flüssigem Kalium bei ca. 300 °C in einer besonderen Form vorliegt, die der Oberfläche des Werkstücks zur Verfügung steht. Der gelöste Kohlenstoff reagiert wegen der niedrigen Temperatur nicht mit den vorhandenen Carbiddbildnern wie z.B. Chrom, sondern verspannt das Gitter, was wiederum zu der gewünschten, erhöhten Härte führt.. Durch die nicht verringerte Chromkonzentration an der Oberfläche bleibt die Korrosionsfestigkeit des ursprünglichen Materials erhalten. Zielkonzentration von Kohlenstoff in der Schicht beträgt einige Gew. %.

Als Kohlenstoffquelle dienen gasförmige Kohlenwasserstoffe (Ethin), die durch das Metall-Bad perlen. Im Metallbad zersetzt sich der KW und neben Rußbildung lösen sich Kohlenstoffatome in noch unbekannter Menge im Bad.

Die GWP betreibt dieses Projekt mit den vorliegenden, ermutigenden Resultaten weiter. Dem Partner war aus wirtschaftlichen Gründen die Durchführung seines Teils im geplanten Zeitraum nicht möglich. Dies führte zum Abbrechen des Förderprojektes nach 18 Monaten.

9. Literaturverzeichnis

- 1) Verfahren zum Härten von metallischen Werkstücken, Int. Patentveröff.nr. WO 02/070774 A1
- 2) Verfahren zum Oberflächenhärten von Edelstählen ohne Verlust der Korrosionsbeständigkeit, deutsche Patentanmeldung 199 60 520.3

10. Anhänge

Ohne Anhänge.

Zorneding, den 8.11.2003


Dr. J. Nickl

Abschlußbericht 8212 GWP

Förderprojekt: Härtung der Oberfläche von austenitischen rostfreien Stählen als Ersatz von hartverchromten Werkstücken

Werkstoffe

Gaslabor

Umwelt

Oberflächen

Verfahren

Bewilligungsempfänger:

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

Dt. Bundesstiftung Umwelt AZ:

AZ 17680

Projekttitel:

Härtung der Oberfläche von austenitischen Stählen als Ersatz für das Hartverchromen

Projektbeginn:

1.1.2001

Berichtszeitraum:

1.1.2002 bis 30.6.2002

Berichtersteller:

Dr. sc. nat. J. A. Nickl

Seitenzahl:

21

Projektlaufzeit:

ursprünglich 30 Monate

Berichtsdatum:

8.11.2003



1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis	2
2. Abbildungsverzeichnis	2
3. Verzeichnis der Tabellen	3
4. Zusammenfassung	4
5. Einleitung	5
5.1 Einführung	5
5.2 Bekannte Verfahren	5
5.2.1. Nitro-Carburierung	5
5.2.2. Gasnitrieren	5
5.2.3. Ionenimplantation	6
5.2.4. Kolsterisieren®	6
5.3 Lösungsvorschlag	7
6. Theorie	9
6.1 Benötigte Menge Kohlenstoff	9
6.2 Alkalimetalle	9
6.3 Gase	10
6.4 Abschätzung der Diffusionslänge von C und Cr im Austenit	10
6.4.1. C in γ -Eisen	10
6.4.2. Cr in γ -Eisen	10
6.5 Arbeitshypothese	11
7. Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse	12
7.1 Versuchsanlage 1	12
7.2 Versuchsanlage 2	12
7.3 Reaktoren	14
7.4 Auswahl des Grundmaterials	15
7.5 Versuche	15
7.5.1. Bauteile	15
7.5.2. Bauteilreinigung	15
7.5.3. Erste Versuchsserie (Ampullen)	15
7.5.4. Zweite Versuchsserie	16
7.5.5. Dritte Versuchsserie „Kolben“	17
7.5.6. Korrosionstest	18
7.5.7. Dimensionsstreuung	20
7.6 Patentrechte	20
8. Fazit	21
9. Literaturverzeichnis	21
10. Anhänge	21

2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gefügeänderung durch das PIII-Verfahren; Quelle Forschungsinstitut Rossendorf; www.fz-rossendorf.de	6
Abbildung 2: Querschliff durch eine kolsterisierte Biegeprobe mit anscheinend duktiler Randhärteschicht. Material unbekannt, Quelle www.hardiff.com	7



Abbildung 3: Dampfdruck von Kalium über der Schmelze. Die Nutzung von Alkali- und Erdalkalimetallen als Legierungsbestandteil erfordert wegen des Dampfdruckes bei über 200 °C erhebliche Vorsichtsmaßnahmen.	9
Abbildung 4: Bereits nach einigen Minuten mit technischen Gasen durchspülter Kaliumschmelze zeigen sich Reaktionsprodukte in Quarzrohr. Hochreine Gase und eine hochreine Gasversorgung sind nötig.....	11
Abbildung 5: Verwendeter Versuchsaufbau	12
Abbildung 6: Blick auf den Reaktor nach Durchführung eines Experimentes. Verunreinigungen sammeln sich im Laufe von Tagen als „Schlacke“ im Kalium. Das Werkstück ist nicht sichtbar im Kalium eingeschmolzen.....	12
Abbildung 7: Versuchsaufbau in einer Gaskammer mit absenkbarer Frontklappe, Abluft, Berstscheibe, Ausgleichssack, Flutventile für Inertgase (Ar), Sandböden, Gasversorgung.....	13
Abbildung 8: Gasversorgung, Vertikalofen, Schutzböden, Sicherheitsabsorber, Ar-Wanne weggeklappt.....	13
Abbildung 9: eingesetzte Quarzreaktoren mit einem iDurchmesser von ca. 28 mm von oben: „Fritte/Gasdurchlauf“; „Handlingsstab“ für das Eintauchen und Herausziehen; „Quarzwolle/Gasdurchlauf“.....	14
Abbildung 10: 3 x 2 Reaktor (liegend) für Hochdruckanwendung bis 60 bar / 300 °C im Heißluftofen	14
Abbildung 11: Die Ampulle nach der Temperaturbehandlung. Diese Einweg-Ampulle wird unter tert-Butanol zerschlagen und das Bauteil geborgen.....	15
Abbildung 12: Effekt der Behandlung an der Farbe/ an dem Glanz der Scheiben ist erkennbar: oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor Behandlung.	17
Abbildung 13: der Effekt der Behandlung ist an der Farbe/ an dem Glanz der Kolben nach Reinigung im Ultraschallbad erkennbar: oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor der Behandlung.....	18
Abbildung 14: Bild 14: Probe 1, Querschliff, geätzt, ca. 200x Lichtmikroskopie.....	18
Abbildung 15: Probe 4, Querschliff, geätzt, ca. 200x Lichtmikroskopie	18
Abbildung 16: Einhärtetiefe im Schliff bei minimaler Prüflast HV 0,005. Man erkennt die härtere Randschicht, die aber bereits nach 20 µm stark zur ursprünglichen Grundmaterialhärte abfällt. Probe 2 ist ei 3 mit 5 behandelt, zeigt jedoch keine Aufhärtung, Grund unklar.....	19

3. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Auflistung der Dampfdrucke von Alkalimetallen.	9
Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Ethin (Acetylen)	10
Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff	10
Tabelle 4: eingesetzte Bauteile für Aufhärtungstests.	15
Tabelle 5: Parameter der Ampullentests.	15
Tabelle 6: Parameter der zweiten Versuchserie.....	16
Tabelle 7: Eingesetzte Teile aus der Serie Kolben.....	17
Tabelle 8: Parameter der dritten Versuchsserie.	17



4. Zusammenfassung

Das Härteprinzip für das Aufhärten der Oberfläche von rostfreiem Stahl durch das Aufkohlen bei niedriger Temperatur in einer Metallschmelze bei 300 °C wurde untersucht.

Arbeitshypothese ist die besondere Form von Kohlenstoff in flüssigem Kalium bei ca. 300 °C, die der Oberfläche von dem Werkstück zur Verfügung steht. Durch den Übergang in die Metalloberfläche und die Volumendiffusion werden Kohlenstoffatome in einige Dutzend μm Tiefe in dem Werkstück verteilt. Die Zielkonzentration sind einige Gewichtsprozent und dieser gelöste Kohlenstoff reagiert wegen der niedrigen Temperatur nicht mit den vorhandenen Carbiddbildnern wie z.B. Chrom, sondern verspannt das Gitter, was wiederum zu der gewünschten, erhöhten Härte führt. Ziel ist eine Härte über 1000 HV. Durch die nicht verringerte Chromkonzentration an der Oberfläche bleibt die Korrosionsfestigkeit des ursprünglichen Materials erhalten.

Als Kohlenstoffquelle dienen gasförmige Kohlenwasserstoffe (Ethin), die durch das Metall-Bad perlen. Im Metallbad zersetzt sich der KW und neben Rußbildung lösen sich Kohlenstoffatome in noch unbekannter Menge im Bad.

Die Versuche zeigen die Aufhärbarkeit des Werkstoffes 1.4404 in Halbzeugform und im endbearbeiteten Zustand. Eine Oberflächenhärte von ca. 800 HV wurde erreicht, allerdings nicht prozeßsicher. Zudem ist die Einhärtetiefe von rund 10 μm für technische Anwendungen noch zu dünn. Die Randbedingungen Korrosionsfestigkeit und Dimensionstreuung sind gemäß den Ergebnissen von Handversuchen erfüllt.

Die GWP betreibt dieses Projekt mit den ermutigenden Resultaten weiter. Dem Partner war aus wirtschaftlichen Gründen die Durchführung seines Teils im geplanten Zeitraum nicht möglich. Dies führte zum Abbrechen des Förderprojektes nach 18 Monaten.



5. Einleitung

5.1 Einführung

Die austenitischen, rostfreien Stähle sind mit herkömmlichen Wärmebehandlungsverfahren nicht härtbar. Prozesse wie z.B. Nitrieren und Aufkohlen verbessern das Verschleißverhalten, vermindern aber die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle durch Chromkarbid- bzw. Chromnitridbildung. Dadurch steht weniger Chrom der Oberfläche zur Verfügung; die Folge ist eine unedlere Grenzfläche. Austenitische, rostfreie Stähle sind hochlegierte Stähle (Eisen) mit niederem Kohlenstoffgehalt; wobei die wesentlichen Legierungsmetalle – neben Kohlenstoff - Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Molybdän (Mo) sind. Die austenitischen und austenitisch-ferritischen Edelstähle, besitzen eine hohe Korrosionsbeständigkeit in korrosiver Umgebung, wie z.B. säurehaltige Abluft, wässrigen Umgebungen wie Gewebeflüssigkeiten oder auch aggressive Lösungsmittel. Die hohe Korrosionsbeständigkeit erlaubt es, die Edelstähle bei der Verarbeitung im Lebensmittelbereich als Abfüllmaschinen, in der Pharmazie als Produktionsanlagen und in der Medizin als Implantate oder Stents einzusetzen.

In vielen Fällen werden jedoch gehärtete Edelstähle benötigt, z. B. bei Abfüllmaschinen als Kolben und/oder Zylinder, da die Medien abrasive Bestandteile aufweisen (in Margarine z: B Titandioxid). Bei den heute bekannten Härteverfahren verlieren der Edelstähle ihre hervorragende Korrosionsbeständigkeit teilweise oder ganz. Ferner geht die Masshaltigkeit der gehärteten Teile durch Verzug verloren, wenn Temperaturen über ca. 300 °C angewandt werden. Auch bei dem bekannten Verfahren des Oberflächennitrieren büßen die Edelstähle Teile der vollen Korrosionsbeständigkeit durch Nitridbildung ein. Zudem ist die Maßhaltigkeit mechanisch fertig bearbeiteter Werkstücke durch Verzug wegen dem hohen Temperaturwechsel nicht gegeben. Es ist deshalb notwendig, die nach beiden Verfahren behandelten Teile durch Nachbearbeitung auf die erforderlichen Abmessungen zu bringen, z. B. durch Schleifen und/oder Polieren.

5.2 Bekannte Verfahren

Für hochlegierte Stähle sind u.a. folgende Oberflächenbehandlungsmethoden bekannt, die die Härte steigern sollen, ohne Korrosionseigenschaften stark zu beeinträchtigen.

5.2.1. Nitro-Carburierung

Unter Nitrocarburieren wird eine Anreicherung der Randschicht von Eisenwerkstoffen mit Stickstoff und geringen Mengen an Kohlenstoff verstanden. Diese thermochemische Behandlung dient zur Verbesserung des Verschleißwiderstandes und der Dauerfestigkeit.

Produkte zum Nitrocarburieren sind cyanidhaltige und -freie Salze (TENIFER®-Bäder) bei einer Arbeitstemperatur von 480 - 630°C.

Die hohen Arbeitstemperaturen und die Giftigkeit des Cyanids sind die Nachteile dieses Verfahrens.

5.2.2. Gasnitrieren

Neben dem Gasnitrieren (HT, high pressure) ist die Härtung austenitischer Edelstähle durch Stickstoffbehandlung (Randaufsticken) ohne Verlust ihrer Korrosionsbeständigkeit bis heute nicht gelöst. Alle bekannten Nitrierverfahren (Gas-Nitrieren, Plasma-Nitrieren,



Puls-Plasma-Nitrieren u.a.) arbeiten bei Temperaturen oberhalb 500°C, um ausreichende Nitriertiefen in ökonomisch vertretbaren Zeiten zu erreichen. Nitriert man unter diesen Bedingungen Edelstähle, erzielt man zwar die erwünschte Randschichthärtung, der Edelstahl verliert jedoch infolge Chromnitridbildung seine Korrosionsbeständigkeit. Um die Chromnitridbildung zu verhindern, muss man bei Temperaturen unter 400°C arbeiten. Aufgrund der Barrierewirkung der natürlichen (Chrom)-Oxidschicht auf der Stahloberfläche ist bei diesen Temperaturen die Eindiffusion von Stickstoff stark gehemmt. Man benötigt extrem lange Zeiten, um ausreichende Nitriertiefen zu realisieren.

5.2.3. Ionenimplantation

Eine technisch relevante und ökonomisch akzeptable Lösung des Problems der Gasnitrierung bietet die Implantation des Stickstoffs hinter die Diffusionsbarriere auf der Stahloberfläche, was entweder mit Hilfe der Plasma-Immersions-Ionenimplantation oder der Niederenergie-Ionenimplantation realisiert werden kann. Der Stickstoff steht dort ungehindert und in der erforderlichen Menge für eine diffusive Wärmebehandlung unterhalb der Chromnitridbildungstemperatur ($< 400^{\circ}\text{C}$) zur Verfügung. Die Diffusion des Stickstoffs im Stahl ist bei diesen Temperaturen schnell genug, um bei Prozeßzeiten im Bereich einiger Stunden eine ausreichende Nitriertiefe zu erzielen. Dieses Verfahren wird z.B. am Forschungszentrum Rossendorf angeboten.

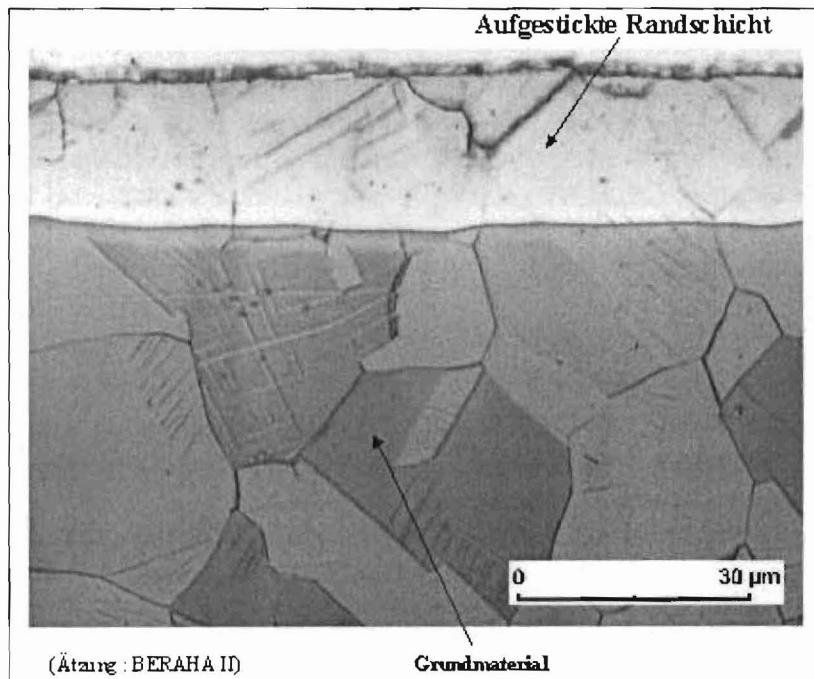


Abbildung 1: Gefügeänderung durch das PIII-Verfahren; Quelle Forschungsinstitut Rossendorf; www.fz-rossendorf.de.

5.2.4. Kolsterisieren®

Kolsterisieren von der Fa. Hardiff in Holland bietet nach Anbieterangaben (Prospekte, web page) die Lösung für austenitische, rostfreie Stähle zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie z.B. Verschleißfestigkeit, "Fressen", ohne dabei die Korrosionsbeständigkeit zu verändern. Die kolsterisierten Produkte überzeugen durch bessere technische Eigenschaften und Wirtschaftlichkeit, da die Lebensdauer entscheidend verlängert wird. Die Forderungen nach Erhaltung der Korrosionsbeständigkeit sowie Verschleißfestigkeit werden beim Kolsterisieren mittels eines Diffusionsverfahrens bei niedriger Temperatur ($< 300^{\circ}\text{C}$) erzeugt. Hierbei werden große Mengen Kohlenstoff eindiffundiert. Der Kohlenstoff wird in Zwischengitterplätzen gelöst und



bildet keine Carbide. Aufgrund der großen Mengen Kohlenstoff kommt es zu Druckspannungen in der Oberfläche, die eine sehr hohe Oberflächenhärte von > 1000 HV 0,05 bis angeblich 13000 HV 0,05 erzeugen.

In der Praxis werden 3 Typen von Behandlungen angewandt:

- Standardbehandlung mit einer Einhärtetiefe von $22\mu\text{m}$, für austenitischen, rostfreien Stahl als Verschleißschutz bei adhäsiven Verschleiß und als Schutz vor Fressen.
- Standardbehandlung mit einer Einhärtetiefe von $33\mu\text{m}$, für austenitischen, rostfreien Stahl und Nickelbasis-Legierungen bei höherer Beanspruchung.
- Duplex-Behandlung für Duplex-rostfreien Edelstahl (z.B. 1.4462) und bei V2A Stählen (z.B. 1.4301). Das Kolsterisieren ist angeblich ein form-, farb- und maßfestes Oberflächenhärteverfahren, mit dem man auch Bohrungen bis zu einer Größe von wenigen Mikrometern gleichmäßig Oberflächenhärten kann.

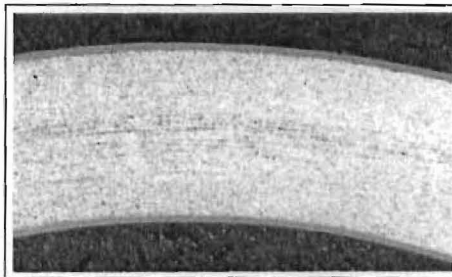


Abbildung 2: Querschliff durch eine kolsterisierte Biegeprobe mit anscheinend duktiler Randhärteschicht. Material unbekannt, Quelle www.hardiff.com.

Behandelbar sind nach Anbieter folgende Werkstoffe:

- 1.4301
- 1.4401, 1.4404, 1.4435, 1.4571
- 1.4462 (Duplex-Stahl)
- 1.4980

Vorzüge dieser Wärmebehandlung: Kolsterisieren kommt zum Einsatz, um der Randschicht von Werkstücken einen wesentlich besseren Verschleißschutz zu geben. Zusätzlich werden z.B. das "Fressen" von bewegten Teilen oder die Lochfraßkorrosion vollständig eliminiert. Trotz der hohen Oberflächenhärte kommt es nicht zu einer Versprödung des Bauteiles. Ein Abplatzen der Schicht ist nicht möglich, da insgesamt nur eine Diffusionsschicht mit breitem Übergang erzeugt wird. Die Duktilität eines Bauteils bleibt völlig erhalten. Nach der Behandlung zeigen die Bauteile keine Form- oder Maßänderungen; die ursprüngliche Optik der Teile – z.B. der metallischer Glanz – bleibt erhalten.

Die Kosten des Verfahrens sind hoch und der Prozeß ist der Öffentlichkeit unbekannt.

5.3 Lösungsvorschlag

Unsere Handversuche waren erfolgreich, deshalb soll die Umsetzbarkeit zur Produktionsreife erfolgen. Der Versuchsansatz ist mechanisch endbearbeitete Werkstücke aus Edelstählen bzw. hochlegierten Stählen in einer 250°C bis 400°C heißen Metallschmelze aus Blei/Zink/Zinn unter Zusatz von a) Alkali- und/oder Erdalkalisalzen und/oder b) Erdalkali-/Alkalimetallen zu erhitzen. Über der Metallschmelze wird eine Gasphase aus kohlenstoffliefernden Komponenten (gesättigten bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen) wie Methan und/ oder Ethylen und einige Tage aufrecht gehalten. Anschließend sollen die Gegenstände unter geeigneten Bedingungen gereinigt werden und in warmer Luft getrocknet werden. Unser Ansatz ist somit ein Oberflächenhärteverfahren für austenitische, rostfreie Edelstähle.



Bei dem so beschriebenen Verfahren wird die metallisch-flüssige Phase mit der kohlenstoffhaltigen Gasphase mit elementarem Kohlenstoff gesättigt. Die zu härtenden Teile nehmen dann den Kohlenstoff aus der Metallschmelze auf und werden somit gehärtet. Als weitere Kohlenstofflieferanten können hochporöser Kohlenstoff, z. B. reine, entgaste Aktivkohle oder mikrokristalliner Graphit, verwendet werden.

Als flüssige Phase eignen sich Metallschmelzen aus niedrigschmelzenden Metallen, wie Legierungen aus Zinn (Sn), Zink (Zn), Blei (Pb), Natrium (Na), Kalium (K), Magnesium (Mg) und/oder Kalzium (Ca). Ferner eignen sich metallische Schmelzen mit darin gelösten Alkalisalzen wie Karbonaten, Phosphaten und/oder Alkalihalogenide wie Chloride bzw. Bromide. Auch metallische Schmelzen aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen mit deren Salzen, insbes. Karbonaten, können sich zum Härten von Edelstahl eignen.

Als kohlenstoffhaltige Gasphase eignen sich stark reaktionsfähige Gase wie Acetylen, Ethylen. Aber auch Methan und höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit Acetylen und/oder Ethylen sind testenswert.

Der Druck der Gasphase soll im Bereich von Normaldruck bis ca. 100 bar liegen und während der gesamten Härtedauer aufrechterhalten werden. Vorteilhafter Weise strömt das kohlenstoffhaltige Gas mit niedriger Geschwindigkeit durch die metallisch-flüssige Phase. Mit steigendem Druck der kohlenstoffhaltigen Gasphase steigt die Geschwindigkeit des Härtevorgangs.

Die Einhärtetiefe steigt mit der Härtetemperatur, der Härtezeit und dem Druck der kohlenstoffhaltigen Gasphase. Sie ist ferner abhängig von der Zusammensetzung der metallisch-flüssigen Phase in der der Härteprozess abläuft; sie steigt mit dem Anteil an Alkalimetallen. Theoretische Betrachtungen sagen die Einhärtetiefe von einigen hundert Mikrometern in 1 – 16 Tagen bei 300 °C Badtemperatur voraus.

Zur Durchführung der Härtung sind Schutzgase wie Helium und Argon notwendig, um eine Oxydation der metallisch-flüssigen Phase zu Beginn und Ende der Härtung zu vermeiden. Anstelle der Schutzgase kann die Härteanlage auch evakuiert werden.

Als erhebliche Hürde hat sich die Verwendung des hochreaktiven – und dann noch geschmolzenen – Alkali- und Erdalkalimetallen herausgestellt. Nicht nur das Volumen flüssigen Metalls stellt bei Unfällen (Luft- und Wasserkontakt) eine Gefahr dar, sondern auch der D11fdruck, die das gesamte Gasnetz - auch feed-seitig durch Rückdiffusion - kontaminiert, siehe Bild 1 am Beispiel Kalium. Die Sicherheitsvorkehrungen werden deshalb einen großen Teil der Arbeiten in Anspruch nehmen.

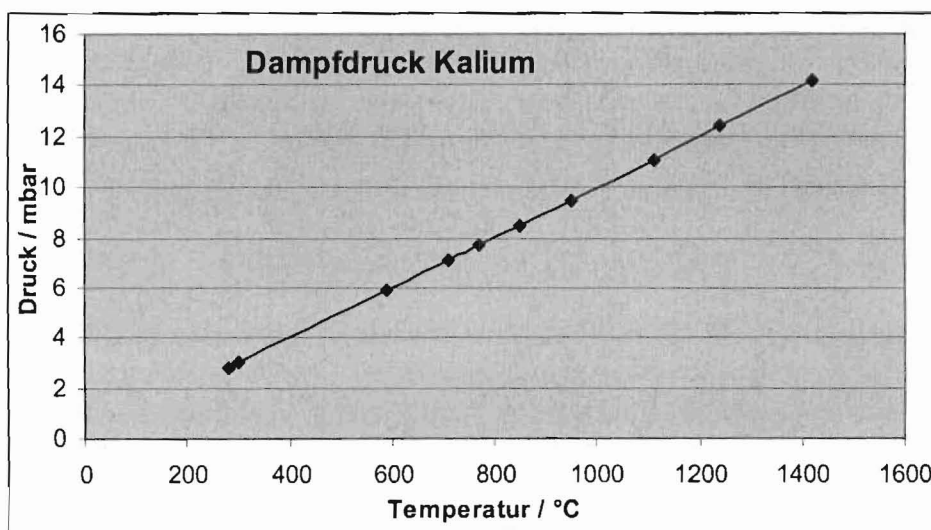




Abbildung 3: Dampfdruck von Kalium über der Schmelze. Die Nutzung von Alkali- und Erdalkalimetallen als Legierungsbestandteil erfordert wegen des Dampfdruckes bei über 200 °C erhebliche Vorsichtsmaßnahmen.

Die übrigen Bestandteile der geplanten Apparatur und angewandten Methoden sind für ein übliches chemisch-technisches Labor beherrschbar: Öfen, Quarzgefäße, Gasversorgung und -entsorgung, Sicherheitsvorkehrungen gegen Unfälle mit flüssigem Kalium u.ä.

6. Theorie

6.1 Benötigte Menge Kohlenstoff

Als Menge Kohlenstoff, der über Diffusionsvorgänge der Oberfläche des Werkstückes zur Verfügung stehen muß, errechnen wir wie folgt:

Annahmen:	Einhärtetiefe:	30 μm
	mittlerer C-Gehalt:	3,5 Gew-%
Kohlenstoffbedarf:	61 $\mu\text{mol C} = 30 \mu\text{mol C}_2\text{H}_2$	
Ethinäquivalent:	0,67 ml C_2H_2 (STP)	

Ein Bedarf von 0,67 ml Ethin bei Normalbedingungen pro cm^2 Bauteiloberfläche ist wenig, so daß im Überschuß gearbeitet werden kann. Nicht berücksichtigt ist die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Metallen; z.B. wird die Löslichkeit in Natrium bei 300 °C auf 47 Gew.ppm geschätzt.

6.2 Alkalimetalle

Tabelle 1: Auflistung der Dampfdrucke von Alkalimetallen.

Element	Li	Na	K	Rb	Cs
Smp. (°C)	180	98	64	39	28,7
Sdp. (°C)	1330	892	760	668	685
T für 0,1 Torr (°C)	614	358	266	222	206
T für 1 Torr (°C)	730	439	341	293	276
T für 10 Torr (°C)	884	549	441	389	372
Preis für 100 g, Reinheit $\geq 98\%$ (Fluka)	EURO 74, 20	EURO 18,90	EURO 155,00		
Löslichkeit von Kohlenstoff in Schmelze bei 300 °C (Gew%)	ca. 3	47 – 100 ppm abhängig vom O-gehalt	unbekannt	-	-

Im Falle Kalium gilt nach CRC-Handbook im Temperaturbereich von 63,6 bis 327 °C $\log p$ (atm) = $4,402 - 4453/T(K)$. Die C-Löslichkeit in der Metallschmelze ist stark unterschiedlich, wobei die Löslichkeit von C in K uns nicht bekannt ist. Li hat eine sehr hohe C-Löslichkeit für C, es ist zudem deutlich ungefährlicher und etwas billiger als K. Li könnte eine gute Alternative zu K sein.



6.3 Gase

Als Kohlenstoffquelle kommen grundsätzlich alle Kohlenwasserstoffe mit einem nutzbaren Dampfdruck in Frage, die Praxis schlägt Ethin und Methan vor. Als Trägergas für das sich - auch explosionsartige - Zerlegen von Ethin dient Wasserstoff oder Helium.

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Ethin (Acetylen)

Parameter	vol-% bzw. °C (Zündtemperatur)	Dichte g/m ³	Bemerkung
untere Explosionsgrenze:	2,3	25	Bei 1013 mbar, 20 °C
obere Explosionsgrenze	82	880	Bei 1013 mbar, 20 °C
Zündtemperatur	305	-	Niedrigste Temperatur, bei der ein Luft-Gemisch von alleine zündet

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

Parameter	vol-% bzw. °C (Zündtemperatur)	g/m ³	Bemerkung
untere Explosionsgrenze:	4	3,3	Bei 1013 mbar, 20 °C
obere Explosionsgrenze	75,6	64	Bei 1013 mbar, 20 °C
Zündtemperatur	650	-	Niedrigste Temperatur bei der ein Gemisch von alleine zündet

Daß die eingesetzten Gase hochrein sein müssen und, daß die Gasführung hohen Ansprüchen in Sachen Reinheit und Leckage genügen muß, erläutert ein Bild 4 einer Kaliumschmelze - nach einigen Minuten geschmolzen - unter einen Strom von technischem Wasserstoff und ca. 5 vol.% technischem Ethin.

6.4 Abschätzung der Diffusionslänge von C und Cr im Austenit

Die Diffusionsdaten bestätigen die Arbeitshypothese. Die Diffusion von Kohlenstoff bestimmt die Einhärtetiefe. Die langsamere Diffusion der Karbidbildner bestimmt Größe und Verteilung der härtenden Karbide.

6.4.1. C in γ -Eisen

$$D(T) = 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-134\,000 \text{ J/K} / RT)$$

Daraus errechnet sich eine Diffusionslänge über 14 Tage bei 300 °C: von 2,6 μm . Experimentell, siehe Kolsterisieren über ca. 10 Tage, werden 33 μm beobachtet. Die Differenz der theoretischen und beobachteten Diffusionslänge ist nicht erklärbar. Ev. liegen besondere Diffusionsprozesse vor.

6.4.2. Cr in γ -Eisen

Da die Cr-Diffusion grundsätzlich wesentlich langsamer als die C-Diffusion ist, wird die Diffusionslänge von Cr und anderen Karbidbildnern unter ähnlichen Bedingungen auf deutlich unter einem μm geschätzt. Da keine weitreichende Cr-Diffusion auftritt, können keine Cr-Carbide entstehen.

6.5 Arbeitshypothese

Es diffundieren grosse Mengen an Kohlenstoff in das Material. Im flüssiges Kalium liegt Kohlenstoff gelöst vor, d.h. K dient als Lösungsmittel. Acetylen ist eine stark endergonische Verbindung, d.h. Acetylen zersetzt sich thermisch und dient so als Kohlenstoffquelle. Die Prozesstemperatur ist relativ niedrig (300 °C). Bei dieser Temperatur kann zwar Kohlenstoff diffundieren, aber nicht Chrom. Es bilden sich daher keine Cr-carbide, sondern komplexe Mischkarbide, die zur Härtung führen. Wenn keine Cr-Verarmung auftritt (keine Cr-Carbide!) wird die Korrosionsbeständigkeit nicht herabgesetzt.

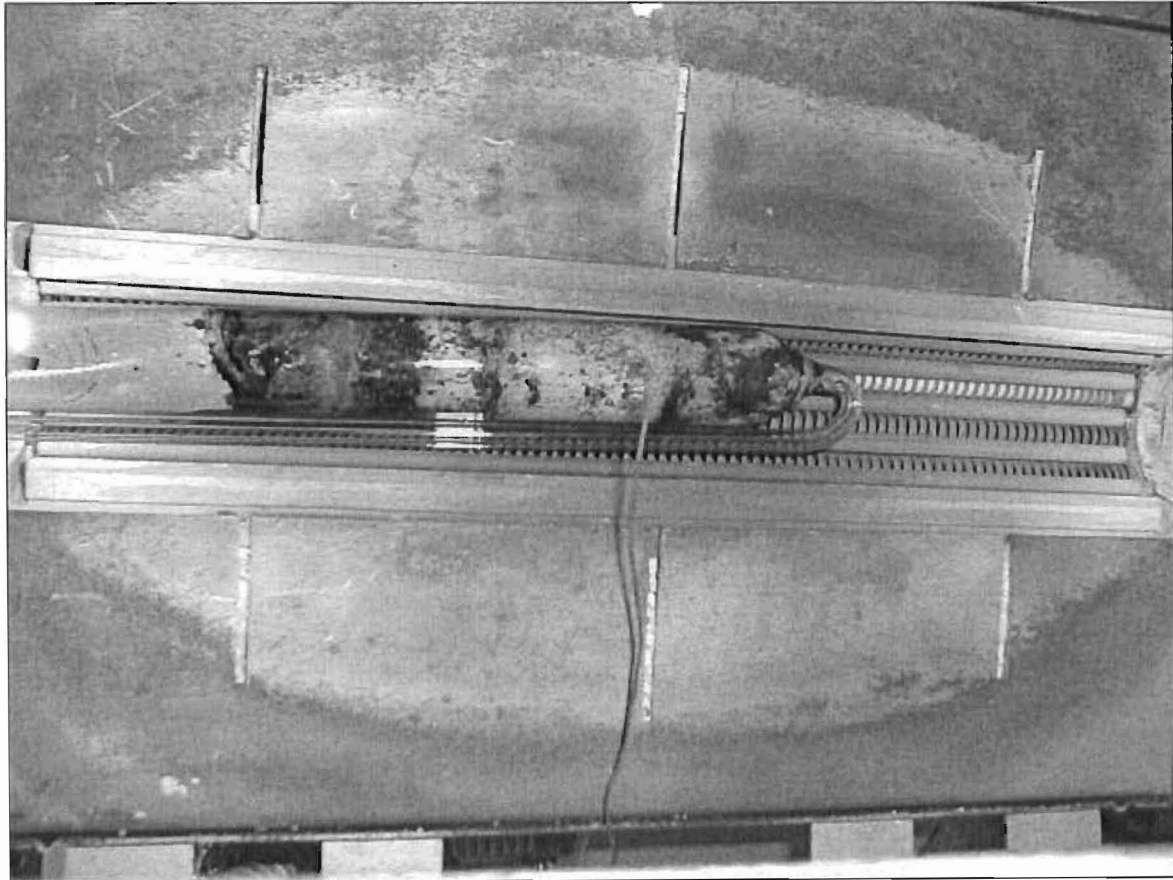


Abbildung 4: Bereits nach einigen Minuten mit technischen Gasen durchspülter Kaliumschmelze zeigen sich Reaktionsprodukte in Quarzrohr. Hochreine Gase und eine hochreine Gasversorgung sind nötig.

7. Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse

7.1 Versuchsanlage 1

Bild 5 zeigt eine Seitenansicht des verwendeten Vertikalreaktors. Der Versuchsaufbau besteht aus den folgenden Komponenten: Gasversorgung, Gasbehandlungseinheit, Reaktor, Ofen, Abgasbehandlung und Wasch-/Entsorgungseinheit. In dem röhrenförmigen Reaktor (Bild 6) können Proben bis zu einem Volumen von ca. 10 cm³ gehärtet werden. Aus Gründen der Sicherheit wurde die Härtingsanlage in einem eigens dafür aufgebauten Digestorium installiert. Darüber hinaus wurden spezielle Sicherheitsvorkehrungen ergriffen, wie die Verwendung einer sandgefüllten Auffangwanne und die Bereitstellung geeigneter Löschmittel.

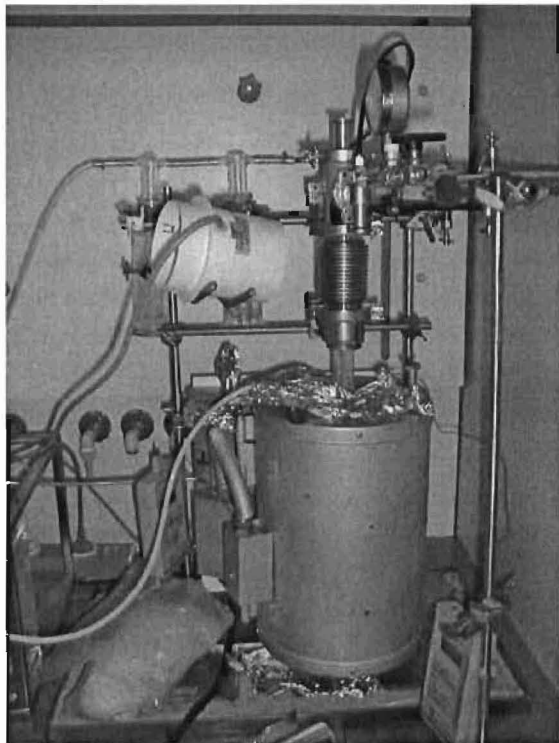


Abbildung 5: Verwendeter Versuchsaufbau

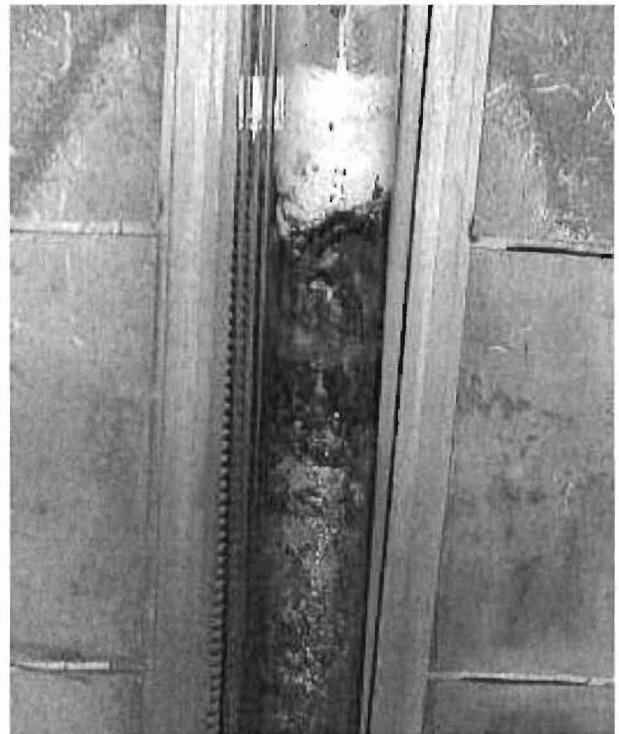


Abbildung 6: Blick auf den Reaktor nach Durchführung eines Experimentes. Verunreinigungen sammeln sich im Laufe von Tagen als „Schlacke“ im Kalium. Das Werkstück ist nicht sichtbar im Kalium eingeschmolzen.

Als Gasversorgung dienen Gasflaschen mit Druckminderer, Nadelventile und Rotameter als Flußkontrolle.

7.2 Versuchsanlage 2

Aus Sicherheitsgründen wurde ein Versuchsaufbau in einer hermetisch abschließbaren Gaskammer aufgebaut, siehe Bild 7 und 8. Der wesentliche Vorteil ist die Flutbarkeit der gesamten Anlage mit Argon, so daß im Falle eines Unfalls von oben bequem im Argonsee zu hantieren ist.

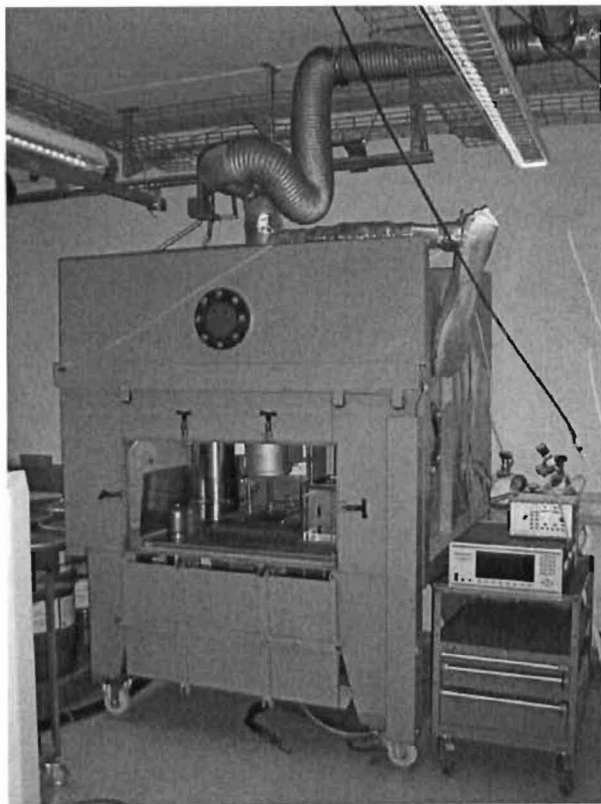
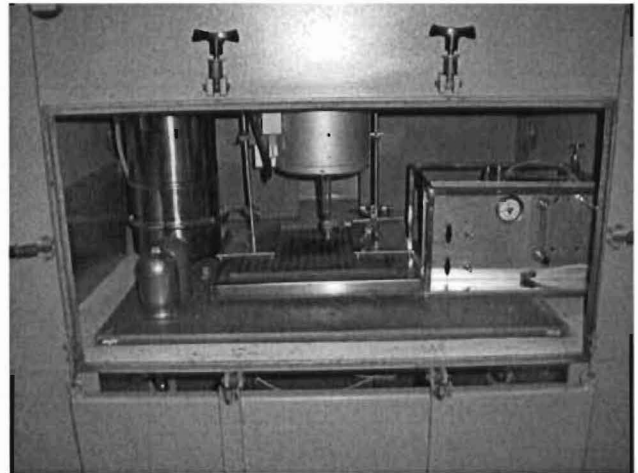


Abbildung 7: Versuchsaufbau in einer Gaskammer mit absenkbarer Frontklappe, Abluft, Berstscheibe, Ausgleichssack, Flutventile für Inertgase (Ar), Sandböden, Gasversorgung

Abbildung 8: Gasversorgung, Vertikalofen, Schutzböden, Sicherheitsabsorber, Ar-Wanne weggeklappt.

7.3 Reaktoren

Als Reaktormaterial kommt Quarz und Edelstahl in Frage.

Quarzreaktoren mit folgenden Eigenschaften werden für die Versuche eingesetzt, siehe Bild 9:

- optisch kontrollierbar
- in beliebigen Formen herstellbar
- aber bruchempfindlich!

Für weitere Experimente für Serienbehandlungen bieten sich Stahl- oder Edelstahlreaktoren an, siehe Bild 10 für ein Mehrfachreaktor 2 x 3.

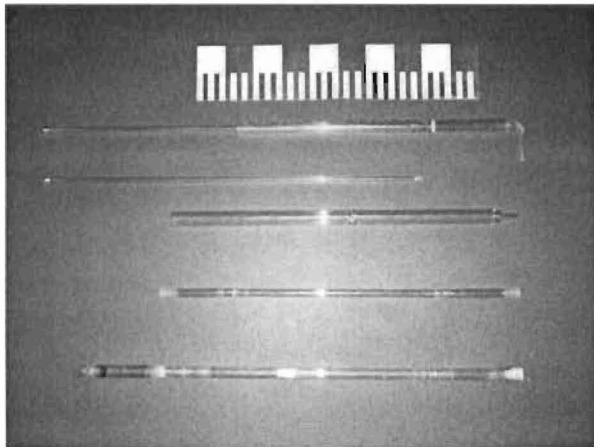


Abbildung 9: eingesetzte Quarzreaktoren mit einem iDurchmesser von ca. 28 mm von oben: „Fritte/Gasdurchlauf“; „Handlingsstab“ für das Eintauchen und Herausziehen; „Quarzwolle/Gasdurchlauf“.



Abbildung 10: 3 x 2 Reaktor (liegend) für Hochdruckanwendung bis 60 bar / 300 °C im Heißluftofen

7.4 Auswahl des Grundmaterials

Wir wählen für alle Versuche aus folgenden, häufig eingesetzten molybdänhaltigen Edelstählen einen Werkstoff aus: 1.4301, 1.4401, 1.4404, 1.4435, 1.4571, 1.4980. Ebenfalls behandelbar könnten auch Nickelbasis-Legierungen wie z.B. Inconel 718 oder Hastelloy C276 und Duplex-Edelstähle sein. Bevorzugt werden jedoch molybdänhaltige Austenite.

Aus den verfügbaren Materialien wählen wir 1.4404 als Werkstoff aus, denn uns sind typische Anwendungsbeispiele bekannt und stehen uns zur Verfügung

7.5 Versuche

7.5.1. Bauteile

Als Teile werden solche mit Dimensionen ausgewählt, die eine Behandlung im Labormaßstab ermöglichen. Folgende Dimensionen und Materialien wurden ausgewählt.

Tabelle 4: eingesetzte Bauteile für Aufhärtungstests.

Bezeichnung.	Werkstoff	Beschreibung	Bemerkung
Scheiben	1.4404	Gestanzte Plättchen mit den Dimensionen: Durchmesser 20 mm, Höhe 2 mm	Für Massentests geeignet
Kolben	1.4404	Geschliffene Kolben mit den Dimensionen ca.: Länge 115 mm, Durchmesser 4 mm	In Dosiermaschinen eingesetzt

7.5.2. Bauteilreinigung

Als Reinigungsmethode für 1.4404 bietet sich folgendes Vorgehen an:

- die Entfettung mit einem in der Galvanik üblichen Tesidgemisch mit Spülung unter destilliertem Wasser
- Ultraschallbad in Isopropanol
- Trocknen in trockener, staub- und ölfreier Luft (synthetischer Luft).

7.5.3. Erste Versuchsserie (Ampullen)

Als erste Vorversuche wurden Ampullentests durchgeführt. Dazu wurden in einer QuarzAmpulle mit ca. 20 mm aD Kalium und das gereinigte Bauteil eingefüllt und unter 2,0 – 2,5 bar eines Gemisches 4,5 v% Ethin in Helium abgeschmolzen.

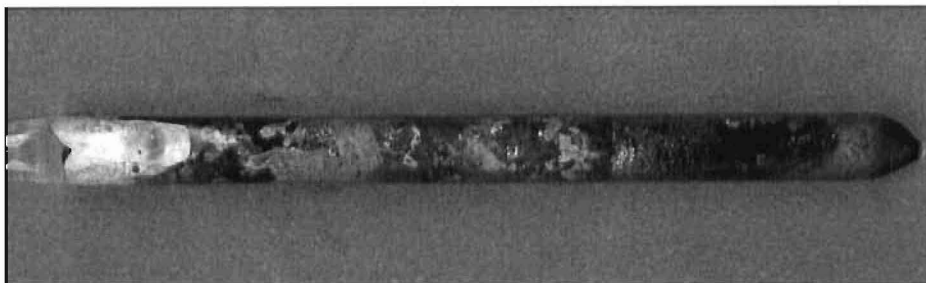


Abbildung 11: Die Ampulle nach der Temperaturbehandlung. Diese Einweg-Ampulle wird unter tert-Butanol zerschlagen und das Bauteil geborgen.

Tabelle 5: Parameter der Ampullentests.

Experiment	Ampulle
------------	---------



Experiment	Ampulle
Probe	„Kolben“
Reaktor	Quarz, abgeschmolzen, 20 mm aD
Badmetall	Kalium
Temperatur / °C	280
Dauer / d	5
Kohlenstoffquelle	Acetylen, statisch
C-Quellenfluß / ml min ⁻¹	-
Trärgas	Helium
Trärgas / ml min ⁻¹	-
Härte / HV 0,005	
Einhärtetiefe / µm ca.	
Korrosionsfestigkeit	
Glanz	grau

7.5.4. Zweite Versuchsserie

Als Metallbad wird reines Kalium gewählt. In der Versuchsanlage 1 werden Teile wie folgt behandelt:

Tabelle 6: Parameter der zweiten Versuchsserie.

Experiment	1
Probe	„Scheiben“
Reaktor	Quarz, vertikal, 60 cm, 28 mm iD, U-Rohr, Durchfluß
Badmetall	Kalium, ca. 25 g, hochreine Qualität
Temperatur / °C	300
Dauer / d	5
Kohlenstoffquelle	Acetylen, gereinigt
C-Quellenfluß / ml min ⁻¹	5, zeitweise ausgeschalten
Trärgas	Helium
Trärgas / ml min ⁻¹	100
Härte / HV 0,005	300 – max 700
Einhärtetiefe / µm ca.	15 µm
Korrosionsfestigkeit	Nach Handversuchen i.O.
Glanz	Nein, leicht grau

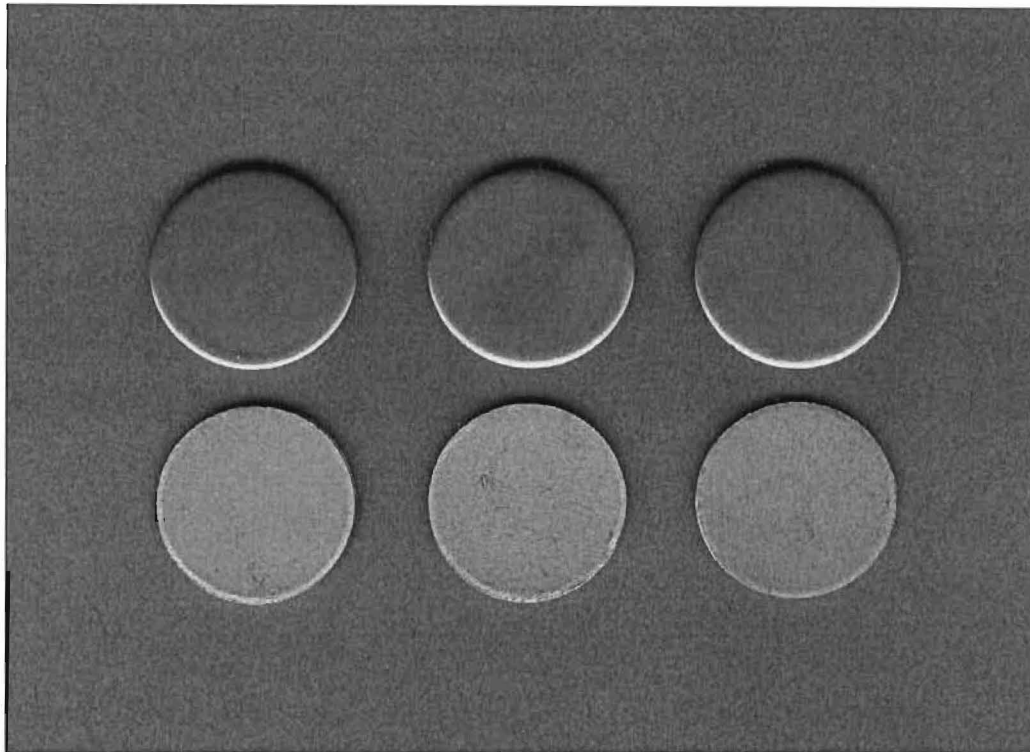


Abbildung 12: Effekt der Behandlung an der Farbe/ an dem Glanz der Scheiben ist erkennbar: oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor Behandlung.

7.5.5. Dritte Versuchsserie „Kolben“

Tabelle 7: Eingesetzte Teile aus der Serie Kolben.

Probe	Werkstoff	Beschreibung	Bemerkung
1	1.4404	Referenz, nicht behandelt	Wie erhalten
2 bis 5	1.4404	Behandlung	

Tabelle 8: Parameter der dritten Versuchsserie.

Experiment	1
Probe	„Kolben“; insgesamt 5 gleichzeitig
Reaktor	Quarz, vertikal, 60 cm, 30 mm iD, Fritte, Durchfluß mit Bodeneintritt
Badmetall	Kalium, pur.
Temperatur / °C	300
Dauer / d	7
Kohlenstoffquelle	Acetylen, hochrein, lecture bottle
C-Quellenfluß / ml min-1	Ca. 3
Trärgas	Helium
Trärgas / ml min-1	50
Härte / HV 0,005	300 bis max. 900; auch Fehlhärtungen!?
Einhärtetiefe / µm ca.	20
Korrosionsfestigkeit	Anscheinend i.O.
Glanz	Nein, leicht grau

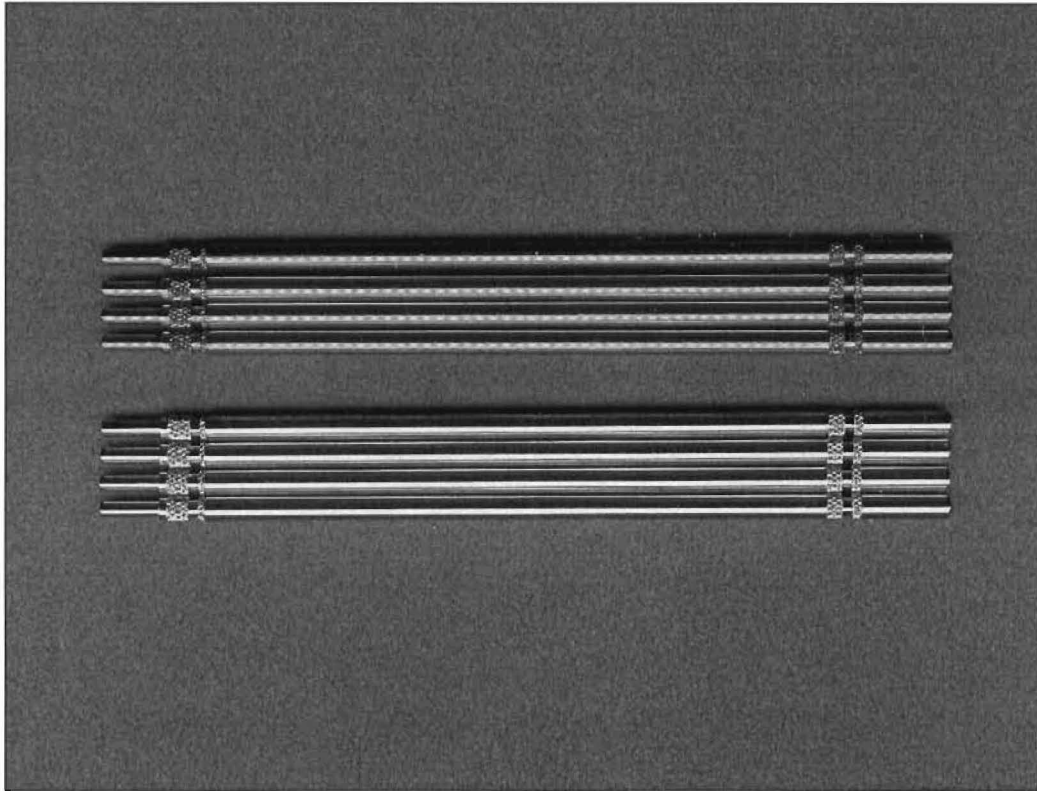


Abbildung 13: der Effekt der Behandlung ist an der Farbe/ an dem Glanz der Kolben nach Reinigung im Ultraschallbad erkennbar: oben behandelte und gereinigte Teile, unten vor der Behandlung.

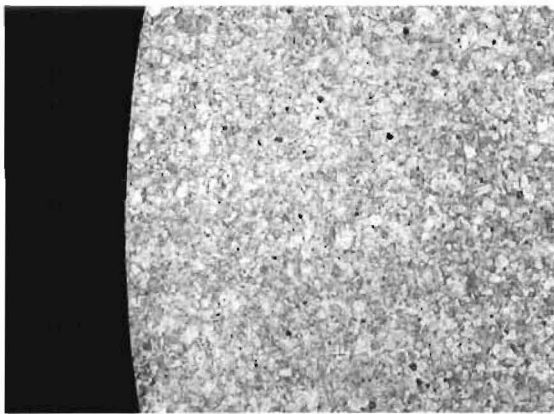


Abbildung 14: Bild 14: Probe 1, Querschliff, geätzt, ca. 200x Lichtmikroskopie.

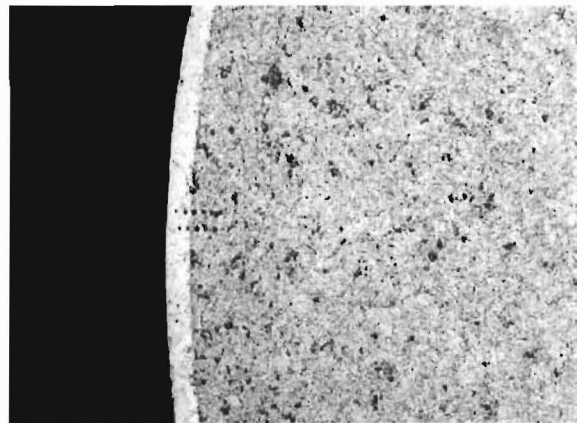


Abbildung 15: Probe 4, Querschliff, geätzt, ca. 200x Lichtmikroskopie

7.5.6. Korrosionstest

An den Proben aus der dritten Versuchsserie wurde per Handversuch die Korrosionsfestigkeiten untersucht. Als Schnelltests wurden der Strauss-Test und Auslagerung über feuchter HCl gewählt.

Beim Strausstest wird die Probe bei erhöhter Temperatur in einer wässrigen CuCl-Lösung einen Tag lang behandelt und bei dem HCl-Test wird in einer verschließbaren Kristallisierschale im Gasraum über konzentrierter HCl die Probe drei Tage gelagert.

Die optische Prüfung ergab bei keiner der Proben (Kolben) und bei keinem Test Korrosion. D.h. weder

- die original Proben,
- noch die behandelten, aber nicht aufgehärteten Proben
- noch die behandelten, aber aufgehärteten Proben

zeigten Korrosion. Aus der Laborerfahrung wissen wir, daß solche Behandlungen recht schnell zu sichtbaren Korrosionsprozessen führen, falls die Proben geschädigt oder sonst unedel sind.

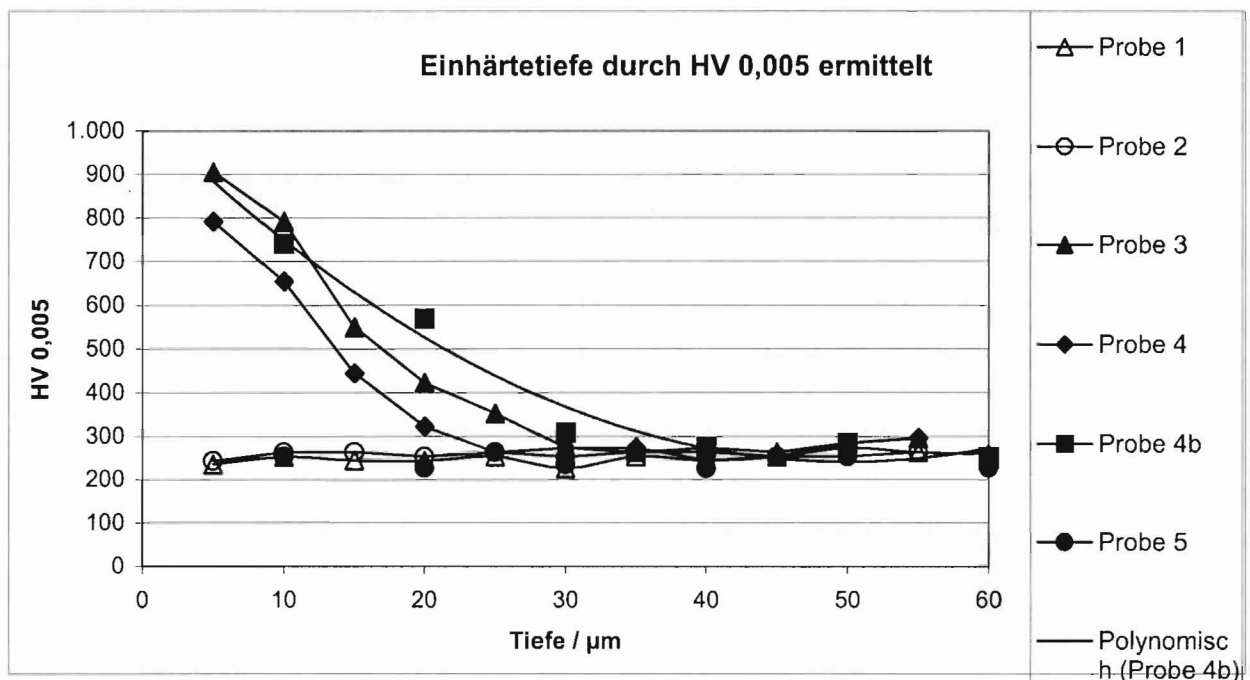


Abbildung 16: Eindhärtetiefe im Schliff bei minimaler Prüflast HV 0,005. Man erkennt die härtere Randschicht, die aber bereits nach 20 μm stark zur ursprünglichen Grundmaterialhärte abfällt. Probe 2 ist ei 3 mit 5 behandelt, zeigt jedoch keine Aufhärtung, Grund unklar.



7.5.7. Dimensionstreue

Die Teile wurden bezüglich der Dimensionstreue nach der Behandlung nicht untersucht. Aber z.B. die Kolben, vergleiche Bild KolbenB, erscheinen dem Auge unverändert.

7.6 Patentrechte

Nach einer umfassenden Literaturrecherche stufen wir unser Verfahren als neu und damit patentfähig ein. Als erhebliche Gefahr für den wirtschaftlichen Erfolg sehen wir aber die schlechte Überprüfbarkeit an, ob das Produkt durch unser Verfahren gehärtet wurde. Wir gehen von ähnlichen C-Tiefenprofilen und Härteprofilen wie z.B. beim Kolsterisieren aus. Ein Patententwurf wurde bereits eingereicht, die europäische Phase ist erreicht.

8. Fazit

Das neue Härteprinzip für das Aufhärten der Oberfläche von rostfreiem Stahl durch das Aufkohlen bei niedriger Temperatur in einer Metallschmelze bei 300 °C wurde erfolgreich untersucht. Ziel war eine Härte über 1000 HV, die mit 800 HV bei einer Ausgangshärte von rund 300 HV nicht ganz erreicht wurde.

Die Versuche zeigen die Aufhärbarkeit des Werkstoffes 1.4404 in Halbzeugform und im endbearbeiteten Zustand. Eine Oberflächenhärte von ca. 800 HV wurde erreicht, allerdings nicht prozeßsicher. Zudem ist die Einhärtetiefe von rund 10 µm für technische Anwendungen noch zu dünn. Die Randbedingungen Korrosionsfestigkeit und Dimensionstreuung sind gemäß den Ergebnissen von ersten Handversuchen erfüllt.

Die zu Grunde liegende Arbeitshypothese lautet, daß Kohlenstoff in flüssigem Kalium bei ca. 300 °C in einer besonderen Form vorliegt, die der Oberfläche des Werkstücks zur Verfügung steht. Der gelöste Kohlenstoff reagiert wegen der niedrigen Temperatur nicht mit den vorhandenen Carbiddbildnern wie z.B. Chrom, sondern verspannt das Gitter, was wiederum zu der gewünschten, erhöhten Härte führt.. Durch die nicht verringerte Chromkonzentration an der Oberfläche bleibt die Korrosionsfestigkeit des ursprünglichen Materials erhalten. Zielkonzentration von Kohlenstoff in der Schicht beträgt einige Gew. %.

Als Kohlenstoffquelle dienen gasförmige Kohlenwasserstoffe (Ethin), die durch das Metall-Bad perlen. Im Metallbad zersetzt sich der KW und neben Rußbildung lösen sich Kohlenstoffatome in noch unbekannter Menge im Bad.

Die GWP betreibt dieses Projekt mit den vorliegenden, ermutigenden Resultaten weiter. Dem Partner war aus wirtschaftlichen Gründen die Durchführung seines Teils im geplanten Zeitraum nicht möglich. Dies führte zum Abbrechen des Förderprojektes nach 18 Monaten.

9. Literaturverzeichnis

- 1) Verfahren zum Härten von metallischen Werkstücken, Int. Patentveröff.nr. WO 02/070774 A1
- 2) Verfahren zum Oberflächenhärten von Edelstählen ohne Verlust der Korrosionsbeständigkeit, deutsche Patentanmeldung 199 60 520.3

10. Anhänge

Ohne Anhänge.

Zorneding, den 8.11.2003

Dr. J. Nickl
Geschäftsführer