

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

ADVANCED MATERIALS PROCESSING AND MICROFABRICATION

High Nitrogen Steels (HNS)

Struktur

1. Frage- / Problemstellung: Warum überhaupt Stickstoff im Stahl?
2. Anwendung & Anwendungsbeispiele
3. Herstellung
4. Werkstoffe, Mikrostrukturen, Eigenschaften:
 - N-Martensit
 - N-Austenit
 - N-Duplexstahl
5. Anhang: AISI stainless steel series
6. Überprüfungsfragen & Literatur

Besser kein Stickstoff im Stahl?

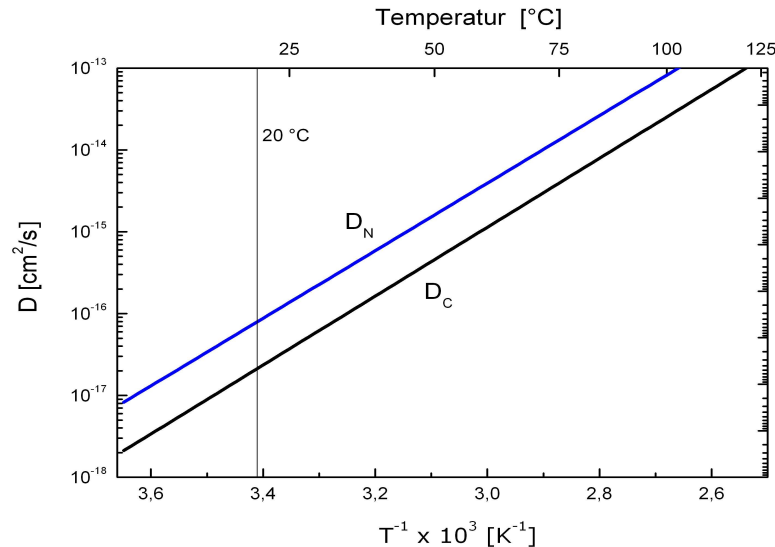


Abb.: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskonstanten von C und N in α -Fe in Abhängigkeit der Temperatur nach McLellan/Wasz

- Thomasstahl („Windfrischverfahren“)
- Große Mengen an Stickstoff gehen in den Rohstahl über
- Nitridbildung und/oder Reckalterung durch N-Diffusion und VS-Wechselwirk.
- Produktion v.a. in Deutschland zwischen 1879 und 1976
- Heute: E-Stahl oder LD-Stahl

Aber: War das wirklich die Ursache für die Schäden an Stromtrassen?



Besser kein Stickstoff im Stahl?



Frage-/ Problemstellung: Warum Stickstoff im Stahl?

- Ähnliches Verhalten wie Kohlenstoff
- N wird wie C interstitiell im Eisengitter gelöst
- Größere Gitterverzerrung durch N im Vergleich zu C
- Versprödung durch N (Stichwort: Reckalterung) tritt bei Austeniten nicht auf (Löslichkeit \uparrow , Diffusionsgeschw. \downarrow)
- N kann sich günstig auswirken auf:
Ermüdungsverhalten, Festigkeit, Kaltverfestigung,
Verschleißbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit

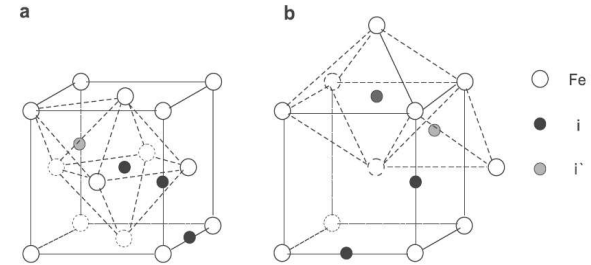


Fig. 1.1. Octa- (i) and tetrahedral (i') interstitial sites: a in fcc and b in bcc lattices

Lösung durch H₂ (Stromwert: Reaktionsführung) mit
 teniten nicht auf (Löslichkeit ↑,
 hsgeschw. ↓)

sich günstig auswirken auf:
 ungverhalten, Festigkeit, Kaltverfestigung,
 eißbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit

Fig. 1.1. Octa- (i) and tetrahedral (i') interstitial sites: a in fcc and b in bcc lattices

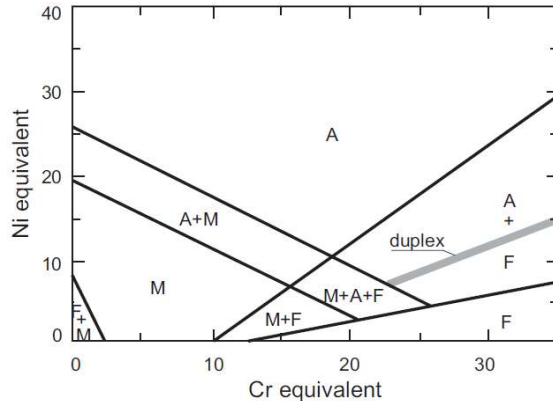
								<div>helium 2 He 4.0026</div> <div>neon 10 Ne 20.180</div> <div>argon 18 Ar 39.948</div> <div>krypton 36 Kr 83.80</div>						
boron 5 B 10.811		carbon 6 C 12.011		nitrogen 7 N 14.007		oxygen 8 O 15.999		fluorine 9 F 18.998						
aluminium 13 Al 26.982		silicon 14 Si 28.086		phosphorus 15 P 30.974		sulfur 16 S 32.065		chlorine 17 Cl 35.453						
vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904		

Frage-/ Problemstellung: Warum Stickstoff im Stahl?

Gezielte Nutzung von Stickstoff als Legierungselement:

- Ausnutzung der Stabilisierung des Austenits
- Ausnutzung der Ähnlichkeit zu Kohlenstoff

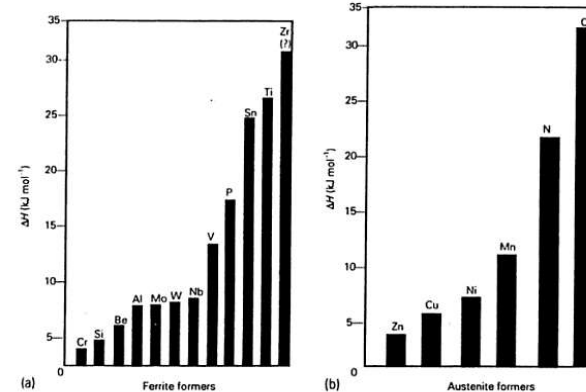
=> für welche Stähle ?



Schaeffler Diagramm (nach Speidel, Uggowitzer, 1993)

$$Cr_{eq} = Cr + 1.5Mo + 1.5W + 0.48Si + 2.3V + 1.75Nb + 2.5Al$$

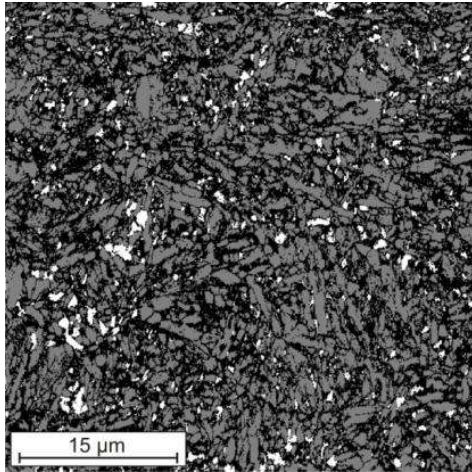
$$Ni_{eq} = Ni + Co + 0.1Mn + 0.01Mn^2 + 18N + 30C$$



Relative Stärke von
(a) Ferritbildnern und (b) Austenitbildnern

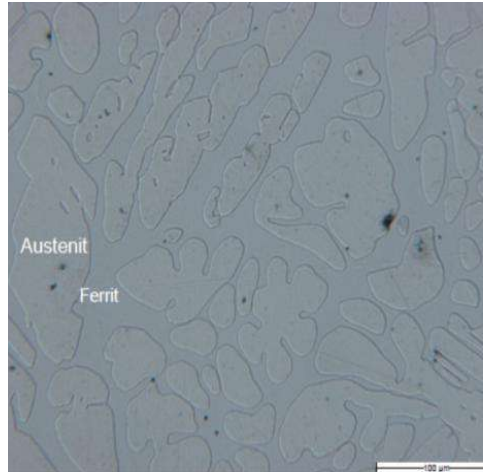
Anwendung & Anwendungsbeispiele: HNS

Martensit (α')



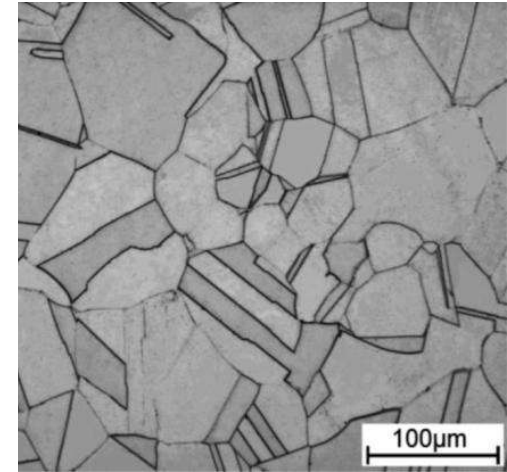
Cronidur (1.4108)
X30CrMoN15-1

Duplex ($\alpha+\gamma$)



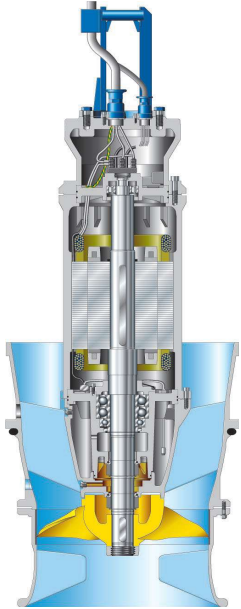
Mager-Duplex
X2CrMnMoNiN 18-10-3-1

Austenit (γ)



P2000 (1.4452)
X13CrMnMoN18-14-3

Anwendung & Anwendungsbeispiele



Laufräder in Pumpen
aus Duplexstahl

Messer aus
N-Martensit



(„wassergeschmierte“)
Kugellager aus N-Martensit

Lager für Einspritzpumpen
im Space-Shuttle



Kappenringe aus
N-Austenit



Ventilgehäuse aus
Duplexstahl

Herstellung: Stickstoffquellen

- Stickstoff $\frac{1}{2} \text{N}_2 \rightarrow [\text{N}]$
 - Ammoniak $\text{NH}_3 \rightarrow [\text{N}] + \frac{3}{2} \text{H}_2$
 - Salzbad mit $\text{CN}^- \rightarrow [\text{N}] + [\text{C}]$
 $\text{CNO}^- \rightarrow [\text{N}] + [\text{C}, \text{O}\downarrow]$
 - Stabile Dreifachbindung $\text{N} \equiv \text{N}$
 - Dissoziation $\text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N}$
=> thermisch bis 3600°C nicht messbar
=> katalytisch an Eisen für $T > 750^\circ\text{C}$ messbar
- gasförmig
- flüssig

Herstellung

- Stickstofflöslichkeit in Eisen ist begrenzt und phasenabhängig; geringe Löslichkeit in der Schmelze
 - Löslichkeit in der Schmelze kann durch **Gasdruck** verändert werden
 - Löslichkeit in der Schmelze kann durch **Legieren** verändert werden
 - Löslichkeit kann durch die **Temperatur** verändert werden
- Erschmelzung unter Druck
- Legieren zur Erhöhung N-Löslichkeit
- Zuführen von N im Festen => PM-Fertigung

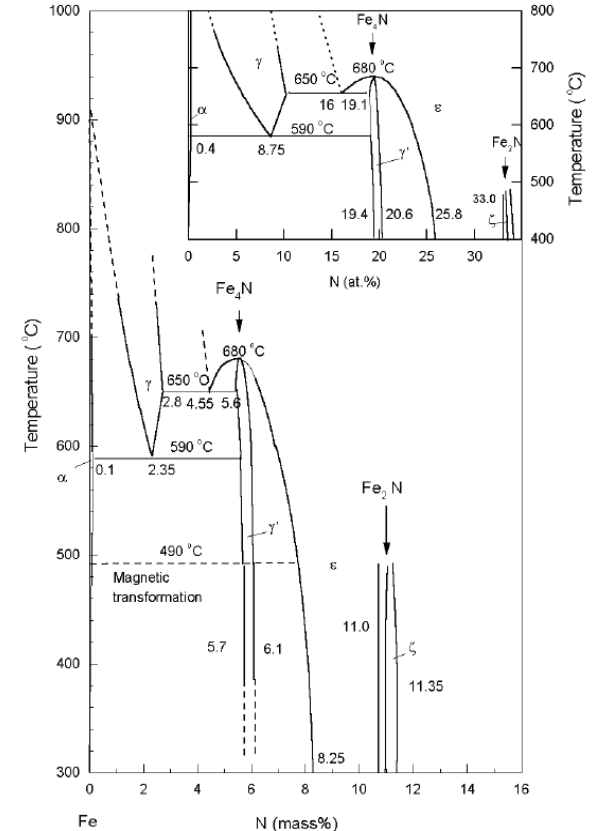


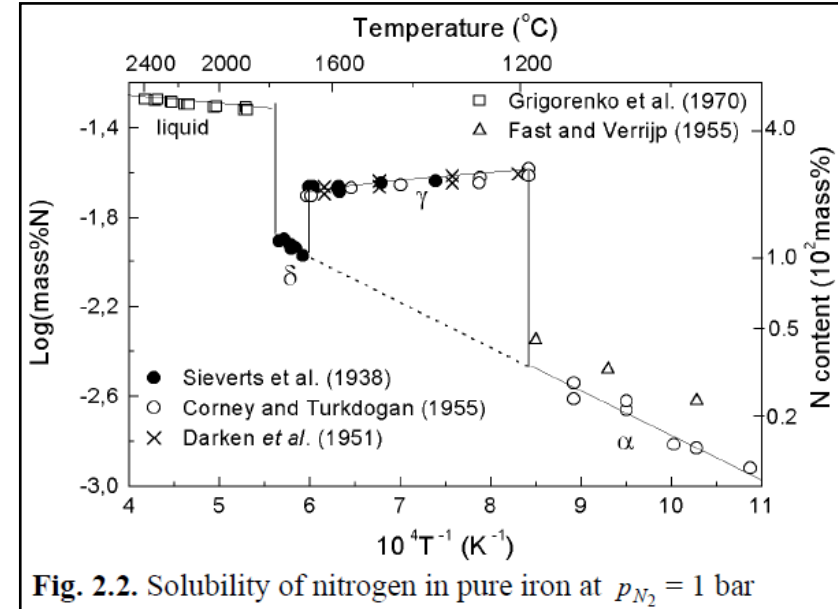
Fig. 2.4. Phase diagram Fe-N (after Hansen and Anderko 1958)

Herstellung über die Schmelze

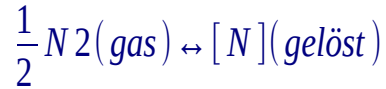
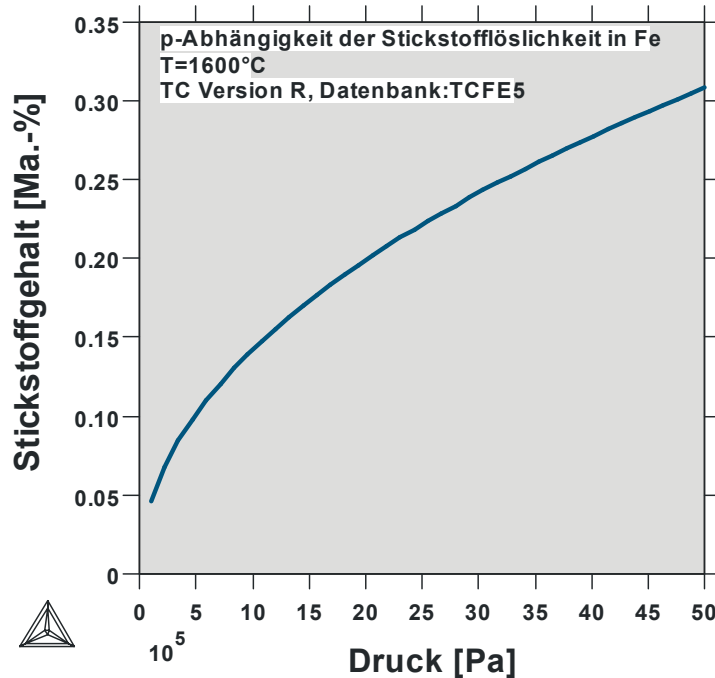
- Löslichkeit von N in flüssigem Fe gering (ca. 450 ppm)
- Historisch gesehen:
Zum Glück ! („Windfrischen“)
- Sprung in Löslichkeit bei Phasenübergängen
- Löslichkeit in BCC immer geringer als in FCC



Abb.: Porenbildung durch Entweichen von Stickstoff aus einer Eisenschmelze



Herstellung: Druckerschmelzung



$$K_N = \frac{a_N}{\sqrt{p_{N_2}}} = \frac{f_N \cdot [N]}{\sqrt{p_{N_2}}}$$

Quadratwurzelgesetz nach Sievert

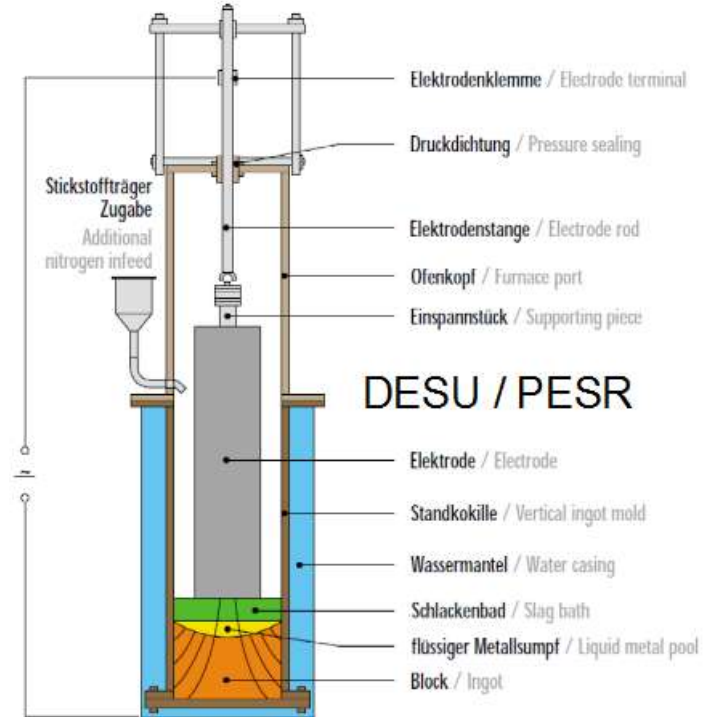
$$[N] \approx \sqrt{p_{N_2}}$$

Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit bei erhöhten Cr-Gehalten

Herstellung: Druckerschmelzung

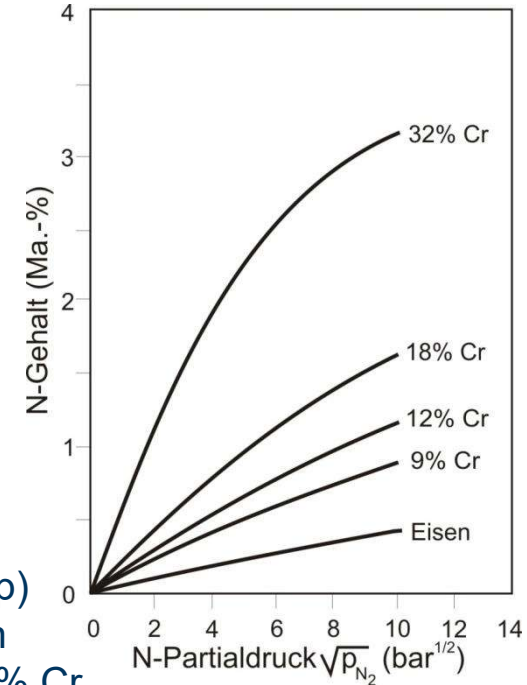
- Stickstoffdruck über der Schmelze ↑
- Gasdruck (a) oder ferrostatisch (b)
- Druckabfall => Unkontrolliertes Ausgasen der Schmelze
- Schmelzvolumen ↓ => DESU (**D**ruck-**E**lektroschlacke-**U**mschmelzverfahren)
- Si_3N_4 -Schlacke, $p < 42\text{bar}$, 20t max. DESU-Blockgewicht

**Problem der Erschmelzung unter Druck:
Hohe Kosten !**



Herstellung: Legierungstechnik

- Ziel: N-Löslichkeit der Schmelze erhöhen
- Löslichkeit \uparrow : W, Mo, Mn, Cr, Nb, V, Ti
- Löslichkeit \downarrow : Cu, Co, Ni, Al, Si, C, N
- Nb, V und Ti kaum anwendbar wegen hoher Affinität zu N (v.a. VN, TiN)
- Cr und Mn sind daher die wesentlichen Elemente zur Steigerung der N-Löslichkeit
- Zufuhr von Stickstoff über die Gasphase oder zuvor aufgestickte Ferrolegierungen (z.B. Ferro-Chrom-Stickstoff)

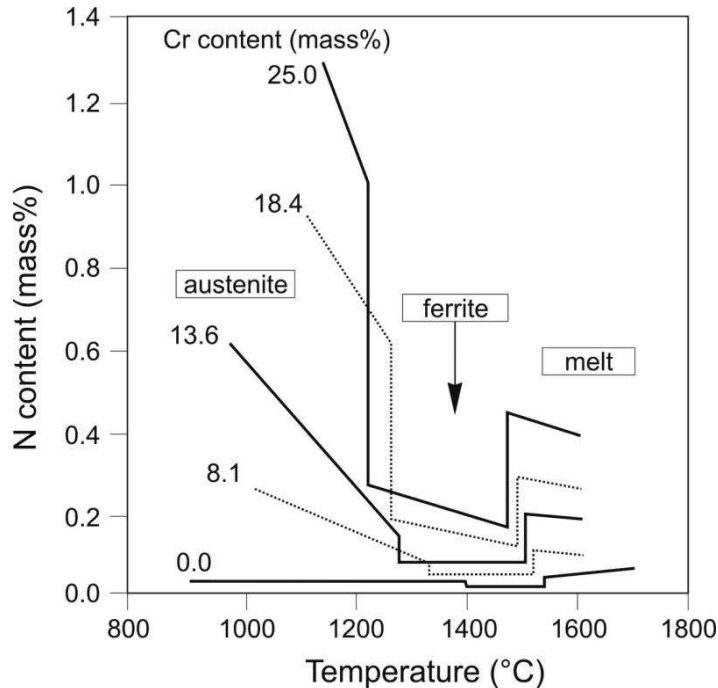


N in Fe-Cr als $f(p)$

(a) Reines Eisen

(b) 9, 12, 18, 32% Cr

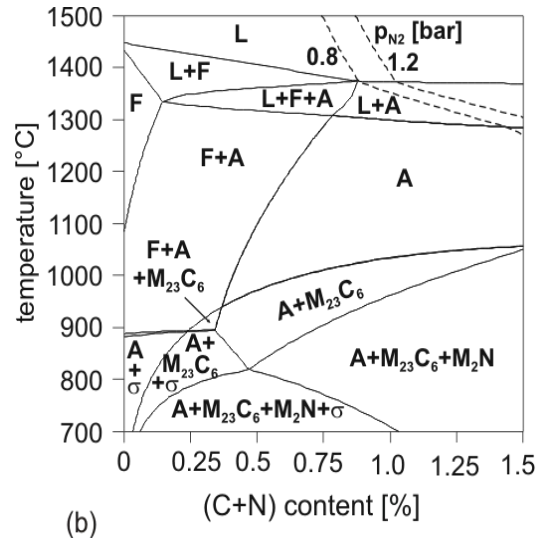
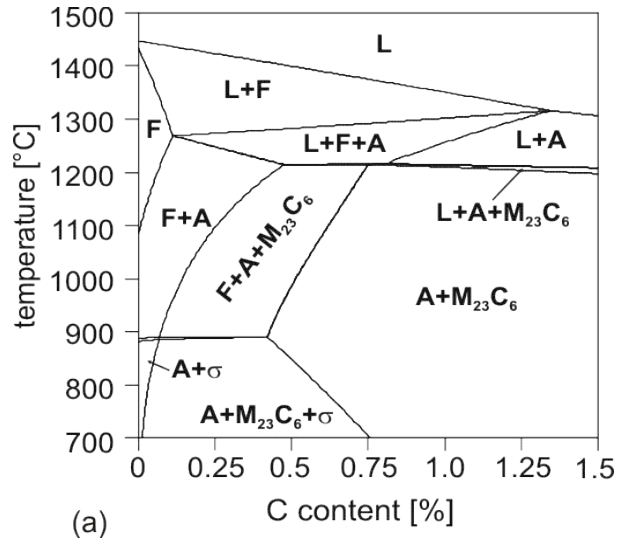
Herstellung: Legierungstechnik für Austenite



Stickstofflöslichkeit in Fe-Cr Legierungen im Gleichgewicht mit einer Stickstoffatmosphäre von 1 bar (*Feichtinger and Zheng, 1991*)

Eine Einschränkung in der Herstellung ergibt sich durch den ausgeprägten Löslichkeitssprung L-F, also im Zuge der primär ferritischen Erstarrung. Dieser hat das Ausgasen von N_2 (Porenbildung) zur Folge.

Herstellung: Legierungsdesign für korr.-best. Austenite



Mit Calphad berechnete
Phasendiagramme für
Fe - 18% Cr - 18% Mn

Linke Abb.: Fe-18Cr-18Mn-C

Rechte Abb.: Fe-18Cr-18Mn-(C,N)
(mit C/N=1)

Nur durch Legieren mit C kein homogener Austenit !

Lösung: Durch Cr, Mn, C+N und Verhältnis C/N primär austenitische Erstarrung

Eigenschaften und Gefüge

Martensit (α')

- höchste Festigkeit, ferromagn.
- Verschleißbeständigkeit
- Korrosionsbeständigkeit geringer als bei Duplex und Austenit
- geringere Kerbschlagzähigkeit als Duplex und Austenit

PREN=
 $\%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$

MARC=
 $\%Cr + 3,3 \cdot \%Mo$
 $+ 20 \cdot \%C + 20 \cdot \%N$
 $- 0,5 \cdot \%Mn - 0,25 \cdot \%Ni$

Austenit (γ)

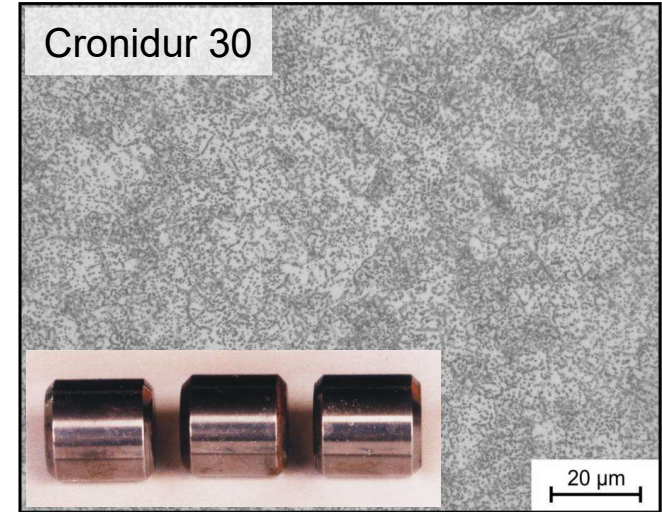
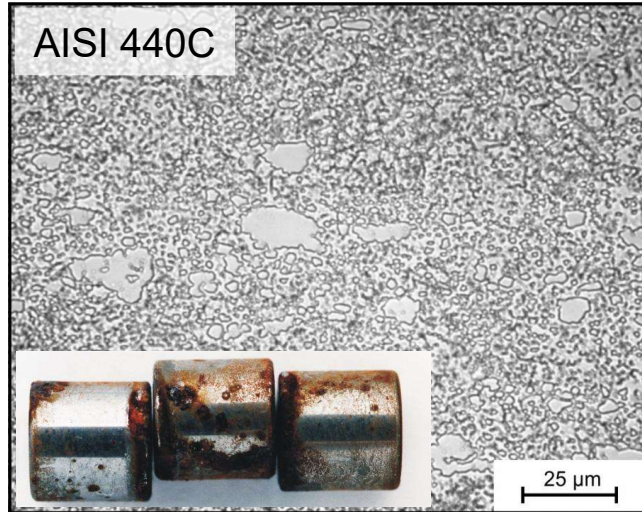
- Geringste Festigkeit
- Hohe Korrosionsbest.
- PREN abhängig von Legierungszusammensetzung
- Paramagnetisch oder anti-ferromagnetisch ($T_{\text{Curie}} // T_{\text{Néel}}$)
- Temperatur- oder spannungsinduzierte Umwandlung möglich
- Versprödung bei langsamer Abkühlung durch Nitride, Karbide, intermetallische Phasen möglich

Duplex ($\alpha + \gamma$)

- Festigkeit höher als bei Austeniten (Phasengrenzen)
- Hohe Kavitationsbeständigkeit
- Hohe Korrosionsbeständigkeit
- PREN abhängig von Legierungszusammensetzung
- Kerbschlagzähigkeit höchstens wie Austenit
- Versprödung bei langsamer Abkühlung (interm. Phasen (+ Nitride))
- Ferromagnetisch durch Ferrit-Anteile
- Partitionierung von LE in $\alpha + \gamma$

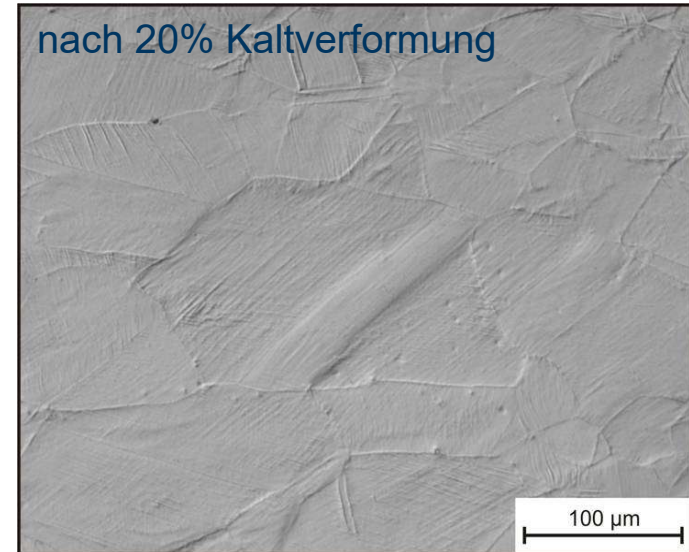
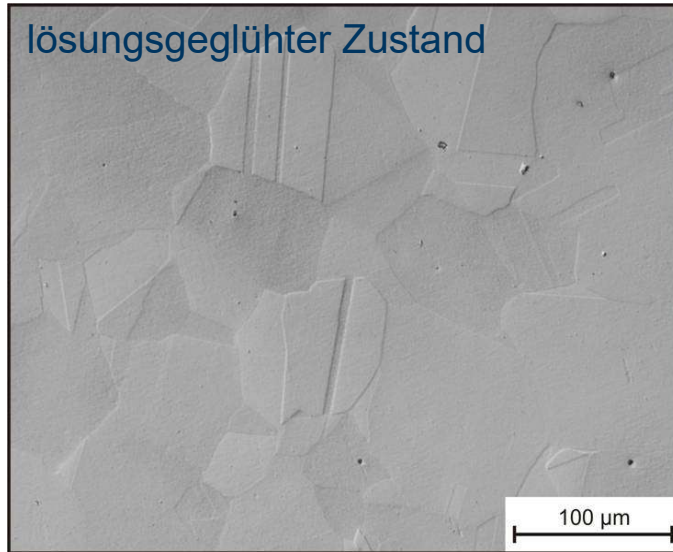
Gefüge: N-legierter Martensit

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
AISI 440C	0.95-1.2	0-1.00	0-1.00	16-18	-	0.4-0.8	-
Cronidur 30	0.25-0.35	0-1.00	0-1.00	14-16	0-0.5	0.85-1.1	0.3-0.5



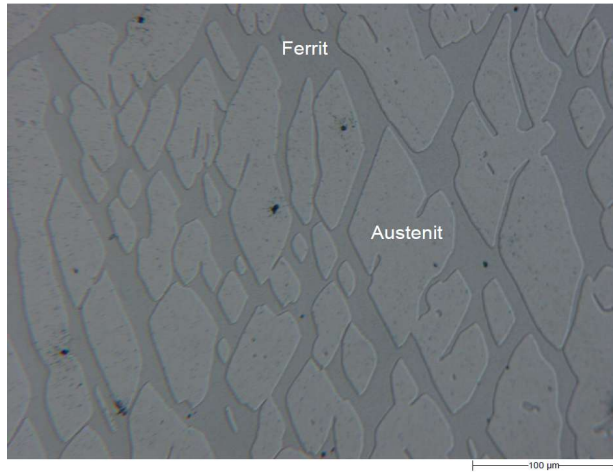
Gefüge: N-legierter Austenit

Fe	C	N	Cr	Mn	Si	S	Ni	C+N	C/N
Rest	0,344	0,614	18,2	18,89	0,3	0,002	0,06	0,96	0,56



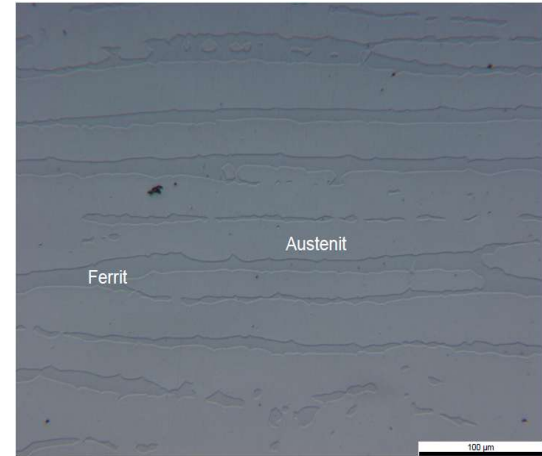
Gefüge: N-legierter Duplexstahl

	Cr	Mn	Ni	Mo	N	Fe
1.4462	21-23	0-2	4,5-6,6	2,5-3,5	0,1-0,22	Rest
„Mager-Duplex“	16	9	1	3	0.2	Rest



Gusszustand

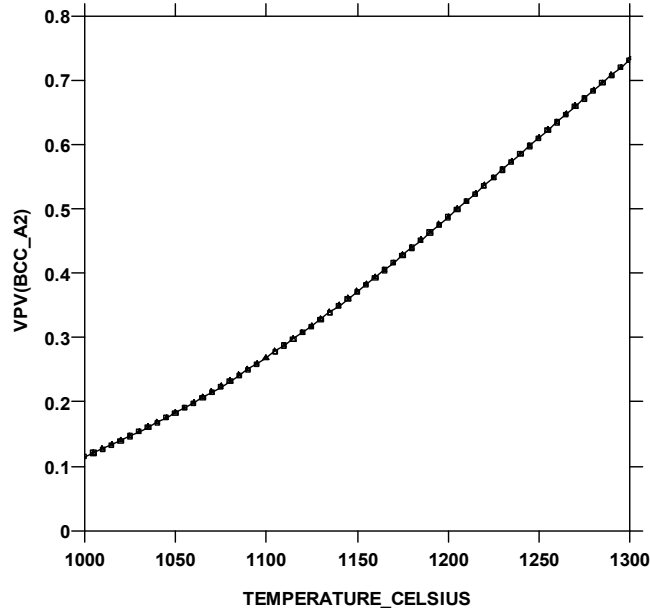
Walzzustand



CALPHAD: N-legierter Duplexstahl

DATABASE:TCFE6

N=1., P=1E5, W(CR)=0.16, W(MN)=9E-2, W(NI)=1E-2, W(MO)=3E-2, W(N)=2E-3;



Gleichgewicht bei 1200°C (50:50)

BCC

17% Cr

8.5% Mn

3.5% Mo

0.8% Ni

0.05% N

FCC

14,9% Cr

9,5% Mn

2,5% Mo

1,2% Ni

0,34% N

Volumenanteil BCC „Mager-Duplex“ als $f(T)$

ANHANG: AISI S200, S300 und S400er Serien

Grade Mix by application in 2009; Europe, China and US (%)



■ S300
■ S400
■ S200

Drivers for decision:

- Stainless steel price
- TCO valuation
 - Manufacturing cost
 - Maintenance cost
 - Lifetime
 - Stock management
- Quality / Magnetism
- Aesthetics
- Fashion
- Speculation (appetite for)
- ...

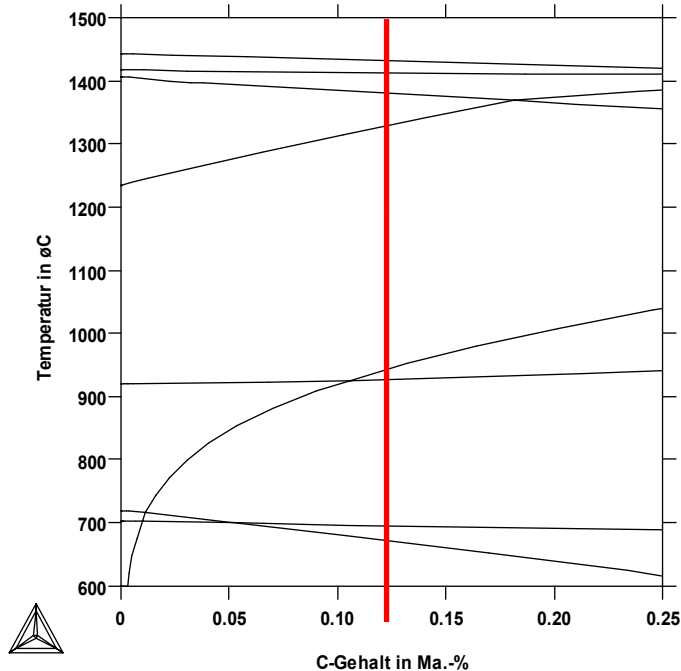
Source : Interviews, COMC analysis

S300: Austenitisch, CrNi
S200: Austenitisch, CrMnNiN
S400: Ferritisch, Cr

N-Gehalt in S200 Serie:
bis 0.25 Ma.-%,
in manchen Güten auch
bis 0.4 Ma.-%

ANHANG: AISI S200, S300 und S400er Serien

Beispiel: „J4“ Stainless Steel, Jindal Steel Corp., India



Elements	As per Jindal Product Standard		Typical
	Min	Max	
C	-	0.10	0.095
Mn	8.5	10.0	9.25
S	-	0.030	0.005
P	-	0.090	0.065
Si	-	0.75	0.35
Ni	1.00	1.50	1.05
Cr	15.0	17.0	15.30
Cu	1.5	2.0	1.75
N	-	0.20	0.13
Fe	Balance	Balance	Balance

Chemische Zusammensetzung des Stahls „J4“ (Angaben in Ma.-%)

Zusammenfassung

- Stickstoff ist als Legierungselement relevant für korrosionsbeständige Stähle.
- Von den vier Typen korrosionsbeständiger Stähle ist N für Austenite, Martensite und Duplexstähle geeignet, nicht für ferritische Stähle.
- N kann interstitiell gelöst werden, genauso wie C.
- Einschränkung auf die Herstellung wirkt sich die phasenabhängige Löslichkeit aus, zum einen wegen einer geringen Schmelzlöslichkeit, zum anderen durch Porenbildung bei Phasenübergängen.
- Legierungstechnik für N-legierte Stähle: Druck, Temperatur, Legierungszusammensetzung
- Gelöster N erhöht die Festigkeit, die Korrosionsbeständigkeit und die thermodynamische Stabilität der fcc-Phase.
- N als LE kann daher andere, teure LE wie bspw. Ni substituieren (vgl. AISI 200 Serie).
- Temperatur- und Phasenabhängigkeit der N-Löslichkeit schränkt Schweißbarkeit ein.

Überprüfungsfragen

1. Welche Eigenschaften von Stählen lassen sich durch N verbessern?
2. Welche drei Werkstoffgruppen von HNS werden unterschieden?
3. Von welchen Parametern hängt die Einbringung des Stickstoff ab?
4. Beschreiben Sie eine konventionelle und eine PM-Route für N-legierte Stähle!
5. Welche Vorteile bieten N- bzw. C+N-legierte Stähle im Vergleich zu C-legierten aber ansonsten gleichen Stählen?
6. In welcher Weise reichern sich die Elemente Cr, Mn, Si, Mo und N in den metallischen Phasen eines Duplexstahles an? Warum ist das so?
7. Was müssen Sie beachten, wenn Sie ein stickstofflegiertes Stahlpulver im Pulverbettverfahren PBF-LB/M additiv verarbeiten möchten?
8. Wie wirkt sich Stickstoff auf den Bindungscharakter aus? Warum ist das so?
9. Wieso spielt N als LE für (korrosionsbeständige) ferritische Stähle keine Rolle?
10. Wie lässt sich CALPHAD für die Entwicklung N-legierter Stähle einsetzen?

Literatur

1. V. Gavriljuk, H. Berns, High Nitrogen Steels, Springer-Verlag, 1998
2. M. Mola, Numerische Entwicklung eines Nickel-reduzierten Duplexstahles
Dissertation Inst. für Werkstoffe, RUB, 2004
3. G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer-Verlag, 2001
4. H. Berns, W. Theisen, Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen, Springer-Verlag, 2006

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit und Ihre Mitarbeit !

Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber
Fakultät für Maschinenbau
Lehrstuhl Werkstofftechnik
Universitätsstr. 150
D-44801 Bochum