

Overfladehærdning af austenitiske og duplex rustfrie stål

Peter H. Gundel

Bodycote Varmebehandling A/S



Abstract:

With Kolsterising® we have an industrially tested and accepted method for surface hardening of austenitic and duplex (ferritic/austenitic). This hardening is achieved without impairing the corrosion resistance against most media. With a hardness gain to more than 1000HV very wear resistant surfaces is achieved. Both abrasive and adhesive wear is significantly minimised, and in many cases to a level below the measurable.

Med Kolsterising® står en gennemprøvet og industrielt etableret metode til rådighed, for at hærde austenitiske og duplex rustfrie stål, uden forringelse af korrosionsbestandigheden i de fleste medier. Ved opnåelse af overfladehårdheder på mere end 1000HV, opnås gode tribologiske egenskaber, med god modstand imod såvel abrasivt som adhæsivt slid, og ofte til et ikke målbart niveau.

Rustfrie stål anvendes i dag overalt i industrien, dette gælder også anvendelser, hvor der stilles krav til materialernes tribologiske egenskaber¹⁻³⁾. Eftersom hverken de austenitiske krom-nikkel molybdænstål, de ferritiske kromstål eller de nyere duplex stål er hærdbare må der i disse tilfælde anvendes mindre traditionelle metoder til forbedring af de ønskede egenskaber, der har i mange år været gjort et utal af forsøg på at anvende såvel belægninger som overflade hærdningsmetoder for at kunne indsætte anvendelige rustfrie stål i anvendelser med høje tribologiske belastninger, indenfor områder som; transport, levnedsmiddel bearbejdning, farmaceutisk produktion o.s.v. De klassiske belægninger kommer her ofte til kort, da de i sig selv forstyrrer passiveringen af de rustfrie materialer, samtidigt med at de som oftest ikke kan sikre en tilstrækkeligt fejlfri belægning. De termiske diffusionsprocesser som opkulning og overflade hærde processer såsom nitrering og borering duer oftest ikke til rustfrie stål på grund af de høje behandlings temperaturer, ved hvilken disse diffusionsprocesser finder sted, på grund af udskillelser af kromforbindelser med stærke forringelser af korrosionsbestandigheden til følge.

Der har været en række tiltag for at udføre diffusionsprocesserne ved så høje temperaturer at processen finder sted over opløsligheden af kromudskillelserne, og anvendelser af bratkøling herefter for, at undgå udskillelserne, ligeså har man tilstræbt at gennemføre plasma/gas nitrering ved lave temperaturer. Kolsterising® er imidlertid en etableret proces af denne type som allerede har en ikke uanseelig markedsandel indenfor overfladehærdning af rustfrie legeringer. Med denne metode som allerede har været kommercielt udført igennem mere end 10 år, med fremragende resultater, og store forbedringer af slid styrken af komponenter i rustfrie legeringer, der vil her blive berettet om erfaringer med benyttelse af Kolsterising®.

Ved Kolsterising® tilføres overfladelaget massive mængder kulstof ved en lav temperatur, hvorved en kraftig ekspansion af austenitgitteret opstår, herved opnås en hårdhed på op til HV1200. Ved denne metode sker der ikke udskillelser som giver krom forarmning, hvorved grundmaterialets korrosionsbestandighed kan holdes, samtidigt med der sker en hårdhedsstigning.

Austenithårdheden, kan i et overfladelag på 20 - 50µm, forøges til dette høje niveau. Materialets sammensætning ændres ikke, bortset fra forøgelsen af kulstofindholdet i den tynde randzone (Fig1). Augeranalyse viser tydeligt at grundsammensætningen ikke forandres, samtidigt med kulstofindholdet er kraftigt forøget i randzonen (Fig. 1c). Denne rene opkulning kvalificerer denne

metode til anvendelse indenfor krævende applikationer i levnedsmiddel og medikoteknik. Den høje hårdhed der opnås ved ind diffusion af kulstof ses på fig. 2, her for henholdsvis et austenitisk krom-nikkel molybdæn stål og et duplex stål. Den opnåede hårdhed er i begge materialer på omkring HV1200 0,02 i overfladelaget og falder hurtigt ned til grundmaterialets hårdhed. Duplex stål må behandles efter en særlig metode, hvorfor der opnås en lidt mindre dybde af behandlingen, i forhold til de austenitiske stål (Fig. 2).

Ved behandling af polerede rustfrie stål observeres en ændring af overfladens glans hen imod en noget mattere overflade. Ved observation i SEM kan der ses at der sker en mindre ændring i overfladens topografi (fig. 3). Denne ændring skyldes induktionen af meget store trykspændinger i overfladelaget, trykspændingerne opstår når de store mængder tilført kulstof ekspanderer austenitgitteret, da det hovedsageligt er glidlinier i mikroskopisk størrelsesorden har denne ændring i topografien normalt ingen praktisk betydning.

I fig. 4 ses en lysoptisk afbildning af et snit i overfladen af et Kolsteriseret austenitisk krom-nikkel molybdæn stål, også her ses tydeligt at det er en overfladebehandling, det ses også at strukturen i diffusionszonen ikke er påvirket, man kan følge korngrænserne fra grundmaterialet op i diffusionszonen, det bemærkes også at det benyttede ætsemiddel i klart mindre omfang har ætset diffusionszonen, i forhold til grundmaterialet. Randzonen udviser en homogen og udskillelsesfri struktur. Den hærdede zone følger helt tro den oprindelige overflade af materialet, og der sker ingen ændring i mål og form ved behandlingen. Overfladehærdningen er praktisk taget uafhængig af overfladegeometrien, alle huller og spækker behandles normalt helt ensartet. En procesbegrænsning er imidlertid at procesanlægget er lukket, hvorfor der er en begrænsning i størrelsen af de behandelbare emner, samt at prisen for behandlingen afhænger af emnernes størrelse.

Ved Kolsterising af duplex stål dannes et ubrudt lag af expanderet austenit på hele emne overfladen, denne zone opstår som følge af kulstofs stærke austenit stabiliserende virkning på materialet.

Anvendelsesbegrænsninger:

Som nævnt er behandlingsparametrene sådant afstemt at der ikke sker dannelse af kromkarbider, som ville forringe korrosionsbestandigheden. Den samtidige forekomst af krom i materialet og store

mængder opløst kulstof betyder at en behandlet del ikke må opvarmes til en temperatur, hvor der sker dannelse af kromkarbider. Derfor må en Kolstereret del ikke anvendes ved temperaturer over 400°C . Behandlingen af austenitiske og ferritisk/austenitiske materialer er forskellig og gennemføres separat. Ved austenit behandlingen påvirkes ferritiske og martensitiske strukturer ugunstigt, hvorfor stål til behandling bør være så austenitiske som muligt, det vil sige fri for δ -ferrit og frit for deformationsmartensit.

Påvirkning af de mekaniske egenskaber fra overfladehærdningen.

De høje egentryk spændinger i overfladen på Kolstererede rustfrie stål medfører som ventet en kraftig forbedring af udmattelsesstyrken af behandlede dele. Denne effekt er tydeligst ved prøvning af tyndvæggede prøver, ved prøvning af tyndvæggede konstruktionselementer fremstillet i austenitisk stål kan en forbedring af udmattelsesstyrken på ca. 40% forventes.

Korrosionsbestandighed:

Når talen kommer på overfladehærdning af rustfrie kvaliteter, falder tanken straks på indflydelsen på deres korrosionsbestandighed, som tidligere nævnt påvirkes korrosionsbestandigheden signifikant negativt ved alle konventionelle diffusionsprocesser (opkulning, nitrokarborering og nitrering). En af de helt store fordele ved Kolsterising® er netop at der ikke optræder denne forringelse af korrosionsbestandigheden, ved prøvning i de fleste medier. På fig. 5 ses påvirkningen ved Kolsterising® på den kritiske pittingtemperatur ved prøvning af et austenitisk krom-nikkel molybdæn stål, i henhold til ASTM G48 i en 10% jern(III)klorid opløsning. Det ses at behandlingen ikke har resulteret i en sænkning af den kritiske temperatur, der er derimod sket en marginel stigning i den kritiske temperatur. Mikrostruktur undersøgelse har vist at kanter angribes først og i øvrigt ses tydeligt at den Kolstererede zone er mere ædel end grundmaterialet, det ses også at korrosionsangreb fortrinsvis sker langs ferritstrøg i materialet fig. 6.

Udover forbedringen i modstand imod grubekorrosion i kloridholdige medier for såvel austenitiske som duplex rustfrie stål, ses også forbedringer i medier som lud (NaOH) og svovlsyre (H_2SO_4). Særlig stor indflydelse ses også som ventet på modstanden imod spændingskorrosion 4),

denne effekt lader sig umiddelbart forklare med introduktionen af trykspændinger ved behandlingen.

Anvendelsen af denne overfladebehandling giver kun mening i anvendelser hvor der kan opretholdes et stabilt passivlag, er der stadigt fjernelse af passivlaget i anvendelsen vil der snart ske en nedbrydning af det relativt tynde behandlede overfladelag. Det har også vist sig at i visse miljøer er den større ædelhed af overfladelaget ikke en fordel og korrosions bestandigheden kan være forringet, dette gælder for eksempel i rygende eddikesyre (30-50%). Generelt kan det anbefales at teste den konkrete anvendelse da der kan være specifikke korrosionsforhold som kan resultere i forringet korrosionsbestandighed.

Slidstyrke:

Formålet med en overflade hærdning er oftest forbedring af slidstyrke og forbedring af de tribologiske egenskaber af overfladen. En række undersøgelser har vist, at i et større antal af tribologiske par kan der opnås signifikante forbedringer ved Kolsterising. På fig., 7 og 8 ses eksempler på resultater fra Pin on Disk metoden udført i en isotonisk salt opløsning (0,9% NaCl), der ses et signifikant fald i friktion, ved 1.4435 en reduktion til ca. det halve , specielt bemærkes at vægttabet er kraftigt reduceret. Her er forbedringen en faktor 10 for det austenitiske stål og en faktor 2 for duplex kvaliteten. Selvom sådanne test ikke altid repræsenterer de faktiske forhold i konkrete applikationer, viser mere end 10 års erfaring med processen at man ofte kan opnå meget store forbedringer i levetid og driftssikkerhed ved anvendelse af behandlingen.

Eksempler på anvendelse af metoden:

Kombinationen af forbedret slidstyrke og udmattelsestyrke med opretholdelse af korrosionsbestandigheden og de umagnetiske egenskaber i austenitiske materialer har ført til en række anvendelser af metoden. Et eksempel er skæreringe i rørsamlinger, her sikrer Kolstereringen at skæreringen ikke river sammen med omløberen, samtidigt med at skærekanten uden deformation kan skære op til 0,1 mm i rustfrie rør, her har processen stort set erstattet forsølvning, som kun kunne give en smørende effekt, dette uden den samtidige forringelse i korrosionsbestandighed som nitrering nedførte. Ved salttåge test udviste nitrerede og forsølvende ringe efter kun 20 timers prøvning tydelige korrosions angreb, medens den Kolsterede samling ingen tegn på påvirkning viste efter 1000 timer.

Et andet stort indsatsområde er pumper, her kan Kolsterising® oftest tilbyde store forbedringer af slidstyrken, samtidigt med man oftest oplever et faldende energiforbrug på grund af de forbedrede friktionsforhold som opnås ved behandlingen, eksempler omfatter næsten alle pumpetyper; dosseringspumper, tandhjulspumper, stempelpumper skrue pumper o.s.v.

Litteratur:

1)

Autorenkollektiv
"Nichtrostende Stähle" 2. Auflage,
Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1989,

2)

P. Gümpel:
Rostfreie Stähle, expert - verlag, 1996 (Kontakt & Studium,
Bd 493)

3)

P.-J. Cunat:
The Euro Inox Handbook of Stainless Steel
Euro Inox The European Stainless Steel Development Association, Brüssel
2002

4)

P. Gümpel, R. v. d. Jagt:
Kolsterizing: A Novel Surface Hardening Treatment for Austenitic and Duplex Stainless Steels.
Proceedings, 4th ASM Heat Treatment and surface Engineering Conference in Europe, Florence Italy
19. - 21. October 1998, Vol. 3, S. 517 - 526

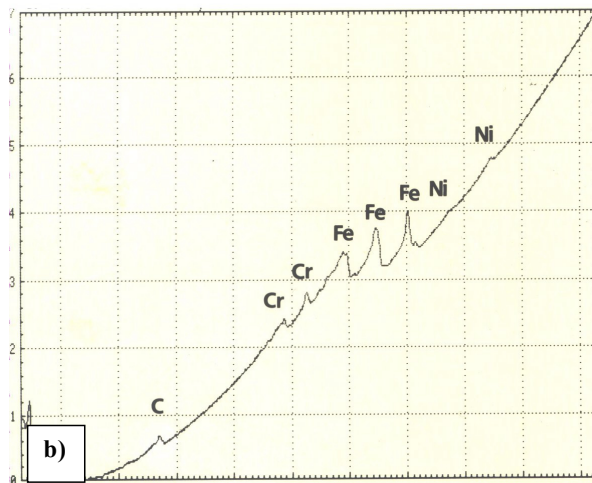
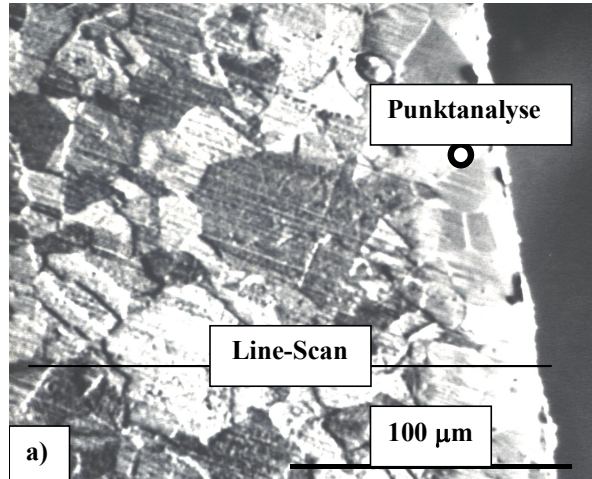
5)

P. Gümpel:

Erfahrungen mit einem neuen Oberflächenhärtungs-Diffusionsverfahren bei nichtrostenden austenitischen Stählen

In: Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge auf Metallen,

WEKA-Verlag, Augsburg April 1993



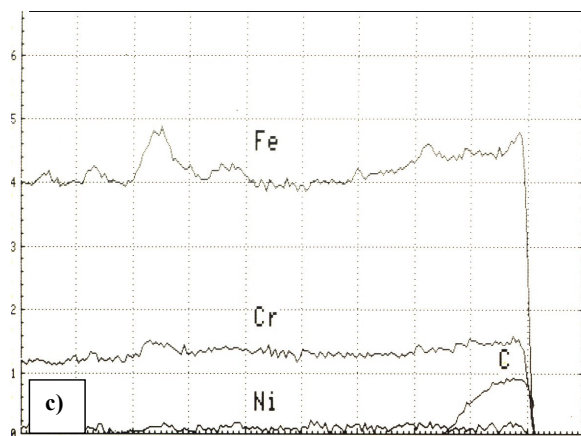


Fig. 1

Struktur og sammensætning af Kolstererede prøver
 a) Struktur efter sputring med argon ioner.
 b) Auger punkt analyse i den hærde zone
 c) Auger line-skan for elementerne Fe, Cr, Ni og C

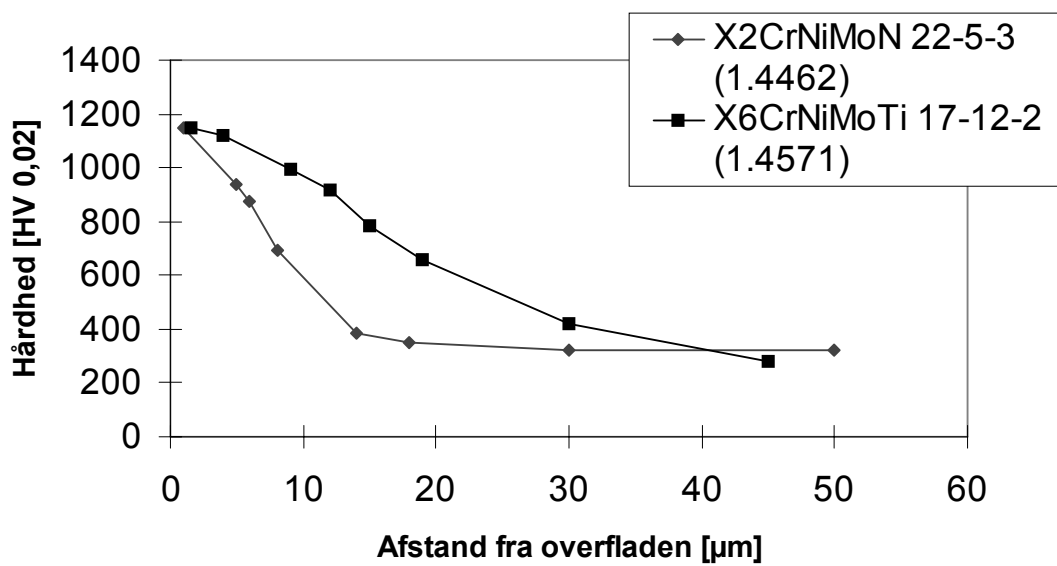


Fig. 2 Hårdhedsforløb i et Kolstereret stål.

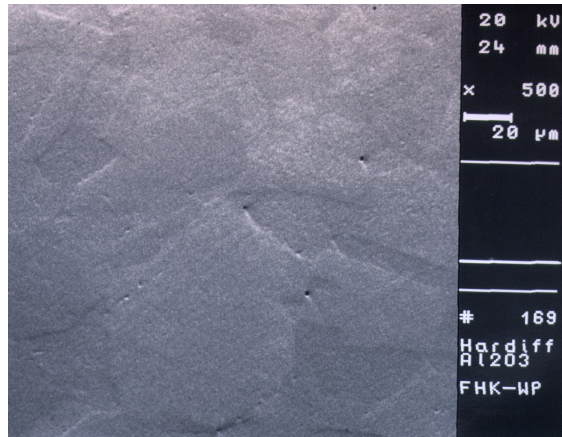
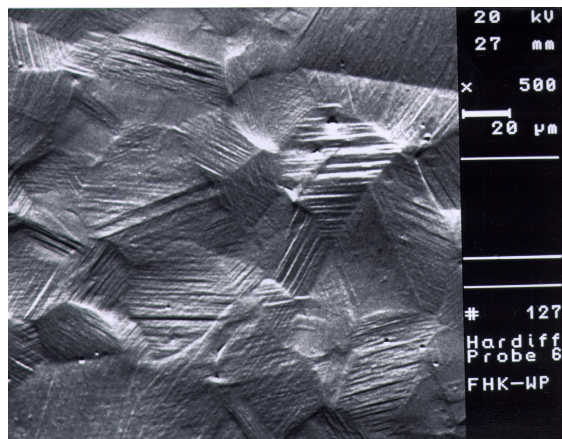


Fig 3

Poleret overflade før
Kolsterising®



Poleret overflade efter
Kolsterising®

Fig. 4 Lysoptisk strukturbillede af et Kolstereret austenitisk rustfrit stål.



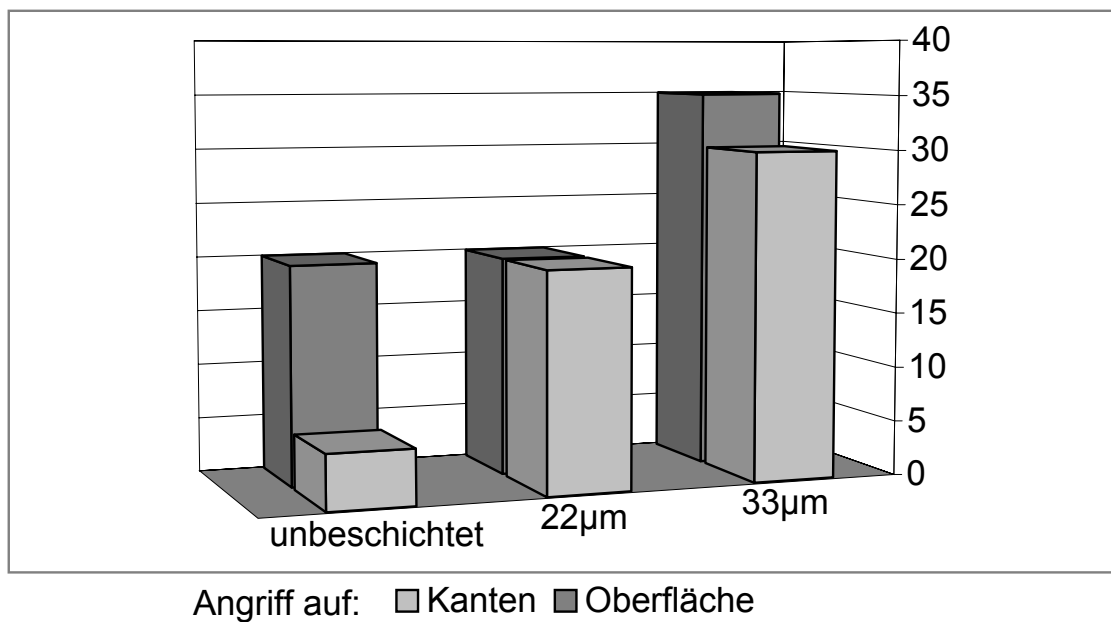


Fig. 5 Indflydelsen af Kolsterering på den kritiske pitting temperatur ved prøvning efter ASTM-G48 af et austenitisk CrNiMo-stål.

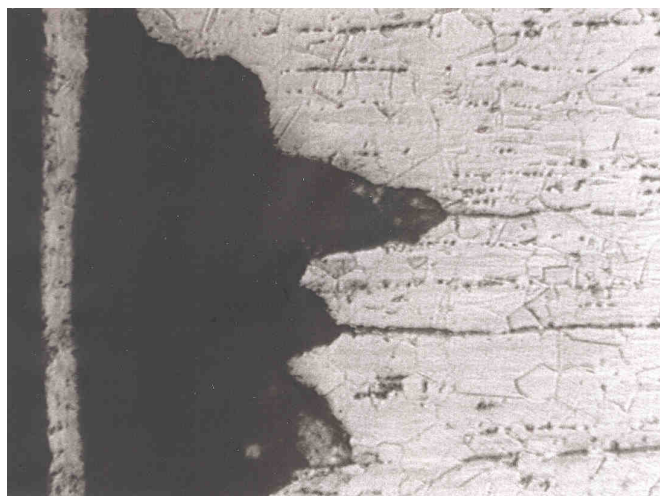


Fig. 6 Korrosion med 10% FeCl_3 -test efter ASTM-G48 af et Kolstereret austenitisk CrNiMo-stål.

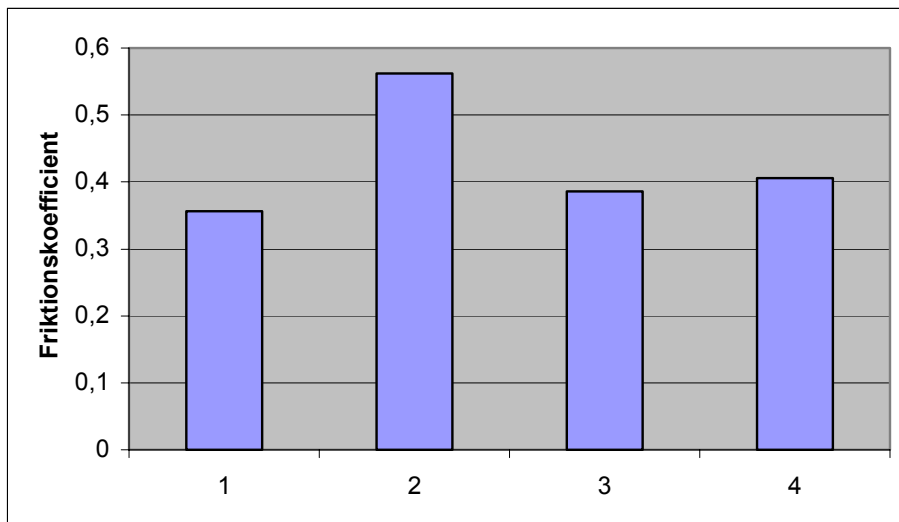


Fig. 7 Friktionsværdier målt med Pin on Disk efter 800 m. Normal kraft 100N i 0,9% NaCl, omdrejningshastighed 50 rpm, spor diameter 42mm.

- 1: 1.4435 hård imod 1.4435 hård
- 2: 1.4435 hård imod 1.4435 blød
- 3: 1.4462 hård imod 1.4462 hård
- 4: 1.4462 hård imod 1.4462 blød

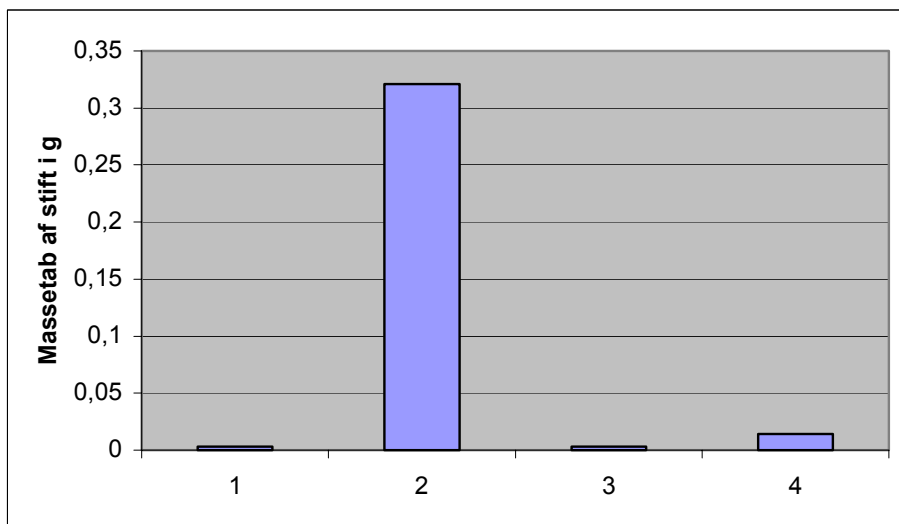


Fig. 8 Massetab i pin on Disk-forsøg efter 800 m, normalkraft 100N, i 0,9% NaCl opløsning, hastighed 50 rpm, spor diameter på disk 42mm.

- 1: 1.4435 hård imod 1.4435 hård
- 2: 1.4435 hård imod 1.4435 blød
- 3: 1.4462 hård imod 1.4462 hård
- 4: 1.4462 hård imod 1.4462 blød