

Härten von nichtrostenden Stählen ohne Verlust der Korrosionsbeständigkeit

Hardening of stainless steels without loss of corrosion resistance



Patrick Margraf, Leiter Geschäftsentwicklung und Technik, Härtereier Gerster AG

Nichtrostende Stähle

Als zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Europa ein Wettrennen zwischen den großen Mächten startete, ging es nicht nur um die Erhöhung der Schlagkraft, sondern auch um die Beständigkeit der Waffen. Feuerwaffen unterlagen hohem Erosionsverschleiß. Dieses Problem wollte man angehen. Zwei Stahlwerke in Sheffield gründeten gemeinsam die Brown Firth Laboratories. Unter der Leitung von Harry Brearley wurde zur Lösung des Erosionsproblems mit Chrom in Stahllegierungen geprobt. Dabei variierte man den Chromgehalt zwischen 6 und 15 %. Brearley beobachtete als ausgebildeter Laborant die unterschiedliche Ätzbareit der einzelnen Legierungen. Konnte er für die Ätzung der bekannten Kohlenstoffstähle stark verdünnte Säuren benutzen, musste er für die Versuchslegierungen mit Cr-Gehalten ab 12 % und mehr viel stärkere Säuren verwenden, um die Gefügestrukturen sichtbar zu machen. Er erkannte das Potential dieser generellen Eigenschaft sehr schnell und nannte die entwickelten Legierungen rustless steels.

Die ursprüngliche Zusammensetzung lag sehr nahe bei den heutigen martensitischen 13 %-Cr-Stählen.

In Sheffield befand sich seit dem Mittelalter eine bekannte Messerproduktion. So lag es nahe, diese neuartigen Legierungen auch in Essigsäure und Zitronensaft zu legen. Mit Erfolg, denn im Gegensatz zu herkömmlichem Stahl wurden diese Legierungen im gehärteten Zustand in solchen Medien nicht sichtbar angegriffen. Die Nachricht über die positiven Resultate gelangte bis zu den lokalen Messermachern. Sie übernahmen diese Stähle für ihre Produkte und nannten sie fortan stainless steels.

Zur etwa gleichen Zeit fanden in Essen in der Krupp-Versuchsanstalt die Arbeiten für die Herstellung von nichtrostenden Stählen statt. Eduard Maurer als Direktor und Benno Strauss als sein Assistent entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Ni-Cr-Legierungen. Mit der Versuchscharge 2 Austenit und der Versuchscharge 4 Austenit (kurz V2A und V4A) bereiteten diese beiden herausragenden Ingenieure und Forscher den Weg für die austenitischen rostfreien Stähle, die fortan unter dem geschützten Markennamen NIROSTA auf dem Markt vertrieben wurden.

Nach und nach kamen weitere Typen und Familien nichtrostender Stähle hinzu. Man unterscheidet heute

- Austenitische Stähle (min. 18 % Cr, 8 % Ni)
- Martensitische Stähle (min. 10,5 % Cr, 0,2 % C)
- Ferritische Stähle (min. 10,5 % Cr, max. 0,15 % C)
- Duplex-Stähle (min. 20 % Cr, ca. 5 % Ni, 3 % Mo)

Sie fanden immer weitere Anwendungsfelder. Im Jahr 2019 erreichte die weltweite Herstellung nichtrostender Stähle einen Rekordwert von ca. 52 Mio. t (Stainless Steel in Figures 2021, International Stainless

Stainless steels

When at the beginning of the 20th century an arms race between the great powers started in Europe, it was not only a question of increasing the striking power, but also of the durability of the weapons. Firearms were subject to high erosion wear. This problem was to be tackled. Two steelworks in Sheffield jointly founded the Brown Firth Laboratories. Under the direction of Harry Brearley, experiments were carried out with chromium in steel alloys to solve the erosion problem. The chromium content was varied between 6 and 15%. Brearley, as a trained laboratory technician, observed the varying etchability of different alloys. Whereas he could use highly diluted acids to etch the known carbon steels, for the experimental alloys with Cr-contents of 12% and above, he had to use much stronger acids to make the microstructures visible. He quickly recognized the potential of this general property and named the developed alloys rustless steels.

The original composition was very close to today's martensitic 13% Cr steels.

In Sheffield there was a well-known knife production since the Middle Ages. So, it was obvious to put these novel alloys also in acetic acid and lemon juice. With success, because unlike conventional steel, these alloys were not visibly attacked in the hardened state in such media. News of the positive results reached local knife makers. They adopted these steels for their products and henceforth called them stainless steels.

At about the same time, work on the production of stainless steels was taking place in Essen at the Krupp Research Institute. Eduard Maurer as director and Benno Strauss as his assistant developed a process for the production of Ni-Cr alloys. With the experimental batch 2 austenite and the experimental batch 4 austenite (V2A and V4A for short), these two outstanding engineers and researchers prepared the way for austenitic stainless steels, which from that time were sold on the market under the trademarked brand name NIROSTA.

Gradually, other types and families of stainless steels were added. Today a distinction is made between

- Austenitic Steels (min. 18% Cr, 8% Ni)
- Martensitic Steels (min. 10.5% Cr, 0.2% C)
- Ferritic steels (min. 10.5% Cr, max. 0.15% C)
- Duplex steels (min. 20% Cr, approx. 5% Ni, 3% Mo)

They were used in more and more fields of application. In 2019, global production of stainless steels reached a record level of about 52 million t (Stainless Steel in Figures 2021, International Stainless Steel Forum (ISSF), Brussels, 2021). Seemingly insignificant compared to the 1,870 million t of crude steel (World Steel Association, AISBL) produced in the same year,

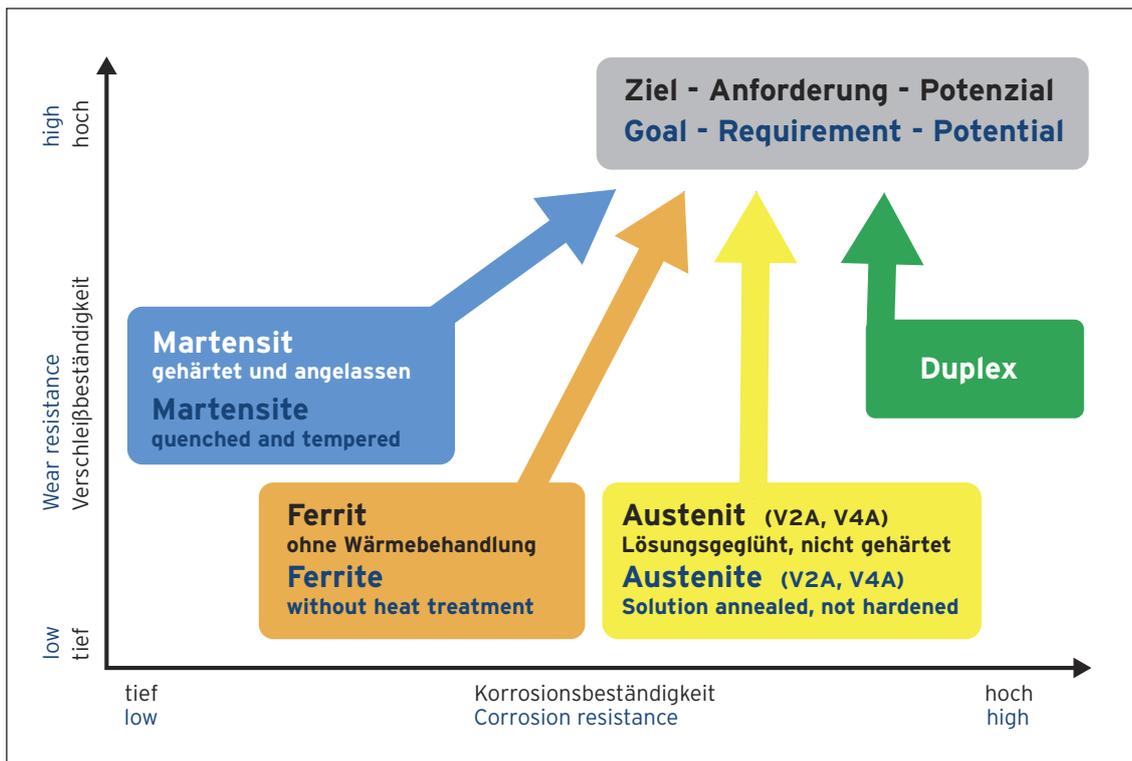


Bild 1: Einordnung gängiger nichtrostender Stähle in das Anforderungsprofil Korrosions- und Verschleißbeständigkeit
Figure 1: Classification of common stainless steels in the requirements profile for corrosion and wear resistance

Steel Forum (ISSF), Brussels, 2021). Im Vergleich zu den 1.870 Mio. t Rohstahl (World Steel Association, AISBL), die im gleichen Jahr produziert wurden, scheinbar unbedeutend, für viele Branchen, wie die Chemie-, Pharma- und Lebensmittelindustrie, aber vollständig unentbehrlich.

Während bei den un- und niedriglegierten Stählen das Spannungsfeld zwischen Härte und Zähigkeit, bzw. höchster Festigkeit und Verformungsfähigkeit besteht, liegt die Herausforderung bei den nichtrostenden Stählen in der Kombination von Härte und Korrosionsbeständigkeit bzw. der Fähigkeit gleichzeitig mechanischen und chemischen Beanspruchungen zu widerstehen.

Bild 1 verdeutlicht diese Tatsache, indem es die Einschränkungen der verschiedenen Familien nichtrostender Stähle und gleichzeitig auch das Potential von spezifischen Wärmebehandlungslösungen skizziert.

Härten von nichtrostenden Stählen

Martensitisch nichtrostende Stähle (z.B. X20Cr13, 1.4021) werden bekanntermaßen durch Umwandlung in das tetragonal-verzerrte Gefüge (Martensit) gehärtet. Die ausscheidungshärtenden nichtrostenden Stähle (z.B. X5CrNiCuNb16-4, 1.4542) folgen dem Prinzip der Teilchenhärtung.

Erst vor ca. 40 Jahren erkannte man eher unerwartet, dass austenitische Stähle ebenfalls gehärtet werden können. Dabei wird durch eine Übersättigung der Randschicht das Kristallgitter so „gedehnt“ bzw. verspannt, dass eine hochfeste Zone entsteht. Diese verfestigte Randschicht wird in der englischen Fachsprache als „expanded austenite“, umgangssprachlich und wissenschaftlich nicht ganz korrekt auch gern als „S-Phase“ bezeichnet. Im Folgenden verwenden wir einfachheitshalber diese Bezeichnung. Die S-Phase wird durch die Einlagerung von Kohlen- und/oder Stickstoff

but completely indispensable for many industries, such as the chemical, pharmaceutical and food industries.

While in the case of unalloyed and low-alloy steels, the area of conflict is between hardness and toughness, resp. maximum strength and deformability, the challenge with stainless steels lies in the combination of hardness and corrosion resistance, resp. the ability to withstand mechanical and chemical stresses at the same time.

Figure 1 illustrates this fact by outlining the limitations of the various families of stainless steels and, at the same time, the potential of specific heat treatment solutions.

Hardening of stainless steels

Martensitic stainless steels (e.g. X20Cr13, 1.4021) are known to be hardened by transformation into the tetragonal-distorted structure (martensite). Precipitation hardening stainless steels (e.g. X5CrNiCuNb16-4, 1.4542) follow the principle of particle hardening.

It was only about 40 years ago that it was discovered, rather unexpectedly, that austenitic steels can also be hardened. In this process, the crystal lattice is "stretched" or strained by supersaturation of the surface layer in

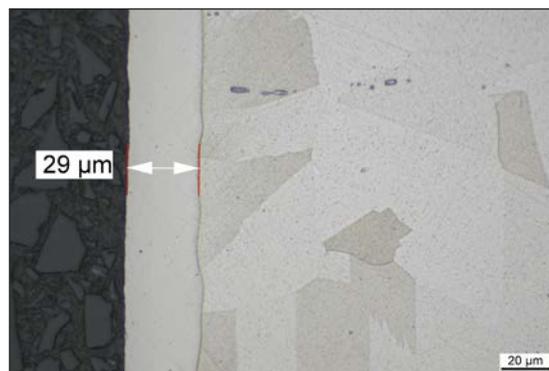


Bild 2: Ausscheidungsfreie S-Phase auf austenitischem Grundmaterial (1.4404)
Figure 2: Precipitation-free S-phase on austenitic base material (1.4404)

erzielt. Sie entsteht bei thermochemischen Diffusionsprozessen, die dem Nitrieren oder Nitrocarburieren sehr ähnlich sind und bei Temperaturen < 450°C ablaufen. Wie beim Nitrieren sind die Diffusionstiefen nicht beliebig groß. Sie erreichen üblicherweise 20 - 30 µm. **Bild 2** zeigt eine solche S-Phase im Randbereich einer Probe aus 1.4404. Die Schicht weist keine im Lichtmikroskop sichtbaren Ausscheidungen auf. Der Übergang ins Grundmaterial erfolgt kontinuierlich und wird durch die Diffusionsprozesse gesteuert.

S-Phase hat nach Ätzung nach Kalling ein helleres Aussehen als das Grundmaterial

Was kurz zusammengefasst recht einfach scheint, ist in der verfahrenstechnischen Praxis anspruchsvoll: die für austenitische Stähle typische Passivschicht muss soweit reduziert werden, dass die Kohlen- und Stickstoffatome in die Oberfläche eindiffundieren können. Das muss bei vergleichsweise tiefen Prozesstemperaturen ablaufen, damit es nicht zu Ausscheidungsreaktionen und damit einhergehend zu einer Verschlechterung der Korrosionseigenschaften kommt. Als Möglichkeiten kommen u.a. ein Plasma-Sputtern oder die Reduktion durch Gase oder Salzschnmelzen im thermochemischen Prozess in Frage.

Die S-Phase weist hohe Härten auf. Diese erreichen Werte von 900 - 1200 HV 0.1. Eine solche hohe Randhärte führt zu einer stark verbesserten Verschleißfestigkeit, insbesondere bei abrasivem Angriff. Die Gefahr von Fressen wird ebenfalls reduziert. Damit öffnet sich für austenitisch nichtrostende Stähle die Tür für viele Anwendungen, in denen nicht nur Korrosionsbeständigkeit, sondern auch erhöhte Verschleißfestigkeit gefordert ist.

Korrosionsbeständigkeit

Grundsätzlich wird bei der Bildung dieser harten Randschicht davon ausgegangen, dass die interstitiellen Elemente Kohlenstoff und Stickstoff in Lösung bleiben und keine Ausscheidungen bilden. Die Diffusionsschicht ist allerdings metastabil, das heißt sie kann durch Temperatureinfluss in eine austenitische Grundmasse mit eingelagerten Chromkarbiden bzw. Chromnitriden zerfallen.

Tritt dies ein, wird dem Stahl ungebundenes Chrom entzogen, das für die Passivierung und damit die Korrosionsbeständigkeit ausschlaggebend ist. Die Korrosionsbeständigkeit sinkt dabei messbar.

Deshalb legt man die Wärmebehandlungsparameter beim Niedertemperaturnitrieren bzw. -nitrocarburieren so fest, dass die S-Phase im stabilen Bereich liegt. Diese Stabilität ist abhängig von Zeit und Temperatur. **Bild 3** zeigt eine durch praktische Versuche ermittelte Stabilitätskurve. Als Stabilitätskriterium wurde in elektrochemischen Untersuchungen die Passivstromdichte verwendet. Der Bereich unterhalb der Kurve ist stabil. Im Bereich über der Kurve scheiden sich Nitride aus. Im stabilen Bereich erwartet man deshalb Korrosionseigenschaften, die dem unbehandelten Stahl entsprechen.

Die Kurven liegen je nach Stahllegierung und Ofenatmosphäre höher oder tiefer, haben aber immer einen sehr ähnlichen Verlauf.

In der Praxis erweist es sich aber, dass trotz der Festlegung des Prozessfensters innerhalb des stabilen Bereichs Korrosionserscheinungen auftreten können.

such a way that a high-strength zone is created. This strengthened surface layer is referred to in English language as "expanded austenite", or colloquially and scientifically not entirely correctly as "S-phase". In the following, we will use this designation for the sake of simplicity. The S-phase is obtained by the inclosure of carbon and/or nitrogen. It is formed during thermochemical diffusion processes, which are very similar to nitriding or nitrocarburizing and which take place at temperatures < 450°C. As with nitriding, diffusion depths are not arbitrarily large. They usually reach 20 - 30µm. **Figure 2** shows such an S-phase in the edge region of a specimen made of 1.4404. The layer does not show any precipitates visible under the optical microscope. The transition into the base material is continuously and controlled by the diffusion processes.

S-phase has a lighter appearance than the base material after etching acc. to Kalling

Summarized, what seems quite simple is ambitious in process engineering practice: the passive layer typical of austenitic steels must be reduced to such an extent that the carbon and nitrogen atoms can diffuse into the surface. This must take place at comparatively low process temperatures to avoid precipitation reactions and the associated degradation of the corrosion properties. Possibilities include plasma sputtering or reduction by gases or molten salts in a thermochemical process.

The S-phase exhibits high hardnesses. These reach values of 900 - 1200 HV 0.1. Such a high surface hardness leads to greatly improved wear resistance, especially in the case of abrasive attack. The risk of galling is also reduced. This opens the door for austenitic stainless steels in many applications where not only corrosion resistance but also increased wear resistance is required.

Corrosion resistance

In principle, the formation of this hard surface layer is based on the assumption that the interstitial elements carbon and nitrogen remain in solution and do not form precipitates. However, the diffusion layer is metastable, that means it can decompose into an austenitic base matrix with embedded chromium carbides or chromium nitrides due to the influence of temperature.

If this occurs, unbound chromium, which is crucial for passivation and thus corrosion resistance, is removed from the steel. The corrosion resistance decreases measurably as a result.

For this reason, the heat treatment parameters for low-temperature nitriding or nitrocarburizing are set so, that the S-phase is in the stable range. This stability depends on time and temperature. **Figure 3** shows a stability curve determined by practical tests. The passive current density was used as a stability criterion in electrochemical studies. The region below the curve is stable. In the region above the curve, nitrides precipitate. In the stable range, one therefore expects corrosion properties corresponding to untreated steel.

The gradients are higher or lower depending on the steel alloy and furnace atmosphere, but always have a very similar progress.

In practice, however, it turns out that despite the definition of the process window, corrosion phenomena

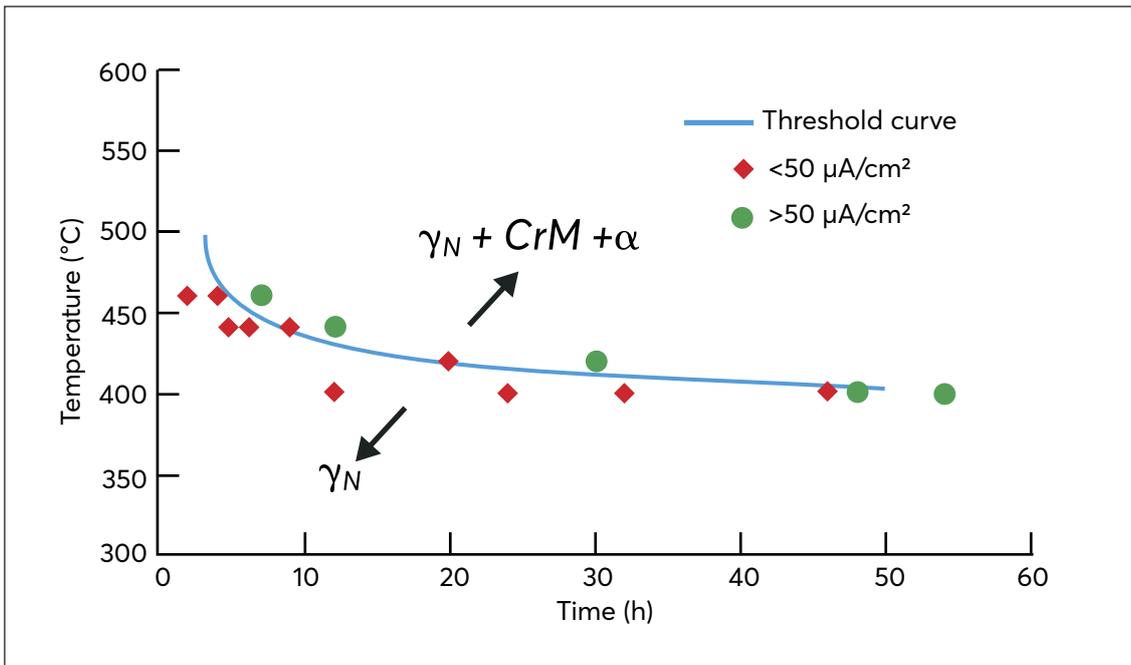


Bild 3: Stabilitätskurve für AISI 316L (Eckstein et al, 2008)
 Figure 3: Stability gradient for AISI 316L (Eckstein et al, 2008)

Im Allgemeinen handelt es sich dabei um Lochfraß- oder interkristalline Korrosion.

Wie kommt es zu solchen Zuständen und wie kann man dem abhelfen?

can occur within the stable range. Generally, this is pitting or intergranular corrosion.

How do such conditions arise and how can they be remedied?

Legierungszusammensetzung

Es ist bekannt, dass Molybdän die Stabilität der gehärteten Randzone erhöht. Zerfallsreaktionen der übersättigten Randschicht in Nitride und Carbide werden deutlich verzögert. So bilden sich bei den 1.43xxer Stählen (CrNi-Stähle mit ca. 18 Masse-% Cr und 10 Masse-% Ni) häufig schon bei Prozesstemperaturen ab 400°C Strukturen, die im metallographischen Schliff anätzbar sind und auf starke Ausscheidungs Vorgänge zurückzuführen sind. Demgegenüber weisen die 1.44xxer oder V4A-Stähle bis > 440°C kaum Ausscheidungen auf.

Wie oben beschrieben sind solche Ausscheidungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit nachteilig. Bei der Stahlauswahl empfiehlt sich bei Anwendungen mit hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit deshalb die Verwendung von Mo- oder sogar Ti-legierten Stählen, wie dem X2CrNiMo17-12-2, 1.4404, oder dem X6CrNiMoTi17-12-2, 1.4571.

Alloy composition

It is known that molybdenum increases the stability of the hardened surface layer. Decomposition reactions of the supersaturated surface layer into nitrides and carbides are significantly delayed. Thus, in the case of the 1.43xx steels (CrNi-steels with approx. 18 mass-% Cr and 10 mass-% Ni), structures often form already at process temperatures from 400°C, which can be etched in the metallographic microsection and are due to strong precipitation processes. In contrast, the 1.44xx or V4A steels hardly show any precipitation up to > 440°C.

As described before, such precipitations are disadvantageous in terms of corrosion resistance. When selecting a steel, it is therefore recommended to use Mo- or even Ti-alloyed steels, such as the X2CrNiMo17-12-2, 1.4404, or X6CrNiMoTi17-12-2, 1.4571, for applications with high corrosion resistance requirements.

Bearbeitungszustand des Gefüges

Es ist bekannt, dass Atome, insbesondere Chrom, in Gefügen mit einer hohen Fehlstellendichte leichter diffundieren können. Diese Beweglichkeit vereinfacht die Bildung von Ausscheidungen. Hohe Fehlstellendichten finden sich speziell in Korngrenzen und stark kaltverformten Bereichen. Befinden sich diese in randnahen Zonen, kommt es in Folge von S-Phasen-Wärmebehandlungen zu einer reduzierten Korrosionsbeständigkeit durch Carbid- oder Nitridbildung. Anhand von Untersuchungen an definierten Mustern und einigen Anwendungsbeispielen soll der Einfluss der Vorbearbeitung der Bauteile auf die Korrosionsbeständigkeit nach einer S-Phasen-Behandlung aufgezeigt werden.

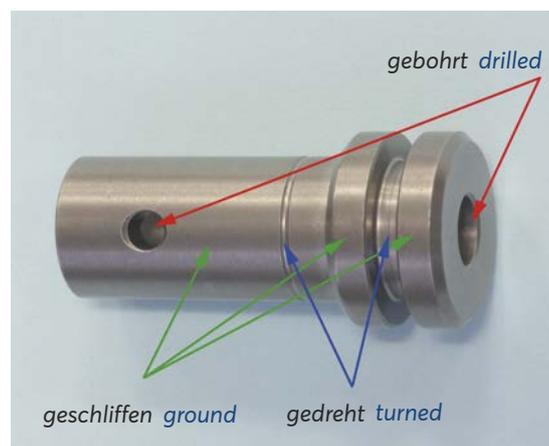


Bild 4: Muster zur Bewertung unterschiedlicher Oberflächenzustände
 Figure 4: Sample for the evaluation of different surface conditions

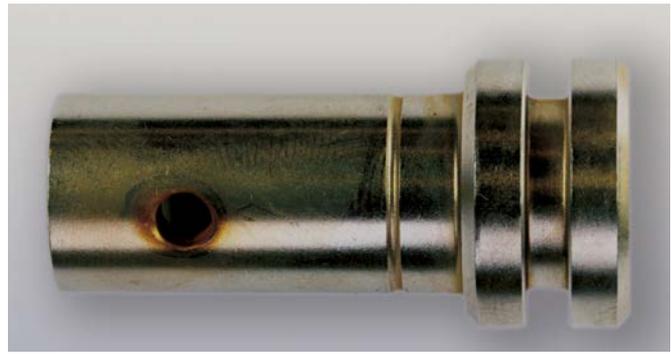
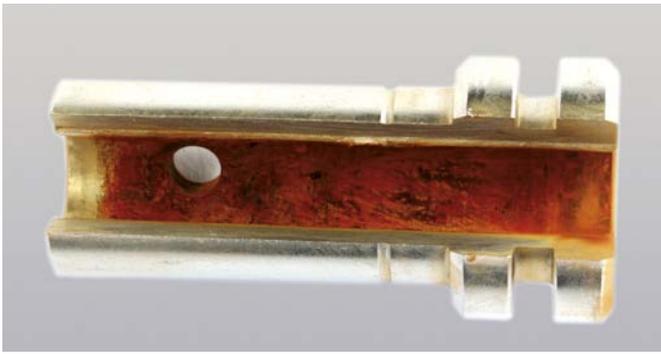


Bild 5: Korrosionserscheinungen an Mustern aus 1.4301 nach einer identischen HARD-INOX®-S-Behandlung: Der Innendurchmesser zeigt aufgrund des Herstellungsprozesses starke Korrosion auf. Der Außendurchmesser wurde nachbehandelt und weist praktisch keine Korrosionserscheinungen auf.

Figure 5: Corrosion formation on samples made of 1.4301 after an identical HARD-INOX®-S treatment: The inner diameter shows severe corrosion due to the manufacturing process. The outer diameter was post-treated and shows practically no signs of corrosion.

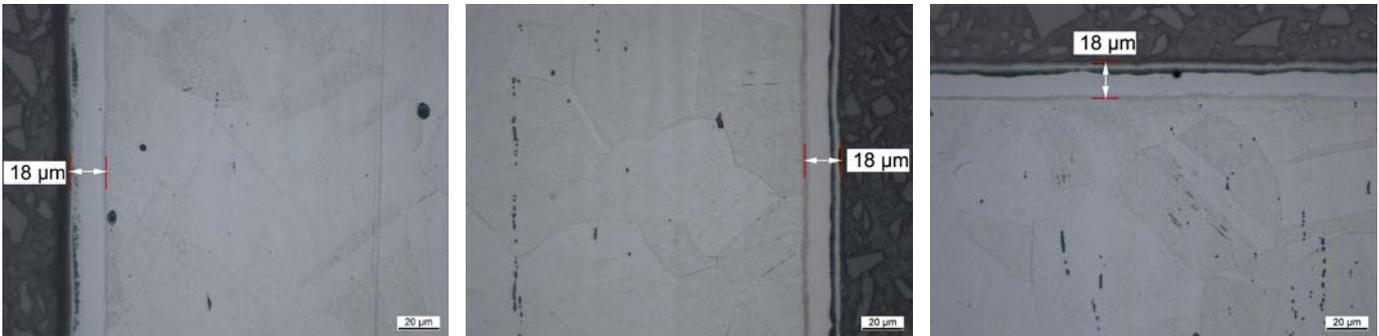


Bild 6: Schlibbilder der S-Phase von Mustern aus 1.4301: links: Außendurchmesser mit leichten Nitridstreifen, mitte und rechts: Innen- und Querbohrung mit deutlichen und durchlaufenden Nitridzeilen (dunkler Bereich)

Figure 6: Micrographs of the S-phase of samples made of 1.4301: left: Outside diameter with light nitride streaks, center and right: inner and transverse bore with clear and continuous nitride streaks (dark area)

Definierte Proben

Im Rahmen einer Projektarbeit wurden Muster mit definierten, aber realistischen Oberflächenzuständen hergestellt. Damit sollte am gleichen Bauteil der Einfluss unterschiedlicher Bearbeitungen bewertet werden können. Wie in **Bild 4** gezeigt, waren die Oberflächen gedreht, gebohrt und geschliffen.

Die Muster wurden sowohl aus 1.4301 als auch aus 1.4435 gefertigt. Damit konnte der Einfluss der unterschiedlichen Legierungselemente, insbesondere von Molybdän, dargestellt werden. Nach einer HARD-INOX®-S-Behandlung (Bezeichnung für die S-Phasenbehandlung der Härtereier Gerster AG, CH-Egerkingen) wurden die Muster in einem Korrosionstauchversuch nach DIN EN 8442 geprüft.

Die Resultate sind in **Bild 5** für Muster aus 1.4301 dargestellt. Während die geschliffenen und mit Einschränkungen auch die gedrehten Oberflächenpartien keine Korrosion aufweisen, liegt im Innendurchmesser der Bohrung starke Korrosion vor.

Die Gefügebilder der S-Phase in **Bild 6** zeigen in den Bohrungen deutliche durchlaufende Nitridzeilen (dunkle Streifen in der Bildmitte), während die Randschicht im Außendurchmesser nur vereinzelt dunkle angeätzte Streifen enthält.

Machining condition of the microstructure

It is well known that in microstructures with a high defect density, atoms, especially chromium, can diffuse more easily. This mobility eases the formation of precipitates. High defect densities are found especially in grain boundaries and strongly cold-formed areas. If these are located in zones close to the edges, S-phase heat treatments result in reduced corrosion resistance due to carbide or nitride formation. The influence of the pre-machining of the components on the corrosion resistance after S-phase treatment is to be demonstrated on the basis of investigations on defined samples and some application examples.

Defined samples

As part of a project, samples with defined but realistic surface conditions were produced. This was to allow the influence of different machining operations to be evaluated on the same component. As shown in **Figure 4**, the surfaces were turned, drilled and ground.

The samples were made from both 1.4301 and 1.4435. This allowed to demonstrate the influence of the different alloying elements, in particular molybdenum.

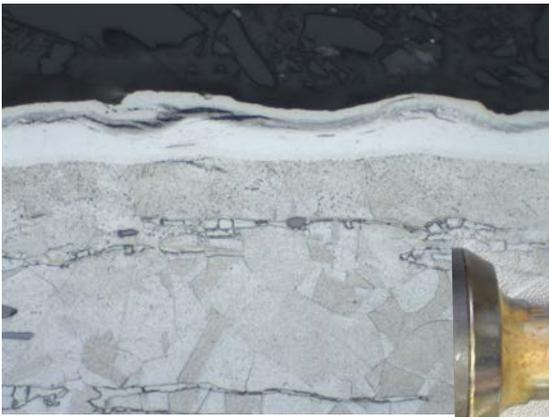
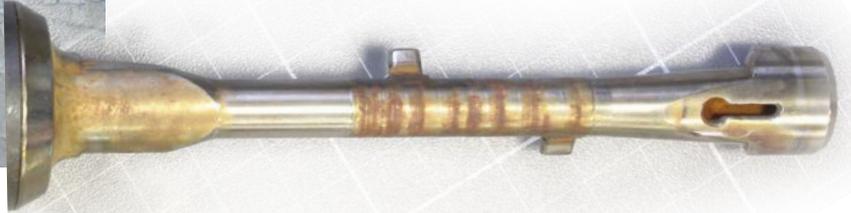


Bild 7: Welle mit Korrosionserscheinungen. Im Kasten rechts oben ist der Schliff im Bereich eines solchen Korrosionsrings dargestellt. Die helle S-Phase ist durch eine schwarze Zeile im Außenbereich geprägt. Sie liegt im stark „gewalkten“ Randbereich des Bauteils.

Figure 7: Shaft with corrosion attributes. The box on the upper right shows the section in the area of such a corrosion ring. The light S-phase is characterized by a black line in the outer area. It is located in the strongly "rolled" edge region of the component.



Beispiele aus der Praxis

Welle aus 1.4404

Bei einer Welle aus 1.4404, die HARD-INOX®-S behandelt wurde, traten in einem Korrosionstest ringförmige Korrosionsstreifen an der Oberfläche auf, **Bild 7**. Temperaturunterschiede im Prozess oder starke Materialschwankungen, die ein solches Phänomen hätten verursachen können, wurden ausgeschlossen. Eine Gefügeuntersuchung im Bereich der korrodierten Oberfläche brachte aber eine vollständig „verschmierte“ Struktur in den randschichtnahen Bereichen zu Tage, Bild 7. Diese wurde bei der mechanischen Bearbeitung durch eine ungünstige Einstellung des Zerspanungsprozesses (falscher Spanwinkel, verschlissene Schneidkante) verursacht. Die derart bearbeitete, plastisch verformte Oberfläche führte zu starker Nitridbildung, sichtbar durch die dunklen Streifen im Außenbereich der S-Phase. Auffällig ist zudem, dass auch die gefräste Nut starke Korrosionszeichen aufweist. Dieser Bereich wurde vermutlich mit großen Zerspankräften bearbeitet.

Idealerweise wird in diesem Fall die Zerspannung angepasst. Falls dies nicht möglich ist, lässt sich das Gefüge durch ein Lösungsglühen soweit einstellen, dass die Korrosionseigenschaften nach einem HARD-INOX®-S-Prozess im Bereich des Grundmaterials liegen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, durch einen gezielten Abtrag die Nitridzeilen zu entfernen. Verschiedene Prozesse wie Beizen, Elektropolieren und Gleitschleifen können angewendet werden. Sie werden bedarfsweise beziehungsweise bauteilspezifisch eingesetzt.

Selbstschneidende Schrauben aus nichtrostendem Stahl

Schrauben werden häufig gerollt. Bei Schrauben aus nichtrostendem Stahl führt das zu einer Verfestigung des Materials. Trotzdem besteht keine ausreichende Oberflächenhärte, um die Schneidfähigkeit des Gewindes sicherzustellen. Man begegnet diesem Umstand mit einer Hartmetallspitze an der Schraube oder der Verwendung von martensitischen nichtrostenden Stählen.

Eine S-Phasen-Behandlung hat das Potential, die teure Lösung mit der Hartmetallspitze durch ein günstiges Verfahren zu ersetzen. Dabei ist zu beachten, dass beim Rollen starke Kaltverformungen stattfinden. Diese sind im Gewindegrund am besten sichtbar.



Bild 8: Schnitt durch das Gefüge einer Schraube aus 1.4401, die eine S-Phase (heller Saum) im Randbereich aufweist. Auffällig sind die deutlich sichtbaren Verformungslinien durch das Rollen im Gewindegrund.

Figure 8: Section through the microstructure of a screw made of 1.4401 showing an S-phase (light-colored seam) in the edge area. The clearly visible deformation streaks due to rolling in the thread base are striking.

After a HARD-INOX®-S treatment (designation for the S-phase treatment of Härterei Gerster AG, CH-Egerkingen), the samples were tested in a corrosion upset test according to DIN EN 8442.

The results shown in **Figure 5** are for samples made of 1.4301. While the ground and, with restrictions, also the turned surface sections show no corrosion, severe corrosion is present in the inner diameter of the bore.

The micrographs of the S phase in Figure 6 show clear nitride streaks running through the bore holes (dark streaks in the center of the image), while the outer diameter of the surface layer contains only isolated dark etched streaks.

Examples from practice

Shaft made of 1.4404

On the surface of a shaft made of 1.4404 that had been treated with HARD-INOX®-S, **Figure 7**, ring-shaped corrosion streaks appeared in a corrosion test. Temperature differences in the process or strong material fluctuations, which could have caused such a phenomenon, were ruled out. However, a microstructural examination in the area of the corroded surface revealed a completely "smeared" structure in the areas close to the surface, Figure 7. This was caused during machining by an unfavorable setting of the cutting process (incorrect rake angle, worn cutting edge). The plastically deformed surface machined in this way led to strong nitride formation, visible by the dark streaks in the outer area of the S-phase. It is also noticeable that the milled groove also shows strong indications of corrosion. This area was probably machined with large cutting forces.

Bild 9: Gerollte Schrauben aus 1.4401 mit HARD-INOX®-S-Behandlung nach einem Korrosionstest nach DIN EN 8442; links: Standardbehandlung, rechts: angepasste Prozesseinstellungen.



Figure 9: Rolled screws made of 1.4401 with HARD-INOX®-S treatment after a corrosion test according to DIN EN 8442; left: standard treatment, right: adjusted process settings.

Die HARD-INOX®-S-Behandlung führt zu einer durchgehenden, gleichmäßigen Diffusionszone, **Bild 8**. Im Gewindegrund ist einerseits die starke Verformungsstruktur sichtbar. Diese setzt sich praktisch über die gesamte Gewindeflanke fort. In diesem Bereich weist die S-Phase Ausscheidungen auf.

In einem nachfolgenden Korrosionstest erwiesen sich die so behandelten Schrauben als ungenügend, **Bild 9 links**. Ein Lösungsglühen oder eine Nachbehandlung der Oberfläche kamen nicht in Frage. Durch eine bauteilspezifische Modifikation der Prozesseinstellungen bei HARD-INOX®-S hingegen konnte die Korrosionsbeständigkeit deutlich verbessert werden, **Bild 9 rechts**.

Schluss

S-Phasen-Behandlungen erhöhen die Verschleißbeständigkeit nichtrostender Stähle beträchtlich. Aufgrund verschiedener Einflüsse kann aber die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt werden. Durch eine geeignete Stahlauswahl, günstige Bearbeitungseinstellungen bei der Zerspanung oder Umformung und der eigentlichen Wärmebehandlung sowie vor- oder nachgelagerte Prozesse wie Lösungsglühen oder Polieren lassen sich diese Beeinträchtigungen weitgehend eliminieren.

Kontakt / Contact

Seit mehr als 70 Jahren bietet die Härterei Gerster AG Wärmebehandlungen an. HARD-INOX®-S ist ein von Gerster entwickeltes Verfahren und wird für das Härten von nichtrostenden Stählen eingesetzt, - jetzt auch in Nordrhein-Westfalen.

Härterei Gerster AG has been offering heat treatment for more than 70 years. HARD-INOX®-S is a process developed by Gerster and is used for hardening stainless steels, - also now in North Rhine-Westphalia.



Härterei Gerster AG
Güterstrasse 3
4622 Egerkingen, Schweiz
Phone: +41 62 388 70 00
Mail: info@gerster.ch
www.gerster.ch

Ideally, the machining is adjusted in this case. If this is not possible, the microstructure can be adjusted by solution annealing to such an extent that the corrosion properties after a HARD-INOX®-S process are in the range of the base material.

Another possibility is to remove the nitride streaks by targeted removing. Various processes such as pickling, electropolishing and vibratory grinding can be used. They are used on an as-needed or on a component-specific basis.

Self-cutting screws made of stainless steel

Screws are often rolled. In the case of stainless-steel screws, this leads to a hardening of the material. Nevertheless, there is insufficient surface hardness to ensure the cutting ability of the thread. This is countered with a carbide-tip on the screw or the use of martensitic stainless steels.

An S-phase treatment has the potential to replace the expensive solution with the carbide-tip with an inexpensive process. It should be noted that strong cold deformations take place during rolling. These are best visible in the thread base.

The HARD-INOX®-S treatment results in a continuous, uniform diffusion zone, **Figure 8**.

On the one hand, the strong deformation structure is visible in the thread base. This continues practically over the entire thread flank. In this area, the S-phase shows precipitates.

In a subsequent corrosion test, the screws treated in this way proved to be insufficient, **Figure 9 left**. Solution annealing or post-treatment of the surface were out of the question. However, a component-specific modification of the process settings for HARD-INOX®-S significantly improved the corrosion resistance, **Figure 9 right**.

Closure

S-phase treatments considerably increase the wear resistance of stainless steels. Due to various influences, however, corrosion resistance can be impaired. These impairments can be largely eliminated by suitable steel selection, favorable machining settings during cutting or forming, and processes upstream or downstream of the actual heat treatment, such as solution annealing or polishing.