

Titel

Anpassung der Wärmebehandlung martensitisch-nichtrostender Messerstähle zur Entwicklung spülmaschinenbeständiger Schneidwaren

IGF-Nr.: 19002 BG

Forschungseinrichtungen

Forschungseinrichtung 1: Institut für Werkzeugforschung und Werkstoffe, Remscheid (IFW)



Ansprechpartner beim IFW-Remscheid:

Dipl.-Ing. M. Sc. Samuel Zind
02191 / 59 21-101
zind@fgw.de

Forschungseinrichtung 2: Institut für Werkstoff- und Fügetechnik (IWF),
Universität Magdeburg



Ansprechpartner beim IWF-Magdeburg:

Dr.-Ing. Paul Rosemann
0391 / 67 54-529
paul.rosemann@ovgu.de

M. Sc. Norman Kauss
0391 / 67 54-566
norman.kauss@ovgu.de

Danksagungen

Das IGF-Vorhaben 19002 BG der Forschungsvereinigung Forschungsgemeinschaft Werkzeuge und Werkstoffe e.V. (FGW), Papenberger Str. 49, 42859 Remscheid wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen - Otto von Guericke - e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsnetzwerk
Mittelstand

Ein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern im projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung bei der Durchführung der Forschungsarbeiten und für die gute Zusammenarbeit.

Ausgangssituation

Zur Herstellung von Küchen- und Besteckmessern werden martensitische nichtrostende Stähle verwendet. Durch Legieren von mindestens 12 % Chrom erhalten diese Stähle ihre Beständigkeit an der Atmosphäre und in feuchter Umgebung. Neben der Korrosionsbeständigkeit erfordern Schneidwaren eine hohe Verschleißbeständigkeit, weshalb Messerstählen (1.4116, 1.4034, 1.4021) Kohlenstoff zulegiert wird, um durch Härten das verschleißbeständige martensitische Gefüge zu erzeugen. Die Kombination aus niedrigerem Chromgehalt und hohem Kohlenstoffgehalt führt jedoch dazu, dass die Korrosionsbeständigkeit von martensitischen Messerstählen in sauren und chloridhaltigen, wässrigen Medien geringer ist als bei austenitischen nichtrostenden Stählen.

Bei der schmelzmetallurgischen Herstellung und bei der Wärmebehandlung martensitisch nichtrostender Stähle bilden sich chromreiche Karbide, die den Chromgehalt im Gefüge lokal verringern können. Je nach Einsatzbedingungen kann eine lokale Chromverarmung drastisch negative Folgen für die Korrosionsbeständigkeit eines Messers haben. Dieser Zustand führt dazu, dass im Gegensatz zu Bedarfsgegenständen aus austenitischen nichtrostenden Stählen, Messerklingen als nicht spülmaschinenbeständig gelten. Sie werden lediglich als spülmaschinengeeignet bezeichnet, was eine deutlich geringere Einstufung bedeutet.

Die Spülmaschinenbeständigkeit von Messerklingen wird zwar von Kunden und Herstellern gleichermaßen gewünscht, doch nach dem derzeitigen Stand der Herstellung von Schneidwaren wird sie nicht erreicht. Dies liegt u.a. daran, dass lokale Chromverarmungen im Gefüge durch die Wahl der Wärmebehandlungsparameter erzeugt werden. Es fehlt das Verständnis zwischen Wärmebehandlung und Korrosionsbeständigkeit, um ein Prozessfenster bei der Wärmebehandlung zu definieren, welches die Chromverarmung vermeidet und so die Korrosionsbeständigkeit von Messerstählen auf ein höheres Niveau zu heben. Dieser unbefriedigende Zustand stellte die Motivation für das vorliegende Forschungsprojekt dar. Mit diesem Projekt haben die Forschungseinrichtungen neue Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen der Wärmebehandlung und der Korrosionsbeständigkeit von Messerstählen erarbeitet, diesen an Messerklingen erprobt und damit ein Beitrag für die Entwicklung von spülmaschinenbeständigen Messerklingen geleistet.

Forschungsziele

Hauptziel des Forschungsprojekts ist die Entwicklung von spülmaschinenbeständigen Messerklingen. Dieses Ziel soll durch die Anpassungen der Wärmebehandlung erreicht werden, da diese das Potenzial für eine signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von martensitisch nichtrostenden Stählen hat.

Arbeitshypothese

Die Arbeitshypothese lautet: Die wärmebehandlungsinduzierte, lokale Chromverarmung martensitisch nichtrostenden Stählen schränkt die Korrosionsbeständigkeit und somit auch die Spülmaschinenbeständigkeit von Messerklingen ein. Durch gezielte Anpassung der Wärmebehandlungsparameter kann die lokale Chromverarmung unterdrückt und somit die Neigung von Messerstählen zur Lochkorrosion soweit reduziert werden, dass aus diesen Werkstoffen spülmaschinenbeständige Messerklingen hergestellt werden können.

Forschungsergebnisse

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden am IWF-Magdeburg thermodynamische und kinetische Berechnungen durchgeführt und zahlreiche Wärmebehandlungszustände an den drei Messerstählen 1.4116, 1.4034 und 1.4021 erzeugt, um alle Parameter der Wärmebehandlung zu identifizieren, die Chromverarmung im Gefüge bewirken können. Dazu wurden Austenitierungstemperatur und -dauer sowie Abkühlgeschwindigkeit in Laborversuchen umfassend und

wechselseitig variiert. Der Nachweis und die Quantifizierung chromverarmter Zustände erfolgte direkt mit der elektrochemisch potentiodynamischen Reaktivierung (EPR-Verfahren) und indirekt durch Nachweis reduzierter Lochkorrosionsbeständigkeit mit der KorroPad-Prüfung. Das am IWF in Magdeburg entwickelte EPR-Verfahren, ermöglicht einen sehr schnellen und sicheren Nachweis chromverarmter Zustände bei den Messerstählen. Die Auswertung aller Zustände erlaubt es, ein Wärmebehandlungsschaubild zu erstellen, das zeigt, mit welchen Wärmebehandlungsparametern die Chromverarmung unterdrückt werden kann, sodass eine gesteigerte Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1 für eine Austenitierungstemperatur von 1050 °C für die drei untersuchten Messerstähle dargestellt, wobei der Einfluss erhöhter Anlasstemperaturen ebenfalls dargestellt ist.

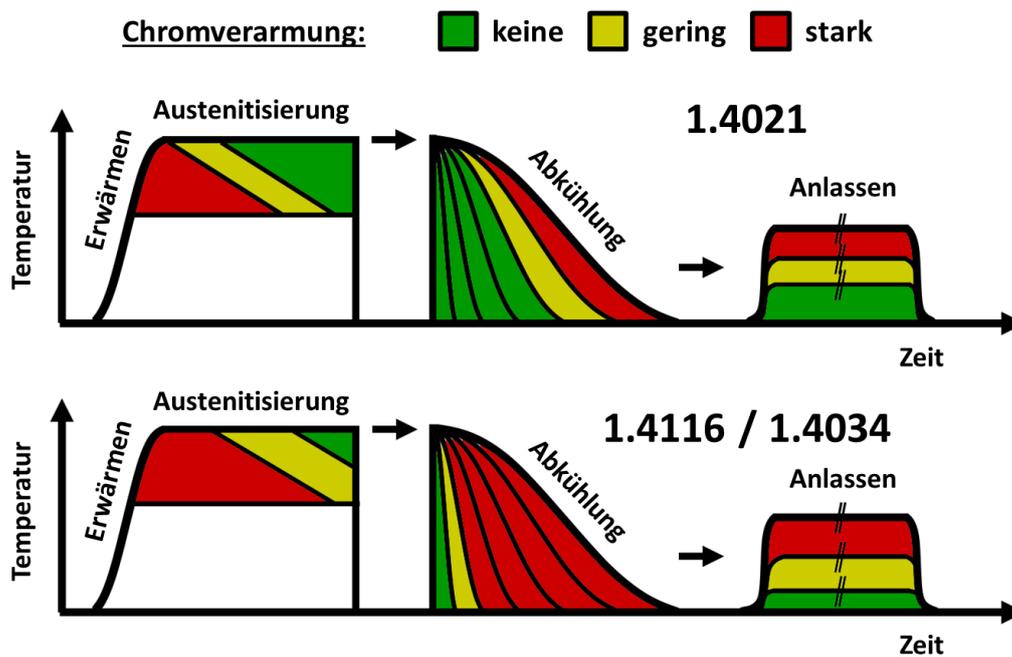


Abbildung 1: Wärmebehandlungsschaubilder für die Messerstähle 1.4021, 1.4116 und 1.4034 für eine Austenitierungstemperatur von 1050 °C; erstellt auf Basis von EPR-Untersuchungen

Beim weichgeglühten Ausgangszustand besteht das Gefüge aus einer ferritischen Matrix in welche Chromkarbide eingebettet sind. Die Wärmebehandlung hat zum Ziel, Karbide im Austenit zu lösen und die Legierungselemente Chrom und Kohlenstoff homogen im Austenit zu verteilen. Simulationen und experimentelle Ergebnisse zeigen für alle drei Werkstoffe, dass dafür eine gewisse Austenitierungsdauer notwendig ist, um Chrom homogen in der austenitischen Matrix zu verteilen. Niedrigere Austenitierungstemperaturen reduzieren die Diffusionsgeschwindigkeit und machen längere Haltedauern notwendig. Die Verteilung von Kohlenstoff ist im Vergleich zu Chrom unproblematisch, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff durch die Zwischengitterdiffusion wesentlich höher ist.

Außerdem bestimmt die Austenitierungstemperatur bei den kohlenstoffreicheren Messerstählen 1.4116 und 1.4034 auch, wie viel Chrom noch in chromreichen Karbiden gebunden vorliegt und damit keinen positiven Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit hat. Höhere Austenitierungstemperaturen (1100 °C) sind vorteilhaft für die Auflösung von chromreichen Karbiden,

aber sie führen auch zum Verbleib von Restaustenit, der durch ein dem Härten nachgelagertes Tiefkühlen beseitigt werden muss.

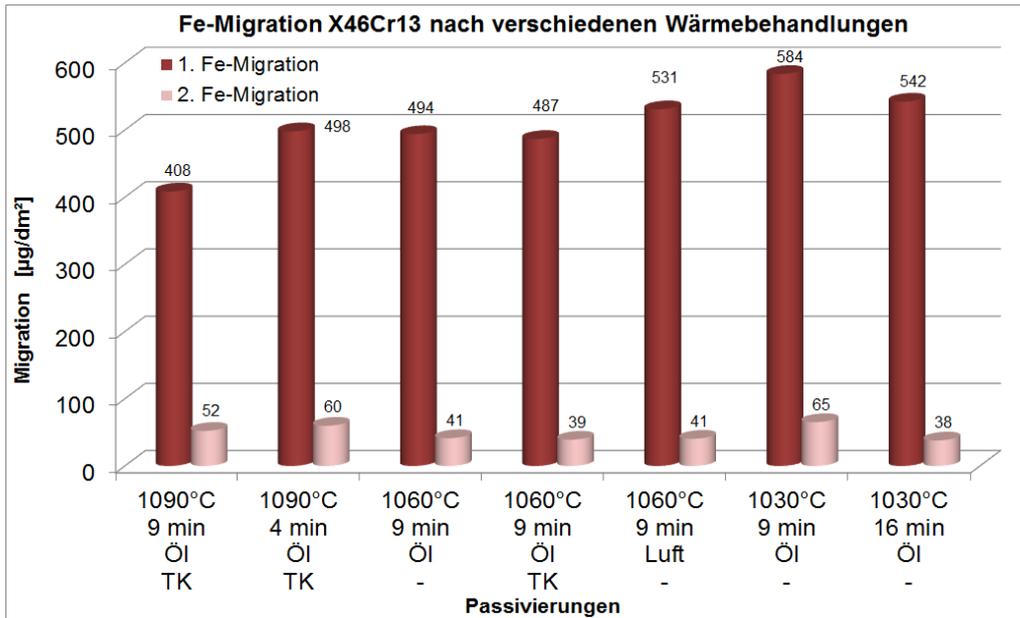
Die Geschwindigkeit der Abkühlung von der Austenitisierungstemperatur hat einen sehr großen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Messerstählen. Dies liegt daran, dass die Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit mit sinkender Temperatur abnimmt und die (unerwünschte) Bildung von chromreichen Karbiden und Chromverarmung an den Korngrenzen verursacht. Je mehr Kohlenstoff im Austenit gelöst ist, desto größer ist das Bestreben zur Karbidbildung. Deswegen reagiert der 1.4021, bei dem alle Karbide aufgelöst werden und der nur einen kohlenstoffgehalt von 0,2 % hat, weniger sensibel auf eine Reduzierung der Abkühlgeschwindigkeit als die kohlenstoffreichen Messerstähle 1.4116 und 1.4034. Um die homogene Verteilung von Chrom und damit die hohe Korrosionsbeständigkeit bei der Abkühlung sicherzustellen, sind Abkühlgeschwindigkeiten von ≥ 50 K/s notwendig. Die Berechnungen haben darüber hinaus gezeigt, dass der Temperaturbereich oberhalb von 800 °C am kritischsten für die Entstehung von Chromverarmung ist.

Diese ersten Forschungsergebnisse wurden im zweiten Teil des Projekts am IFW-Remscheid an Messerklingen erprobt. Pro Stahlsorte wurden fünf bis sieben aussichtsreiche Wärmebehandlungen ausgewählt, um neben der anwendungsnahen Korrosionsbeständigkeit (Spülmaschinentest, Wechsellauftest und Metallmigration) auch die mechanisch-technologischen Eigenschaften (Biegetest, Falltest) zu überprüfen. Bei den kohlenstoffreicheren Messerstählen 1.4034 und 1.4116 wurden auch Wärmebehandlungen mit Tiefkühlung erprobt.

Mit den Werkstoffen 1.4034 und 1.4116 konnten gute bis sehr gute Härtewerte erzielt werden. Eine niedrigere Härtetemperatur und eine kurze Austenitisierungszeit wirken sich negativ auf die Härtewerte beim Werkstoff 1.4021 aus, so dass die Mindestanforderungen nur knapp erfüllt werden. Die mechanischen Eigenschaften der wärmebehandelten Messerklingen waren durchgehend gut. Sowohl die Mindestvorgaben beim Biege- und Falltest aus der DIN EN ISO 8442-1 (1998) als auch erschwerte Vorgaben mit doppelter Belastung wurden durchgehend von den gefertigten Messern mit angepasster Wärmebehandlung erfüllt.

Weder beim 1.4116 noch beim 1.4021 konnte ein Einfluss der Wärmebehandlung auf die Metallmigration festgestellt werden. Lediglich beim 1.4034 konnte bei einer höheren Härtetemperatur von 1090 °C und normaler Haltezeit (9 min) mit angeschlossener Tiefkühlung auf - 80 °C eine Verringerung der ersten Eisenmigration um 15 % gegenüber dem Referenzzustand (1060 °C / 9 min / mit oder ohne Tiefkühlen) festgestellt werden (s. Abbildung 2).

Im Spülmaschinentest mit phosphathaltigem Reiniger konnten nach 125 Spülzyklen keine Unterschiede zwischen den Wärmebehandlungen festgestellt werden. Mit Ausnahme einer Klinge mit einem Korrosionsloch bestanden durchgehend alle Messerklingen aus den drei Messerstählen den Spülmaschinentest ohne sichtbare Veränderung (s. Abbildung 3).



*Abbildung 2: Erste und zweite Eisenmigration von Messerklingen aus 1.4034 nach verschiedenen Wärmebehandlungen:
Referenzzustände: 1060 °C / 9 min / mit und ohne Tiefkühlen bei - 80 °C*



Abbildung 3: Messerklinge aus 1.4116 nach 125 Spülzyklen mit phosphathaltigem Reiniger

Die hergestellten Messer mit unterschiedlichen Wärmebehandlungen der Klinge bestanden darüber hinaus auch durchgehend den Wechsellauftest über 6 h bei 60 °C in einer 1,0 %-igen Natriumchlorid-Lösung. Zur Quantifizierung der optischen Unterschiede wurde am IWF-Remscheid eine neue Auswertung für den Wechsellauftest entwickelt, die alle auftretenden Korrosionserscheinungen berücksichtigt, gewichtet und daraus ein Beständigkeitsanteil errechnet. Beim 1.4021 fallen die Unterschiede zwischen den einzelnen Wärmebehandlungen gering aus und der berechnete Beständigkeitsanteil liegt zwischen 85 % und 93 %. Beim 1.4034 streuen die Beständigkeitsanteile zwischen 47 % und 83 % und beim 1.4116 zwischen 64 % und 85 % (siehe Tabelle 1). Bei tiefgekühlten Messern wirkt sich die höhere Härtetemperatur negativ auf die Beständigkeit im Wechsellauftest aus. Diese Nachteile können offensichtlich durch kürzere Haltezeiten auf der höheren Härtetemperatur kompensiert werden. Bei den Messerklingen ohne Tiefkühlung schneidet die Referenz genauso schlecht wie die Klingen mit Luftabschreckung ab. Die niedrige Austenitisierungstemperatur wirkt sich hier jedoch positiv auf die Beständigkeit im Wechsellauftest aus, ohne jedoch das Niveau der tiefgekühlten Referenz zu übersteigen.

Tabelle 1: Beständigkeitsanteil aus den Wechselltauchtest für Messerklingen aus 1.4116 mit verschiedenen Wärmebehandlungen

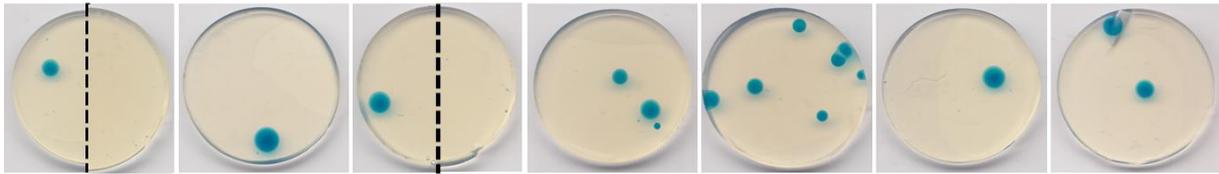
Stahl	Härten	Tiefkühlen	Beständigkeitsanteil		
			Einzel-Probe	Mittelwert	St.Abw.
1.4116 - X50CrMoV15	1070°C / 10 min / Öl	Ja	82%	82,7%	2%
		Ja	81%		
		Ja	85%		
	1100°C / 10 min / Öl	Ja	66%	64,7%	2%
		Ja	63%		
	1100°C / 4 min / Öl	Ja	65%	82,3%	7%
		Ja	77%		
	1070°C / 10 min / Öl	-	80%	74,7%	13%
		-	90%		
	1070°C / 10 min / Luft	-	64%	69,0%	4%
-		71%			
1040°C / 10 min / Öl	-	89%	84,7%	2%	
	-	73%			
1040°C / 18 min / Öl	-	65%	82,7%	9%	
	-	69%			
	-	86%			
			82%		
			74%		

Die nachgelagerten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Messerklingen am IWF-Magdeburg zeigen, dass beim 1.4034 und beim 1.4116 die Korngrenzen zum Teil mit chromreichen Karbiden belegt sind und daher die Abkühlgeschwindigkeit der Messerklingen aus Sicht der Korrosionsbeständigkeit nicht ausreichend hoch war. Dies liefert eine Erklärung für die mäßigen Ergebnisse des 1.4116 bei der erhöhten Austenitierungstemperatur von 1100 °C. Bei dieser höheren Temperatur werden mehr Karbide auflöst und der Austenit löst mehr Kohlenstoff, so dass der Werkstoff sensibler auf eine reduzierte Abkühlgeschwindigkeit reagiert.

Bei der kürzeren Austenitierungsdauer von 4 min weist die Probe im EPR-Verfahren eine erhöhte Passivierungsstromdichte auf. Die Proben mit niedrigerer Abkühlgeschwindigkeit (Luftabschreckung) zeigen dagegen eine erhöhte Reaktivierungsstromdichte. Die tiefgekühlten Proben zeigen beim EPR-Verfahren keine Veränderungen gegenüber den nicht tiefgekühlten Proben auf. Bei der KorroPad-Prüfung zeigen Messerklingen aus 1.4116 eine erhöhte Lochkorrosionsanfälligkeit. Dies stellt ein unerwartetes Ergebnis dar. Eine Nachbehandlung der Proben durch einen Laborschleif der Messerklingen brachte, wie in Abbildung 4 dargestellt, abweichende Ergebnisse hervor. Abbildung 4 zeigt, dass die Oberflächenbearbeitung der Messerklingen (Schleifen, Pliesten und Polieren) einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse der KorroPad-Prüfung hat. Die Bearbeitung der Oberfläche unter Laborbedingungen weist kaum Lochkorrosionsanzeige auf. Damit stellt eine aufwändigere Oberflächenbearbeitung ein Verbesserungspotential für die Korrosionsbeständigkeit von Messerklingen dar.



Originaloberfläche der Messerklingen



Messerklingen nach Laborschleiff mit 180er SiC-Papier



Abbildung 4: Ergebnisse der KorroPad-Prüfung an den Messerklingen aus 1.4116:
Oben: Originaloberfläche; Unten: Oberfläche nach einem Laborschleiff und Passivierung

Die Erkenntnisse der Erprobungsversuche an den Messerklingen zeigen, dass die Übertragung der Forschungsergebnisse in die industrielle Praxis möglich ist, aber eine differenzierte Betrachtung von Wärmebehandlung, Oberflächenbearbeitung und Passivierung erforderlich ist.

Eine ausführliche Darstellung der Forschungsergebnisse kann in Form eines Forschungsberichts bei der FGW angefordert werden. Weiter Informationen zu den Forschungsergebnissen erhalten Sie bei Herrn Dipl.-Ing. M. Sc. Samuel Zind unter +49 (0)2191 59 21-101, Herrn Dr.-Ing. Paul Rosemann unter +49 (0)391 67 54 529 und Herrn M. Sc. Norman Kauss unter +49 (0)391 67 566.