

Kaltwalzen von HNS-Legierungen

Autoren: Dr. Roman Ritzenhoff¹, Volker Diehl², André Hahn³, Mohammad M. Gharbi⁴

Kontakt: R.Ritzenhoff@energietechnik-essen.de, Tel. +49 (0)201 – 17786 4144

Einleitung

Hochstickstofflegierte Stähle sind moderne Sonderwerkstoffe, die interessante Kombinationen von Werkstoffeigenschaften bieten. So kombinieren stickstofflegierte Martensite z.B. hohe Härte mit sehr guter Korrosionsbeständigkeit während stickstofflegierte Cr-Mn-Austenite hohe Kaltumformgrade ohne spannungsinduzierte Martensitbildung ermöglichen. Gleichzeitig wird eine hohe Duktilität bei hoher Festigkeit erreicht.

Diese als HNS-Werkstoffe (**H**igh **N**itrogen **S**teels) bekannte Stahlfamilie wird mittels Druckmetallurgie großtechnisch erzeugt. Hierbei findet das Druck-Elektroschlacke-Umschmelzen (DESU) Anwendung. Die größte installierte Anlage steht der Energietechnik Essen GmbH in Essen, Deutschland zur Verfügung und erzeugt Blöcke bis 20 t bei einem Druck von p_{\max} 40 bar.

Stickstoff im Stahl

Stickstoff ist als Legierungselement seit den 1940er Jahren bekannt und in technischem Einsatz, vornehmlich mit dem Ziel der Nickelsubstitution in Duplex- und Rostfreigüten.

Während Stickstoff in niedriglegierten Stählen aufgrund der Bildung von versprödenden Nitriden unerwünscht ist, hat Stickstoff in hochlegierten Stählen eine Reihe von Vorzügen, die ihn als Legierungselement interessant erscheinen lassen. In der Literatur ist dies bereits hinlänglich beschrieben worden, so dass an dieser Stelle lediglich die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden sollen [Aif-07, Dai-98, Rit-10]:

- Deutliche Erhöhung der Festigkeit bei gleichzeitig guter Zähigkeit
- Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit
- Erhöhung der Warmfestigkeit
- Erweitert / stabilisiert das Austenitgebiet
- Bei hohen Kaltverfestigungen: keine Bildung von spannungsinduziertem Martensit
- Hemmt das Ausscheiden intermetallischer Phasen

Stickstoff wirkt positiv auf die Festigkeitseigenschaften, insbesondere der Streckgrenze $R_{p0,2}$. Die Abb. 1 gibt einen vergleichenden Überblick über die festigkeitssteigernde Wirkung verschiedener Elemente. Demnach trägt Stickstoff als interstitiell gelöstes Element deutlich zur Festigkeitssteigerung bei.

¹ Leiter Technologie & Qualität, Energietechnik Essen GmbH

² Leiter Qualitätsstelle HNS, Energietechnik Essen GmbH

³ Leiter Metallographie, Energietechnik Essen GmbH

⁴ Fachabteilungsleiter Kappenringe, Energietechnik Essen GmbH

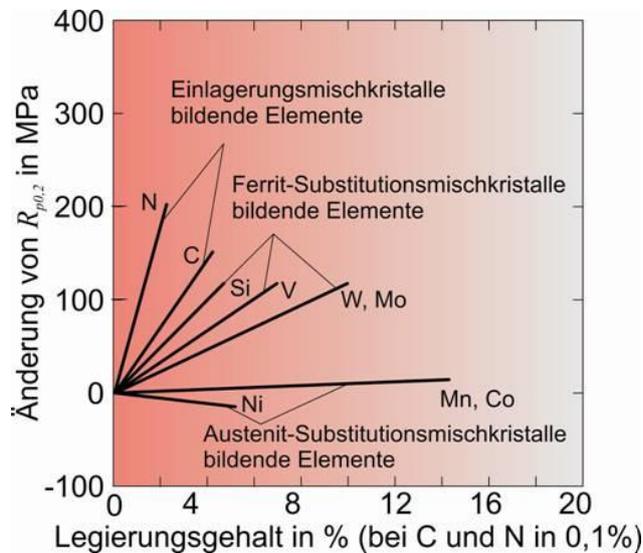


Abb.1: festigkeitssteigernde Wirkung verschiedener Elemente im Vergleich [Aif-07]

Die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit wird auf die Unterstützung einer Nahordnung von Cr-Atomen zurückgeführt. Während Kohlenstoff die Clusterbildung von Cr-Atomen unterstützt, sorgt Stickstoff aufgrund seiner Elektronenkonfiguration für eine gleichmäßigere Verteilung der Cr-Atome im Gitter. Damit wird die Gefahr einer $M_{23}C_6$ -Bildung herabgesetzt. Ein Cluster ist hier als lokale Anhäufung von ca. 100 Atomen zu verstehen.

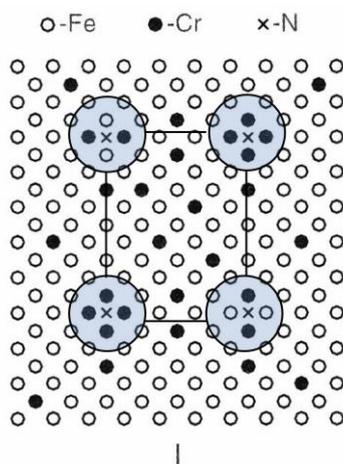


Abb.2: Schematische Darstellung einer Nahordnung. Stickstoff erhöht die Konzentration an freien Elektronen im Austenit. Dadurch entsteht eine ungerichtete Bindung und eine Gleichverteilung der Atome im Kristallgitter [Ber-00]

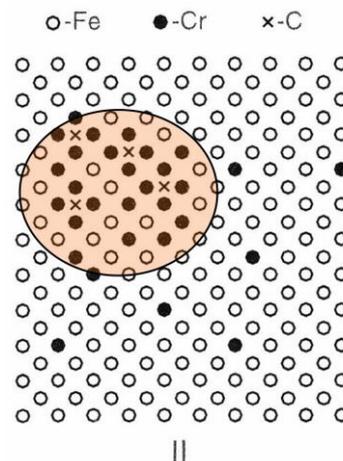


Abb.3: Schematische Darstellung einer Clusterbildung. Kohlenstoff senkt die Konzentration an freien Elektronen im Austenit. Dadurch entsteht eine gerichteten Bindung und eine Ungleichverteilung der Atome im Kristallgitter [Ber-00]

Herstellung von HNS-Stählen mittels Druck-Elektroschlacke-Umschmelzen

Das DESU-Verfahren (Druck-Elektro-Schlacke-Umschmelzen) ist eine etablierte und wettbewerbsfähige Möglichkeit zur Erzeugung von hochstickstoffhaltigen Stählen. Die Energietechnik Essen GmbH betreibt hierzu eine Anlage mit max. 40 bar Betriebsdruck, die Blockgewichte bis ca. 20 t bei 1030 mm Durchmesser darzustellen vermag. Das Funktionsprinzip ist schematisch in Abb.4 dargestellt.

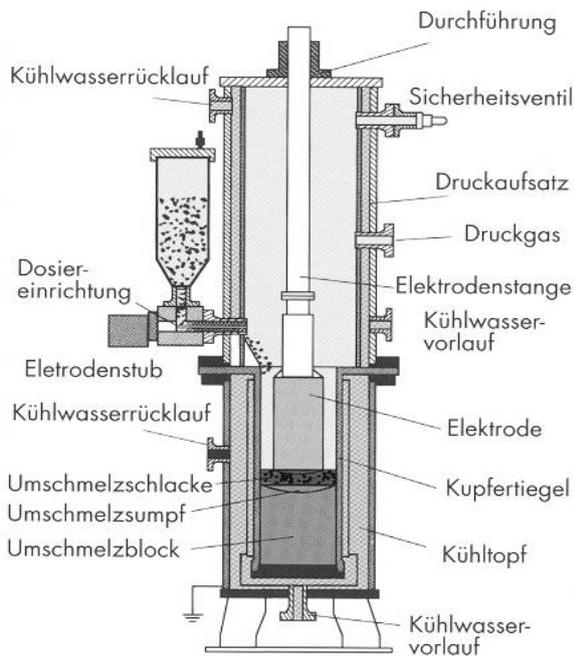


Abb.4: Schematischer Aufbau einer Druck-Elektroschlacke-Umschmelzanlage (DESU)

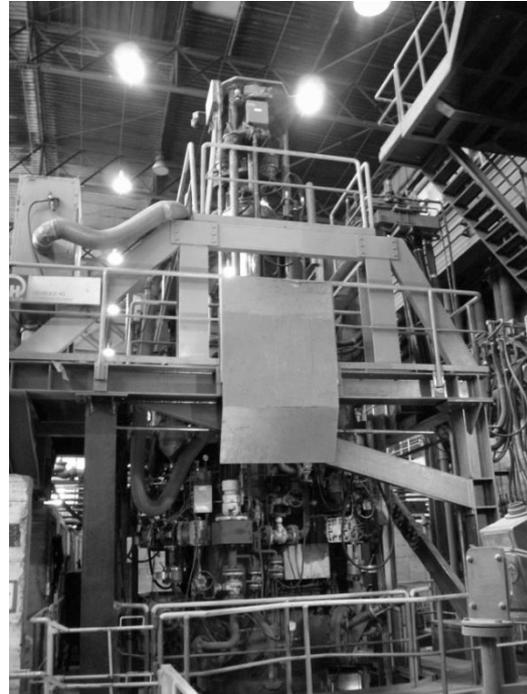


Abb. 5: Ansicht der industriellen DESU-Anlage bei der Energietechnik Essen GmbH für Blockgewichte bis 20 t und $\varnothing 1030$ mm

Es handelt sich vom Prinzip her um eine herkömmliche Umschmelzanlage, die in einem Druckkessel arbeitet. Hierbei wird eine selbstverzehrende Elektrode durch ein Schlackenbad dahingehend widerstandserwärmt, dass die Legierung schmelzflüssig durch das Schlackenbad tropft. Dabei erfolgt zum einen die gewünschte Aufstickung, zum anderen werden etwaige nichtmetallische Einschlüsse an das Schlackenbad abgegeben.

Die physikalischen Grundlagen des Aufstickens werden über das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz beschrieben, demzufolge die Stickstofflöslichkeit eine Funktion von Druck und Temperatur ist:

$$[\%N] = k \cdot \sqrt{p_{N_2}} \quad (\text{Gl.1})$$

Mit p_{N_2} : Stickstoffpartialdruck über der Schmelze in bar, k: Materialkonstante (temperatur- und legierungsabhängig)

In realen Systemen wird die tatsächliche Löslichkeit zusätzlich durch die Legierungszusammensetzung mitbestimmt. Um den Effekt der einzelnen Elemente beschreiben zu können, bedient man sich der thermodynamischen Aktivitäten.

$$[\%N]_{Fe-X} = \frac{[\%N]_{Fe}}{f_N^X} \cdot \sqrt{P_{N2}} \quad (Gl.2)$$

Mit $[\%N]_{Fe-X}$: Stickstofflöslichkeit in Mehrstoffsystemen, $[\%N]_{Fe} = 0,044\%$ (Gleichgewichtskonstante in reinem Fe bei 1600 °C und 1 bar)

Der Aktivitätskoeffizient f wird dabei definiert als

$$\log f_N^X = e_N^X [\%X] \quad (Gl.3)$$

Mit e_N^X Wechselwirkungskoeffizient, $[\%X]$: Konzentration des Elements X in %

Bestimmte Elemente erhöhen dabei die Stickstofflöslichkeit (z.B. Mangan), während andere wiederum die Löslichkeit (z.B. Silizium) senken. Das hat einerseits Einfluss auf die Aufstickung während des Umschmelzens, zum anderen aber auch auf die Ausscheidung etwaiger intermetallischer Phasen im Festen.

Verarbeitung und Formgebung von HNS-Güten

Die Verarbeitung dieser Werkstoffe erfordert ein detailliertes Wissen über plasto-mechanische Vorgänge, denn stickstofflegierte Stähle weisen gegenüber herkömmlichen Güten ein differenziertes Umformverhalten auf. Stickstoff hebt die Warmfestigkeit deutlich an, maßgeblich hierfür sind folgende Effekte [Suz-95, Cot-99]:

- Verzögerung / Erschwerung der dynamischen Rekristallisation
- Zuvor gebildete Nitride und Carbonitride haben eine höhere Lösungstemperatur als reine Carbide. Dadurch wird die Kornvergrößerung verzögert und es tritt ein feineres Korn bei höheren Temperaturen auf.

Desweiteren ist bei der Warmformgebung zu beachten, dass HNS ein Ausscheidungsgebiet für sog. Stickstoffperlit besitzen. Diese intermetallische Phase erinnert lichteoptisch an lamellenartigen Perlit, ist von der Zusammensetzung jedoch Cr_2N . Diese Phase setzt maßgeblich die Duktilität herab, d.h. das Umformfenster wird deutlich enger. Als Größenordnung liegt die untere Formgebungstemperatur bei ca. 950 °C, danach steigt die Rissgefahr signifikant an.

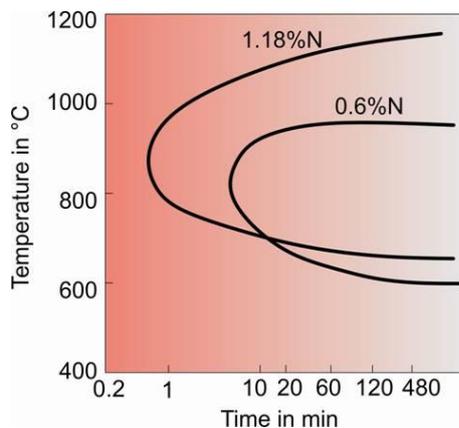


Abb. 6: Schematisches isothermes ZTU-Diagramm zur Ausscheidungskinetik von Cr_2N in austenitischen HNS-Güten [Rash-03]

Für die Praxis bedeutet das ein schnelles Durchschreiten oder Vermeiden des Cr_2N -Ausscheidungsgebiets. Die HNS-Austenite können verhältnismäßig leicht lösungsgeglüht und in Wasser abgeschreckt werden. Die Martensite hingegen sind bei ca. 400 °C abzufangen, um Risse zu vermeiden.

Stickstoff verschiebt die Martensitstarttemperatur zu tieferen Temperaturen, als Richtwert senkt 1 % Stickstoff den Ms-Punkt um 450 °C ab [Pic-88]; untersucht wurden im zitierten Falle 12%-ige Cr-Stähle.

Kaltumformung von stickstofflegierten Austeniten

Die Kaltumformung für die HNS-Austenite erweist sich abgesehen von den benötigten hohen Umformkräften und entsprechend dimensionierten Umformwerkzeugen als unproblematisch. Das Material ist duktil und fließfähig. Aufgrund der sehr guten Fähigkeit zur Kaltverfestigung werden die Kräfte aber sehr schnell recht hoch, was insbesondere beim Kaltfließpressen ein sorgfältiges Werkzeugengineering erfordert. Das Kaltwalzen von Bandmaterial ist derzeit aufgrund der hohen Umformkräfte nur in eingeschränkten Abmessungsbereichen durchgeführt worden. Hauptsächlich wird das Material zu Feindraht gewalzt und kalt an Abmessungen < 1 mm gezogen. Dabei ist ein mehrfaches Rekristallisationsglühen erforderlich, der kaltgezogene Draht weist Zugfestigkeiten von bis zu 2300 MPa auf. Die Abbildung 7 zeigt die Kaltfließkurven für die austenitischen HNS-Werkstoffe P2000 und P900. Ersterer findet u.a. als kaltgezogener Federdraht Anwendung (Feinwerktechnik), letzter wurde auch kalt als Bandmaterial ausgewalzt. Zu berücksichtigen ist allerdings die schlechte bzw. nicht gegebene Schweißbarkeit dieser Werkstoffe. Wie zuvor erwähnt neigen diese Werkstoffe im Temperaturbereich von 500-900 °C zur Ausscheidung von Cr_2N .

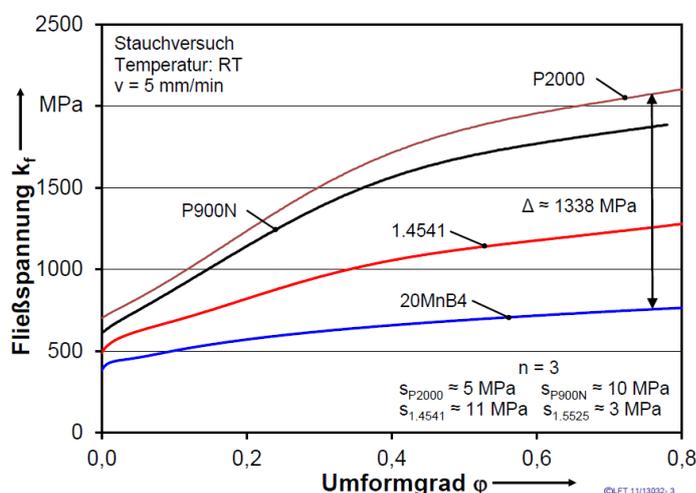


Abb. 7: Fließspannungen von austenitischen HNS-Stählen (P2000; P900N) im Vergleich zu konventionellen Stählen (hier: 20MnB4 und 1.4541). [Kum-11]

Kaltumformung von stickstofflegierten Martensiten

Der martensitische Werkstoff Cronidur 30 (1.4108) wird problemlos als Draht bis 1 mm mit zwischengeschalteten Rekrystallisationsglühungen kaltgezogen.

Dieser Werkstoff bietet eine einzigartige Kombination aus hoher Härte bis 60 HRC bei gleichzeitig hervorragender Korrosionsbeständigkeit. Die Hauptanwendung liegt daher im Bereich der Präzisionswälzlager, aber auch Flachmaterial kommt in einigen Fällen zum Einsatz. Bisher wurden Blechtafeln gewalzt und per Präzisionsschleifen auf Maß gebracht. Beim Kaltwalzen von Bandmaterial konnten die bisherigen Erfahrungen der Drahtfertigung zwar einfließen, allerdings musste Entwicklungsarbeit auf dem Gebiet des Glühens und Beizens geleistet werden.

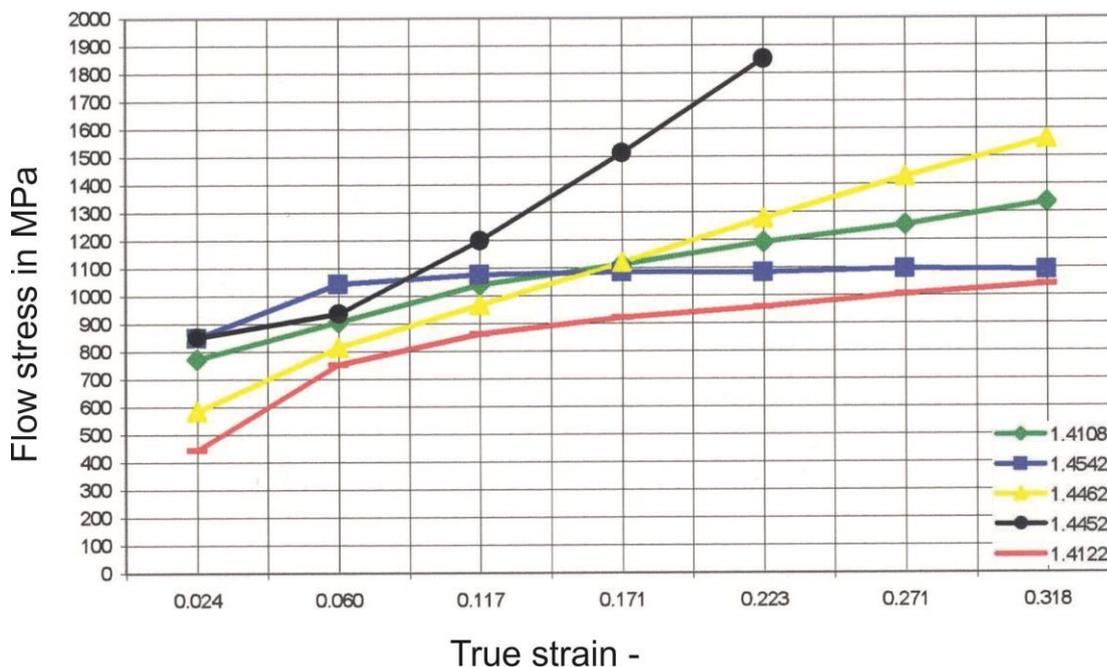


Abb. 8: Kaltfließkurven der HNS-Stähle Cronidur 30 (1.4108) und P2000 (1.4452) im Vergleich zu konventionellen Stählen [Fos-10]

Zur Prozessvalidierung wurden zunächst Fließkurven des weichgeglühten Materials ermittelt. Die Abb. 8 zeigt gemessene Fließspannungen im Vergleich zu anderen konventionellen Stählen sowie des stickstofflegierten HNS-Austenits 1.4452 (X13CrMnMoN 18-14-3). Die zuvor getätigte Simulation mit JMatPro© zeigt gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Kurvenverlauf, sodass für weitere Untersuchungen die errechneten Daten für eine erste Abschätzung herangezogen werden können (siehe Abb. 9).

Flow-Stress

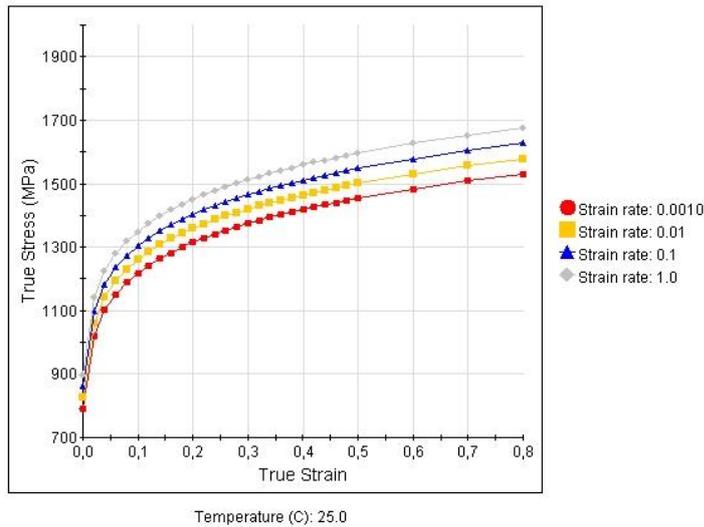


Abb. 9: errechnete Fließkurve 1.4108 mit JMatPro©

Als Ausgangsmaterial wurde Warmmittelband von 240 mm x 4,7 mm eingesetzt, siehe Abb. 10. Im Anschluss erfolgte das Entzundern bzw. Beizen mittels einer salzsauren H_2O_2 -Lösung. Bei HNS Stählen muss allerdings das Beizmedium sorgfältig auf den Stahl abgestimmt sein, da sich das Beizverhalten von herkömmlichen Cr-Ni-Stählen unterscheidet. Im Bild sichtbar sind kleine Kantenrisse, die vor der späteren Kaltwalzung entfernt werden müssen.



Abb. 10: aufgehaspeltes Warmmittelband vor dem Kaltwalzen. Ringgewicht ca. 2,6 t.



Abb. 11: leichte Kantenrisse am Warmband. Werkstoff Cronidur 30 (1.4108)

Das gebeizte Band wurde daher im Anschluss besäumt und kalt ausgewalzt. Der Anstichquerschnitt lag bei 4,7 mm, die Walzendmaße bei 2,0 und 1,1 mm. Ein zwischengeschaltetes Rekristallisationsglühen erfolgte notwendigerweise. Abb. 12a und b zeigen den schematischen Prozessablauf bzw. das Reversiergerüst.

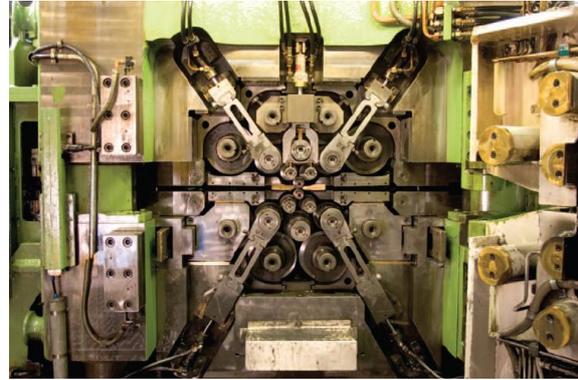
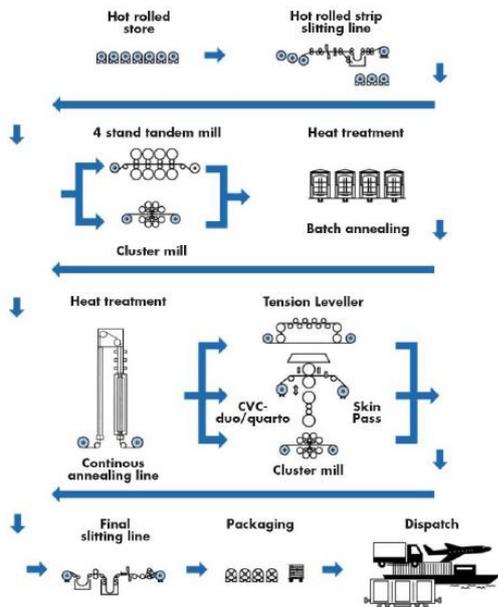


Abb. 12a und b: schematischer Prozessablauf beim Kaltwalzen von HNS-Stählen bzw. das 20-Rollen-Reversiergerüst, Bauart Sundwig [The-13]

Das Kaltwalzen auf einem Sundwig 20-Rollen-Reversiergerüst verlief unproblematisch, aufgrund des recht schmalen Bandes erwies sich die Führung als etwas schwieriger. Die auftretenden Walzkräfte waren gut beherrschbar, es traten keine Kantenrisse auf. Ein Besäumen wurde dennoch durchgeführt.

Das folgende Diagramm in Abb. 13 gibt die Ergebnisse der Flachzugproben von Vor- und Fertigmaterail im Vergleich wieder. Durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung kann der Werkstoff Cronidur 30 (1.4108) bis etwa 60 HRC an Härte erreichen. Auf eine Darstellung im u.a. Diagramm wurde verzichtet, da hier nur die Walzzustände miteinander verglichen werden.

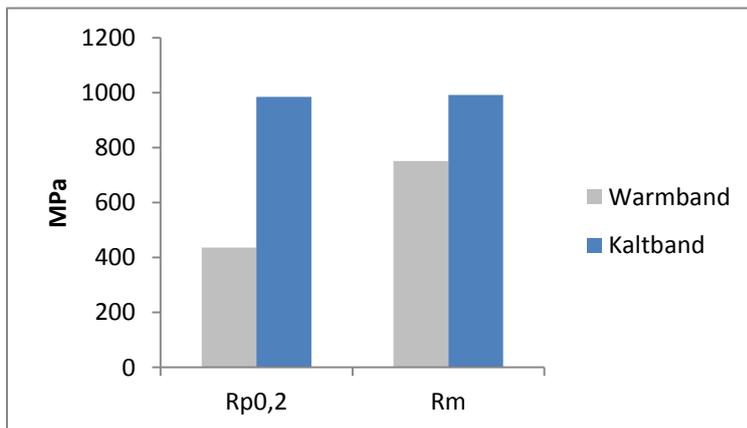


Abb.13: Vergleich der Festigkeiten zwischen weichgeglühtem Warmband (4,7 mm) und Kaltband, Endmaß 2,0 mm.

Das Gefüge im warmgewalzten Zustand ist dabei wie in Abb. 14a ersichtlich sehr homogen ausgeprägt, die Walztextur ist erkennbar. Das Weichglühgefüge ist unauffällig und entspricht einem werkstofftypischen Erscheinungsbild, die Carbide und Carbonitride sind sehr feindispers in der Matrix verteilt. Somit ist dieser Gefügezustand für eine spätere Wärmebehandlung als ideal zu bewerten.

Das Gefüge des kaltgewalzten Materials (Enddicke 1,1 mm) erscheint nahezu homogen ausgeprägt, siehe Abb. 14c.

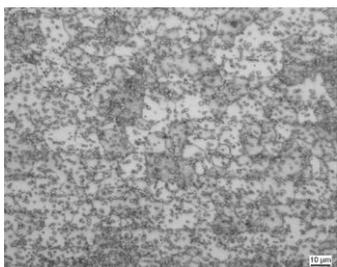


Abb.14a: Weichglühgefüge
Warmmittelband ; M 100:1

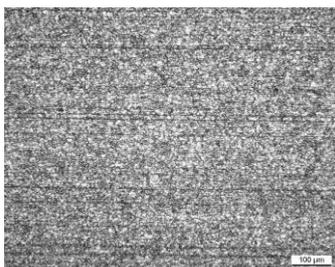


Abb. 14b: Walzgefüge
Warmmittelband ; M 100:1

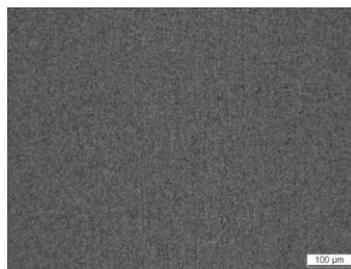


Abb. 14c: Walzgefüge Kaltband ; M
100:1

Fazit

Hochstickstoffhaltige Werkstoffe, wie z.B. X30CrMoN 15-1 weisen einen relativ hohen Umformwiderstand auf. Durch fundierte Werkstoffkenntnisse sowie eine optimale Prozessführung wurde dieser Werkstoff erfolgreich kalt ausgewalzt, die dünnste erreichbare Banddicke liegt derzeit bei 1,1 mm. Insbesondere das Beizen des Vormaterials muss sorgfältig auf den jeweiligen Werkstoff abgestimmt sein. Das Kaltband kann ohne weitere Einschränkung vergütet werden.

Danksagung

Wir bedanken uns beim Kaltwalzwerk der Firma Theis GmbH für die gute Unterstützung und die zur Verfügung gestellten Bilder. Persönlichen Dank auch an Herrn Dimor Robbenmenke vom Kaltwalzwerk Theis GmbH.

Literatur-/Bildnachweis

- Kum-11 Abschlussbericht Hochleistungsbauteile durch Kaltmassivumformung hochfester, druckaufgestickter Stähle („KUMDRUS“), Förderkennzeichen: 02PU2080 ff, 01.03.2008 bis 28.02.2011
- Cot-99 Cotton, J.A., Knutsen, R.D., Lang, C.I.; The influence of Nb and V on the microstructure and mechanical properties of a high nitrogen stainless steel, High Nitrogen Steels 1998 Conference proceedings, TransTechPublications Ltd, Switzerland, 1998, S. 271 ff
- Suz-95 Suzuki, K.; Miyagawa, S.; Saito, Y.; Shiotani, K.; Effect of microalloyed nitride forming elements on precipitation of carbonitride and high temperature ductility of continuously cast slow carbon Nb containing steel slab, ISIJ International, Vol 35 (1995), Nr. 1, pp 34-41
- Rash-03 Rashev, T., Andreev, C., Manchev, M., Nenova, L. (2003). Creation and development of new high nitrogen steels in the Institute of Metal Science at Bulgarian Academy of Science, High Nitrogen Steels 2003 Conference proceedings, Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003, pp.241-257
- Dai-98 Dailly, R.; Hendry, A.: The Effect of Nitrogen on the mechanical behavior of cold-worked austenitic stainless steel rod, S.427-435, High Nitrogen Steels 1998 Conference proceedings, TransTechPublications Ltd, Switzerland, 1998
- Rit-10 Warmumformverhalten druckaufgestickter Stähle, Stahl und Eisen (130), Heft 7, 2010, StahlEisen Verlag, Düsseldorf, S54 ff
- AIF-07 N.N.; AIF-Abschlußbericht „ Untersuchungen zur wirtschaftlichen Warmumformung neuer hoch stickstofflegierter nichtrostender Stähle in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt, des Oberflächenzustandes und der Ofenatmosphäre“, AiF-Vorhaben Nr. 13888N/II, 01.09.2003 bis 31.08.2007
- Ber-00 Berns, H.; Stickstoffmartensit, Grundlage und Anwendung, HTM Härterei-Technische Mitteilungen, Ausgabe 1/2000, Bd. 55, Hansa Verlag, S. 10
- Fos-10 N.N.; Entwicklung von Verfahren zum Stanznieten nichtrostender hochlegierter Stähle mit nichtrostenden Nieten, Projekt 401, FOSTA, Verlag und Vertriebsgesellschaft mbH, Düsseldorf, 2010
- The-13 Mit freundlicher Genehmigung der Theis GmbH, internes Firmenarchiv.
- Pic-88 Pickering, F.B.; Some beneficial effects of nitrogen in steel, High Nitrogen Steels 1988 Conference proceedings, The Institute of Metals, London, Brookfield, 1989, pp.10-31